

УДК 544.65

*Д.О. Махота, В.С. Проценко, Т.Є. Бутиріна, Ф.Й. Данилов***СПЛАВ МІДЬ–НІКЕЛЬ ЯК ПОТЕНЦІЙНИЙ ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗАТОР ДЛЯ РЕАКЦІЙ ВИДІЛЕННЯ КИСНЮ І ОКИСЛЕННЯ КАРБАМІДУ: ВПЛИВ АНОДНОГО ОБРОБЛЕННЯ В НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ ЕВТЕКТИЧНИХ РОЗЧИННИКАХ****Український державний університет науки і технологій, м. Дніпро, Україна**

Проведено експериментальне дослідження, спрямоване на встановлення впливу анодного оброблення сплаву мідь–нікель (~55 мас.% Cu) в низькотемпературних евтектичних розчинниках (DES) на електрокаталітичну поведінку у реакції виділення кисню та електрохімічного окислення карбаміду у водному лужному середовищі 1 M NaOH. Як DES були обрані евтектичні суміші холін хлориду з етиленгліколем і карбамідом (ethaline і reline, відповідно). Анодне оброблення проводили в потенціостатичному режимі протягом 2,5 годин при потенціалах 0,3; 0,5; 0,7; 1,0; 1,35 і 1,7 В відносно срібного електрода порівняння. Методом лінійної вольтамперометрії показано, що анодне оброблення сплаву мідь–нікель в ethaline і reline за будь-якого з використаних значень електродних потенціалів призводить до збільшення поляризації реакції виділення кисню. Що стосується реакції окислення карбаміду, то за певних значень анодного потенціалу оброблення спостерігається зростання густини струму, тобто зростання електрокаталітичної активності. Специфічний характер впливу оброблення поверхні сплаву Cu–Ni в різних DES та немонотонний характер впливу потенціалу анодного оброблення на електрокаталітичну активність як в реакції виділення кисню, так і електрохімічного окислення карбаміду у лужному середовищі пояснено змінами у морфології поверхні, що приводить до відповідних змін у природі, концентрації і активності каталітичних центрів, які беруть участь у досліджуваних реакціях. Отримані у роботі результати можуть бути використані для розробки процесів електролітичного синтезу «зеленого» водню шляхом електролізу води, в яких реакція виділення кисню замінена на реакцію окислення карбаміду.

Ключові слова: сплав мідь–нікель, низькотемпературний евтектичний розчинник, анодне оброблення, електрокаталіз, реакція виділення кисню, реакція окислення карбаміду.

DOI: 10.32434/0321-4095-2025-158-1-55-64**Вступ**

Створення нових дешевих, доступних і високоактивних електрокаталізаторів для синтезу «зеленого» водню на сьогодні є ключовою проблемою сучасної науки [1]. Серед низки проблем, які слід розв'язати в цьому контексті, є несприятлива енергетика електрохімічного процесу

анодного виділення кисню, що є протікає в електролізері спільно з катодною реакцією виділення водню і стандартний рівноважний потенціал якої дорівнює 1,23 В, що є достатньо великою величиною. Потенційно цю проблему можна вирішити, замінивши реакцію виділення кисню на іншу з меншим рівноважним електродним по-

© Д.О. Махота, В.С. Проценко, Т.Є. Бутиріна, Ф.Й. Данилов, 2025



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Copper–nickel alloy as a potential electrocatalyst for oxygen evolution and urea oxidation reactions: effect of anodic treatment in deep eutectic solvents

тенціалом. Серед численних альтернатив, однією з найперспективніших розглядається реакція окислення карбаміду [2–5]. Карбамід є відносно дешевим, доступним і малошкідливим регентом, що у величезних кількостях виникає як продукт метаболізму людей і тварин. Окрім того, взаємодія кінцевого продукту окислення карбаміду, вуглекислого газу, з лужним розчином у ході електролізу, практично елімінує потенційний карбоновий слід [5]. Втім, значна електродна поляризація цієї реакції є перешкодою, незважаючи на сприятливі термодинамічні характеристики [3]. Тому пошук шляхів підвищення активності електрокаталізаторів для реакції окислення карбаміду є важливою і актуальною задачею.

Раніше нами було показано [6], що електрокаталітична активність нікелевих електрокаталізаторів може бути суттєво підвищена шляхом їх анодного оброблення в низькотемпературних евтектичних розчинниках (deep eutectic solvents, DES), які наразі розглядаються як надзвичайно перспективний новий тип іонних рідин для розвитку водневої енергетики [7]. Втім, фізико-хімічні і експлуатаційні характеристики нікелевих електрокаталізаторів у urea oxidation reaction можуть бути суттєво покращені шляхом легування нікелю іншими металами, зокрема міддю [3]. Раніше було встановлено, що використання анодного оброблення сплаву мідь-нікель в DES дозволяє підвищити електрокаталітичну активність стосовно реакції виділення водню [8]. У світлі вищевикладеного предметом даного дослідження було встановлення характеру впливу анодного оброблення сплаву мідь-нікель в двох найпоширеніших DES, ethaline та reline (евтектичні суміші холін хлориду з етиленгліколем і сечовиною, відповідно) на електрокаталітичну активність в електрохімічній реакції окислення карбаміду у водному лужному розчині, сполучений з катодним виділенням водню. Паралельно вивчався вплив оброблення в DES на реакцію електровиділення кисню у лужному розчині. Отримані результати стосовно електрокаталітичного відклику сплаву Cu–Ni порівнювались з електрокаталітичною поведінкою «чистого» нікелю [6].

Методика експерименту

Склад евтектичних розчинників, використаних для дослідження, надані у табл. 1. Для їх приготування використовували холін хлорид (99%, Acros Organics), карбамід (99.9%, Nile Chemicals) і етиленгліколь (>99%, Aldrich) без додаткового очищення. Приготування DES полягало у змішуванні розрахункових кількостей холін хлориду з етиленгліколем або холін хлориду з сечовиною у

молярному співвідношенні 1:2 у випадку ethaline та reline, відповідно, та їх тривалому (кілька годин) перемішуванні магнітною мішалкою при температурі приблизно 70°C. Унаслідок гігроскопічності отримані DES містили певну кількість залишкової води, вміст якої не перевищував 1–1.5 мас.% (визначено за методом Фішера).

Зразки прямокутної форми були виготовлені з фольги металургійного сплаву Cu–Ni з товщиною 1 мм. Вихідний сплав містив 54.85 ± 0.08 мас.% Cu і 44.40 ± 0.60 мас.% Ni, інші компоненти – Al, Si, Mn, Fe у кількості не більше 0.2 мас.%. Поверхня зразків перед електрохімічними дослідженнями знежирювалася шляхом механічної обробки водною суспензією MgO та наступного тралення у розчині соляної кислоти протягом 10–20 секунд і ретельного тривалого промивання потоком дистильованої води та висушування у потоці холодного повітря.

Електрохімічні експерименти проводили за допомогою потенціостату Potentiostat/Galvanostat/ZRAReference 3000 (Gamry, США) з використанням триелектродної скляної комірки, що була термостатована при температурі $25 \pm 0.01^\circ\text{C}$. При проведенні анодного травлення сплавів в DES допоміжним електродом був графітовий стрижень, а квазі-електродом порівняння – срібний дріт, занурений у досліджуване неводне середовище. Анодне оброблення зразків сплаву мідь-нікель, підготовлених за описаною вище методикою, проводили в обраному DES (ethaline або reline) протягом 2,5 годин в потенціостатичному режимі при потенціалах 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0; 1,35 і 1,7 В відносно срібного електрода.

При вивченні електрокаталітичних властивостей у водних деаерованих розчинах 1 М NaOH і 1 М NaOH+0,33 М CO(NH₂)₂ допоміжним електродом слугувала платинова пластинка, а електродом порівняння – насичений хлорсрібний (при обчисленні поляризації реакції виділення кисню потенціали були перераховані у шкалу стандартного водневого електрода). Методика електрохімічних досліджень не відрізнялася від описаної і використаної раніше у попередніх дослідженнях [6–8].

Таблиця 1
Хімічний склад використаних DES

Умовна назва DES	Хімічний склад
ethaline	холін хлорид+етиленгліколь (1:2, мол.)
reline	холін хлорид+сечовина (1:2, мол.)

Результати та обговорення

Зазначимо, що особливості анодної поведінки досліджуваного сплаву мідь(≈55%)–нікель в евтектичних розчинниках ethaline і reline були детально описані у попередніх дослідженнях [8,9]. Основні отримані результати можна сформулювати наступним чином:

1. Анодне розчинення сплаву в обох низькотемпературних евтектичних розчинниках супроводжується так званою сольовою пасивацією у результаті накопичення в приелектродному шарі малорозчинних продуктів (солей) розчинення обох складових сплаву (міді і нікелю) [10,11]. Формування оксидних пасиваційних шарів не спостерігається.

2. На вольтамперограмах анодного розчинення сплаву ethaline і reline (рис. 1) зафіксовано утворення декількох хвиль струму, що відповідають стадійному анодному розчиненню міді і нікелю¹. Цікаво, що при анодному травленні сплаву мідь–нікель у водних розчинах зазвичай не відбувається сегрегації окремих хвиль струму розчинення міді і нікелю [12,13].

3. На відміну від традиційних водних розчинів, у середовищі DES мідь є більш електроне-

гативним металом, ніж нікель [14,15].

4. За інших однакових умов, анодне розчинення сплаву мідь–нікель в ethaline проходить за густини струму, що суттєво перевищують густини струму в reline, що пояснюється, насамперед, меншою в'язкістю розчинника ethaline.

5. Важливо, що анодне оброблення поверхні сплаву мідь–нікель у евтектичних розчинниках reline і ethaline не приводить до зміни хімічного складу поверхні за будь-якого значення електродного потенціалу [8,9], тобто до селективного витравлювання певного з компонентів, що, як правило, спостерігається у водних електролітах. Втім, анодна потенціостатична модифікація поверхні сплаву Cu–Ni в DES має наслідком суттєву зміну морфологічних особливостей структури поверхні, конкретний вигляд якої суттєво залежить як від природи обраного DES, так і від застосованого потенціалу анодного оброблення. У результаті за певних значень обраного потенціалу анодного оброблення в розчиннику ethaline відбувається зниження коефіцієнтів шорсткості, тобто має місце електрополірування поверхні, тоді як оброблення в reline приводить до зростання коефіцієнтів шорсткості і формування специфічних типів розвиненої морфології поверхні.

6. Унаслідок змінення стану поверхні (утворення особливих морфологічних типів кристалітів та збільшення істинної площі) спостерігаються зміни у електрокаталітичній поведінці у реакції виділення водню у водному лужному розчині. Зокрема, виявлено, що в окремих випадках густина струму обміну виділення водню може збільшуватися на кілька порядків (порівняно з вихідною не обробленою поверхнею), що свідчить про суттєве зростання електрокаталітичної активності.

В контексті цих результатів були отримані поляризаційні криві, що характеризують електрохімічну поведінку сплаву Cu–Ni в ethaline (рис. 2) і reline (рис. 3) в широкому інтервалі потенціалів. Оскільки вплив анодного оброблення в DES на кінетику і механізм катодного виділення водню був детально охарактеризований раніше [8,9], далі будуть охарактеризовані тільки анодні ділянки отриманих кривих. Очевидно, що експоненційні ділянки зростання анодного струму на зареєстрованих вольтамперограмах при потенціалах ~0,8–1,2 В відповідають реакції анодного виділення кисню:

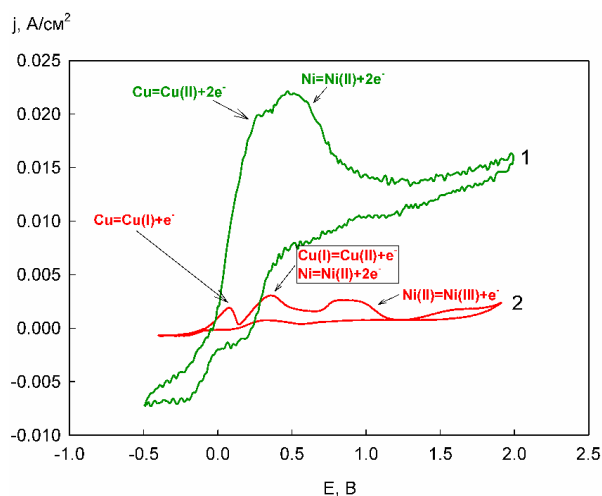
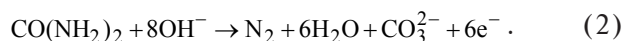


Рис. 1. Циклічні вольтамперограми, що характеризують електрохімічну поведінку сплаву мідь–нікель в ethaline (1) і reline (2). На рисунку наведені відповідні сьомі скани після включення безперервного послідовного циклічного сканування потенціалу за програмою (прямий хід – від –0,5 В до 2 В, зворотний хід – від 2 В до –0,5 В), коли досягається усталений відклик на вольтамперограмах [8,9]

¹ Атрибуція окремих хвиль струму на вольтамперограмах до тих чи інших електрохімічних процесів, що наведена на рисунку 1, була детально описана у роботах [8,9]. Формування окремої хвилі струму утворення інтермедіатів Cu(I) та утворення Ni(III) у розчині на основі reline, що не фіксуються у випадку ethaline, пов'язані з відмінностями у фізико-хімічних властивостях і закономірностях комплексоутворення у цих двох розчинниках.



Реакція (2) електрохімічного окислення карбаміду у розчинах NaOH, що містили 0,33 М $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, відповідає хвилі струму при потенціалах $\sim 0,4\text{--}0,7$ В [6].



Зазначимо, що реєстрація вольт-амперних кривих проводилася, починаючи з катодної ділянки, що відповідає виділенню водню. Далі електродний потенціал розгортали в анодний бік. Як і у випадку нікелевого електрода [6], на отриманих j -Е кривих наявні характерні флуктуації струму. Ці флуктуації викликані тим, що досліджувані електродні процеси (насамперед, виділення водню і кисню) супроводжуються інтенсивним газовиділенням в приелектродному шарі, що локально порушують рівномірний розподіл струму по поверхні електрода і частково блокують її. Оскільки реєстрація струму відбувається не за аналоговим принципом, а за цифровим і лише у певні фіксовані і дуже короткі моменти часу в ході сканування потенціалу, то отримані криві відбивають локальні відхилення струму від «середньо-

го» за рахунок газовиділення на електроді. Алгоритмічне усереднення («згладжування») отриманих кривих у даній роботі, як і у попередній публікації [6], не проводилося через вельми складну геометричну форму поляризаційних кривих.

З отриманих даних видно, що анодне оброблення сплаву мідь–нікель в низькотемпературних евтектичних розчинниках помітно впливає на розташування хвиль струму реакцій (1) і (2), тобто на електрокаталітичну поведінку поверхні, залежно від природи обраного DES і величини потенціалу анодного травлення. Для зручності порівняння отримані результати стосовно впливу анодного травлення Cu–Ni в DES за різних потенціалів на електрокаталітичну поведінку в реакції (1) і (2) систематизовані у табл. 2 і 3, відповідно. Там же для порівняння наведені дані для «чистого» нікелю, запозичені із роботи [6]. Як кількісний критерій електрокаталітичної активності для реакції анодного виділення кисню прийнято величину поляризації за густини струму $0,1 \text{ А/см}^2$ ($\eta_{0,1}$)². Для реакції окислення карбаміду кількісним критерієм каталітичної активності слугувала густина струму, що відповідає потенціалу $0,6$ В на вольтамперограмі, зареєстрованій у розчині $1 \text{ М NaOH} + 0,33 \text{ М CO}(\text{NH}_2)_2$.

Таблиця 2

Вплив анодного оброблення в DES на поляризацію реакції виділення кисню на поверхні Ni і сплаву Cu–Ni в розчині 1 М NaOH при густині струму $0,1 \text{ А/см}^2$ ($\eta_{0,1}$)

DES, використаний для анодного оброблення поверхні	Величина електродного потенціалу анодного потенціостатичного оброблення в DES, В	Поляризація реакції виділення кисню в розчині 1 М NaOH при густині струму $0,1 \text{ А/см}^2$, $\eta_{0,1}$, В	
		Nu	сплав Cu–Ni
без анодного оброблення	–	0,66	0,57
ethaline	0,1	0,78	0,66
	0,3	0,68	0,66
	0,5	0,66	0,64
	0,7	0,53	0,70
	1,0	0,49	0,68
	1,35	0,51	0,64
	1,7	0,65	0,63
reline	0,1	0,40	0,64
	0,3	0,49	0,68
	0,5	0,49	0,62
	0,7	0,43	0,65
	1,0	0,44	0,58
	1,35	0,40	0,69
	1,7	0,44	0,63

² Анодна поляризація розраховувалася як різниця експериментально визначеного з відповідної поляризаційної кривої значення потенціалу (перерахованого шкалу стандартного водневого електрода) та рівноважного потенціалу реакції виділення кисню, розрахованого за рівнянням Нернста, де величина рН 1 М розчину NaOH при температурі 25°C приймалася рівною $13,85$ згідно з даними [16].

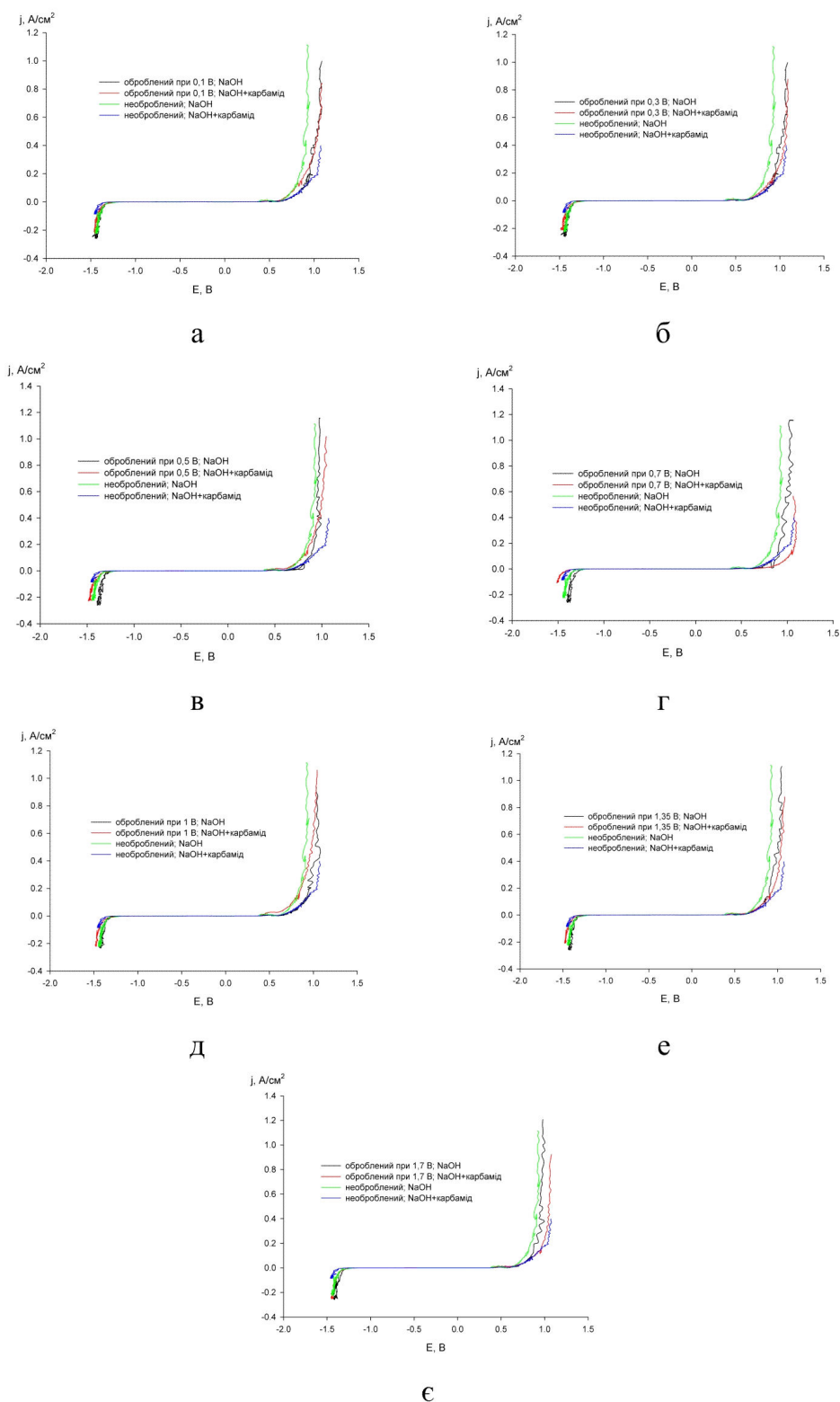


Рис. 2. Вольтамперограми сплаву Cu–Ni, обробленого шляхом анодної поляризації в розчиннику ethaline та без оброблення, зареєстровані у розчинах 1 М NaOH (умовно позначений як «NaOH») та 1 М NaOH+0,33 М CO(NH₂)₂ (умовно позначений як «NaOH+карбамід») при швидкості розгортки потенціалу 50 мВ/с і температурі 298 К. Потенціали анодного оброблення в ethaline вказані безпосередньо на рисунку. Для зручності порівняння на всіх елементах рисунка наведені відповідні криві для необробленої поверхні

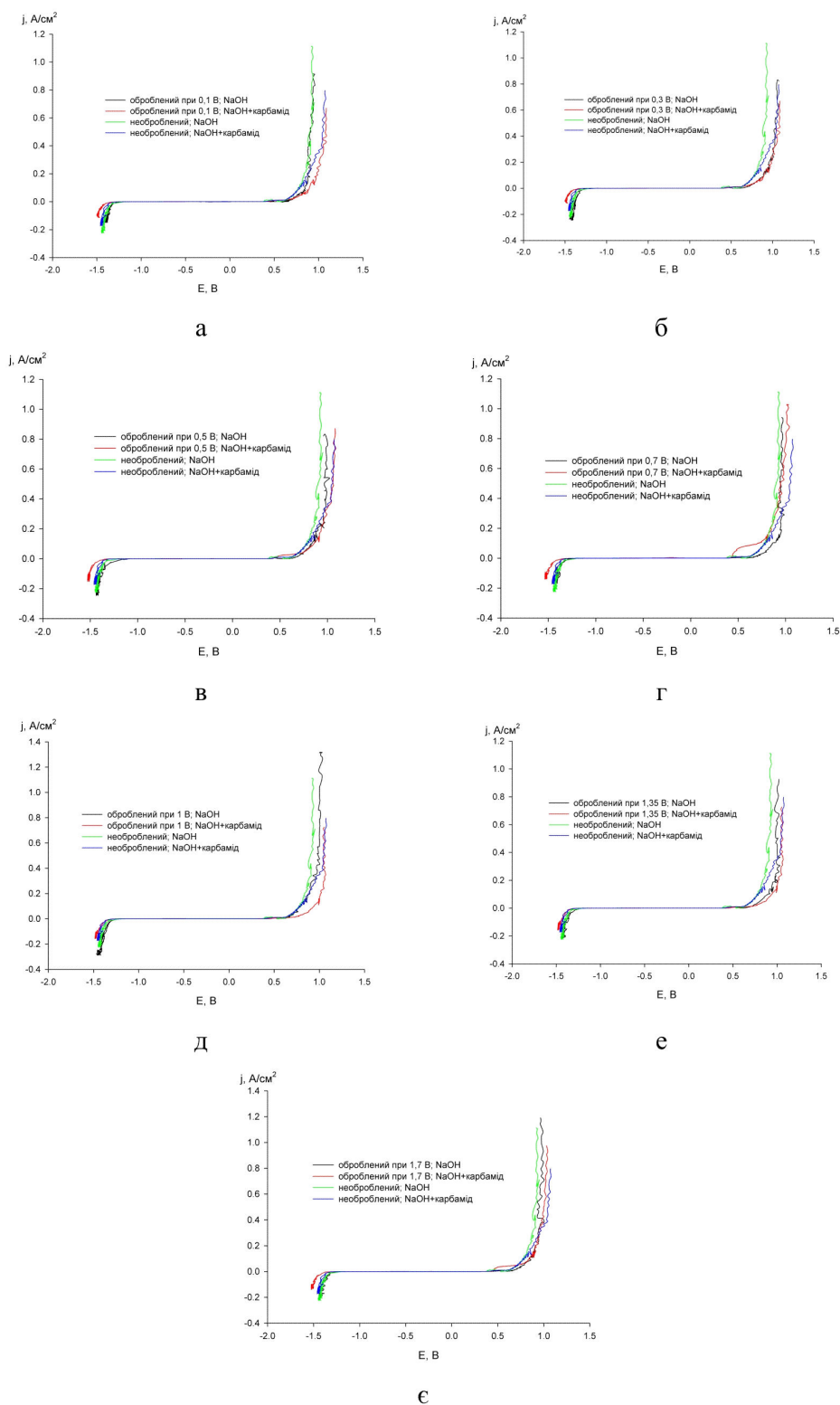


Рис. 3. Вольтамперограми сплаву Cu–Ni, обробленого шляхом анодної поляризації в розчиннику reline та без оброблення, зареєстровані у розчинах 1 М NaOH (умовно позначений як «NaOH») та 1 М NaOH+0,33 М CO(NH₂)₂ (умовно позначений як «NaOH+карбамід») при швидкості розгортки потенціалу 50 мВ/с і температурі 298 К. Потенціали анодного оброблення в reline вказані безпосередньо на рисунку. Для зручності порівняння на всіх елементах рисунка наведені відповідні криві для необробленої поверхні

З даних табл. 2 випливає, що реакція електровиділення кисню у розчині 1 М NaOH на сплаві Cu–Ni відбувається з меншою поляризацією, ніж на «чистому» нікелю, якщо розглядати випадки, коли ці металеві поверхні не піддавалися анодному травленню в DES. Такий результат збігається з літературними даними [17], відповідно до яких легування нікелю міддю приводить до модифікації структурних і електронних властивостей сплаву таким чином, що це сприяє зростанню поверхневої концентрації кисневих дефектів, утворенню більшої кількості активних центрів і відповідному зростанню електрокаталітичної активності при виділенні кисню. Однак, анодне оброблення сплаву мідь–нікель в ethaline і reline за будь-якого з використаних значень електродних потенціалів призводить до зростання поляризації реакції виділення кисню, тоді як для «чистого» нікелю за деяких умов вдається досягти зниження величини поляризації. Можна припускати, що гальмівний ефект додавання міді до нікелю на анодно оброблених в DES електродах пов'язаний із утворенням на поверхні сполук міді у проміжних ступенях окислення, що знижують поверхневу концентрацію нікельовмісних активних центрів та/або їх каталітичну активність. Таким чином, анодне травлення сплаву мідь–нікель в DES гальмує анодний процес виділення O_2 в лужному середовищі.

Стосовно анодної реакції окислення карбаміду слід зазначити, що, як випливає з даних, наведених у табл. 3, як поверхня «чистого» нікелю, так і сплаву мідь–нікель без анодного оброблення в DES проявляє відносно невисоку електрокаталітичну активність з близькими за абсолютними значеннями густини струму. Втім, після анодного оброблення в ethaline або reline за деяких величин потенціалу потенціостатичного оброблення спостерігається суттєве зростання струмів окислення карбаміду, тобто збільшення електрокаталітичної активності. При цьому варто наголосити на кількох особливостях. По-перше, при анодному обробленні сплаву Cu–Ni в DES не відбувається монотонної зміни каталітичної активності при зростанні потенціалу анодного травлення (так само, як і для «чистого» нікелю). Зокрема, помітно підвищені значення густини струму окислення карбаміду зафіксовані на поверхні Cu–Ni, анодно обробленій при 1 В в ethaline та 0,5 В; 0,7 В і 1,7 В у reline. Такий немонотонний характер залежностей, з урахуванням встановленої раніше відсутності впливу анодного травлення в DES на хімічний склад поверхні сплаву мідь–нікель [9], може бути пояснений структурно-морфологічними чинниками, оскільки при зміні потенціалу анодного травлення суттєво змінюються паттерни морфології поверхні [8,9]. Хоча чітку кореляцію між електрокаталі-

Таблиця 3

Вплив анодного оброблення в DES на величину густини струму електроокислення карбаміду на поверхні Ni і сплаву Cu–Ni в розчині 1 М NaOH+0,33 М $CO(NH_2)_2$ при потенціалі 0,6 В

DES, використаний для анодного оброблення поверхні	Величина електродного потенціалу анодного потенціостатичного оброблення в DES, В	Густина струму електроокислення карбаміду в розчині 1 М NaOH+0,33 М $CO(NH_2)_2$ при потенціалі 0,6 В, А/см ²	
		Nu	сплав Cu–Ni
без анодного оброблення	–	0,012	0,011
ethaline	0,1	0,011	0,011
	0,3	0,011	0,007
	0,5	0,009	0,015
	0,7	0,020	0,005
	1,0	0,050	0,029
	1,35	0,064	0,010
	1,7	0,131	0,012
reline	0,1	0,036	0,013
	0,3	0,053	0,013
	0,5	0,061	0,027
	0,7	0,061	0,084
	1,0	0,085	0,008
	1,35	0,081	0,008
	1,7	0,067	0,042

тичною активністю у реакції окислення карбаміду і морфологією поверхні прослідкувати важко, все ж можна стверджувати, що зростанню струму анодного окислення $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ сприяє підвищення дефектності поверхні (утворення мікропор, мікротріщин та рельєфних мікросмуг – див. мікрофотографії СЕМ, наведені в опублікованих раніше роботах [8,9]). Слід вказати, що не спостерігається чіткої кореляції між електрокаталітичною активністю зразків нікелю і сплаву нікель–мідь, оброблений в одному і тому ж евтектичному розчиннику за одного і того ж значення потенціалу. Наприклад, при використанні *geline* найвища густина струму окислення карбаміду при потенціалі 0,6 В для нікелю реєструється при потенціалах анодного оброблення 1 В і 1,35 В (85 mA/cm^2 і 81 mA/cm^2), тоді як для на сплав мідь–нікель, потенціостатично травленому при цих же потенціалах, спостерігається густина струму окислення карбаміду 8 mA/cm^2 , що навіть менші, ніж для необробленої поверхні (табл. 3). Навпаки, найвища електрокаталітична активність характерна для поверхні сплаву Cu-Ni , обробленої в *geline* при 0,7 В (84 mA/cm^2), у той же час на нікелевій поверхні, анодно обробленій за тих же умов, спостерігається лише помірна електрокаталітична активність (61 mA/cm^2).

Варто також зазначити, що якісний порівняльний аналіз взаємного розташування вольтамперограм, отриманих на одному і тому ж електрокаталізаторі, показує, що додавання карбаміду до розчину 1 М NaOH приводить до помітного зростання поляризації виділення кисню (так само, як і водню), оскільки відповідні експоненційні ділянки зсуваються у бік більш позитивних потенціалів (у випадку виділення водню – у бік більш негативних потенціалів). Напевне, адсорбовані молекули карбаміду, чи продуктів їх хімічної або електрохімічної деструкції виступають як своєрідні каталітичні отрути, що гальмують протікання досліджуваних електрохімічних процесів. Однак, кількісне визначення величин поляризацій ($\eta_{0,1}$) на підставі отриманих вольтамперограм не проводилося унаслідок можливих ускладнень, пов'язаних з можливістю одночасного проходження на електроді як реакції виділення кисню, так електроокислення карбаміду, розділити які експериментально не просто.

Висновки

Вперше здійснене дослідження впливу анодного потенціостатичного оброблення поверхні сплаву мідь–нікель (~55 мас.% Cu) в низькотемпературних евтектичних розчинниках *ethaline* і *reline* на електрокаталітичну поведінку стосовно

реакції виділення кисню і окислення карбаміду у водному лужному розчині 1 М NaOH .

Показано, що анодне оброблення сплаву мідь–нікель в *ethaline* і *reline* за будь-якого з використаних значень електродних потенціалів призводить до збільшення поляризації реакції виділення кисню, тоді як для нікелю за певних значень потенціалу оброблення спостерігається зниження поляризації. Висловлено припущення, що гальмування реакції виділення кисню може бути обумовлене утворенням на поверхні продуктів анодного розчинення міді, що може знижувати поверхневу концентрацію і активність каталітичних нікельвмісних центрів.

Встановлено, що за деяких умов анодного потенціостатичного оброблення Cu-Ni в *DES* спостерігається помітне зростання густини струму окислення карбаміду в лужному середовищі. Немонотонний характер впливу потенціалу оброблення на електрокаталітичну поведінку напевне пов'язаний зі зміною характерних типів мікропрофілю поверхні сплаву, що відповідним чином визначають як концентрацію активних каталітичних центрів, так і істинну площу поверхні, на якій відбувається електрохімічна реакція.

Подяка

Автори вдячні МОН України за фінансування даної роботи (номер держреєстрації НДР 0124U000563).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Raveendran A., Chandran M., Dhanusuraman R. A comprehensive review on the electrochemical parameters and recent material development of electrochemical water splitting electrocatalysts // *RSC Adv.* – 2023. – Vol.13. – P.3843-3876.
2. Boggs B.K., King R.L., Botte G.G. Urea electrolysis: direct hydrogen production from urine // *Chem. Commun.* – 2009. – P.4859-4861.
3. Recent progress in non-noble metal-based electrocatalysts for urea-assisted electrochemical hydrogen production / Paygozar S., Aghdam A.S.R., Hassanizadeh E., Andaveh R., Darband G.B. // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2023. – Vol.48. – P.7219-7259.
4. Protsenko V.S. Thermodynamic aspects of urea oxidation reaction in the context of hydrogen production by electrolysis // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2023. – Vol.48. – P.24207-24211.
5. Thermodynamics of electrochemical urea oxidation reaction coupled with cathodic hydrogen evolution reaction in an alkaline solution: effect of carbonate formation / Protsenko V.S., Bobrova L.S., Butyrina T.E., Sukhatskyi O.D. //

Int. J. Hydrogen Energy. – 2024. – Vol.59. – P.354-358.

6. *Influence* of anodic treatment of nickel in deep eutectic solvents on electrocatalytic activity in oxygen evolution and urea oxidation reactions / Protsenko V.S., Makhota D.O., Korniy S.A., Butyrina T.E., Danilov F.I. // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. – 2024. – No. 3. – P.145-154.

7. Kityk A., Pavlik V., Hnatko M. Exploring deep eutectic solvents for the electrochemical and chemical synthesis of photo- and electrocatalysts for hydrogen evolution // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2023. – Vol.48. – P.39823-39853.

8. *Anodic* treatment of Ni-Cu alloy in a deep eutectic solvent to improve electrocatalytic activity in the hydrogen evolution reaction / Protsenko V.S., Butyrina T.E., Makhota D.O., Korniy S.A., Danilov F.I. // *Port. Electrochim. Acta*. – 2023. – Vol.41. – P.29-45.

9. *Influence* of anodic treatment of a copper-nickel alloy in a eutectic mixture of choline chloride and urea on the surface morphology and electrocatalytic behavior in the hydrogen evolution reaction / Protsenko V.S., Makhota D.O., Butyrina T.E., Korniy S.A., Danilov F.I. // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. – 2024. – No. 3. – P.136-144.

10. *Anodic* dissolution of metals in ionic liquids / Abbott A.P., Frisch G., Hartley J., Karim W.O., Ryder K.S. // *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* – 2015. – Vol.25. – P.595-602.

11. *The anodic* behaviour of bulk copper in ethaline and 1-butyl-3-methylimidazolium chloride / Karim W.O., Aziz S.B., Brza M.A., Abdullah R.M., Kadir M.F.Z. // *Appl. Sci.* – 2019. – Vol.9. – Art. No. 4401.

12. *The electrodisolution* of copper-nickel alloys / Bocris J.O.M., Rubin B.T., Despic A., Lovrecek B. // *Electrochim. Acta*. – 1972. – Vol.17. – P.973-999.

13. Ismail K.M., Fathi A.M., Badawy W.A. Electrochemical behavior of copper-nickel alloys in acidic chloride solutions // *Corros. Sci.* – 2006. – Vol.48. – P.1912-1925.

14. Yang C., Zhang Q.B., Abbott A.P. Facile fabrication of nickel nanostructures on a copper-based template via a galvanic replacement reaction in a deep eutectic solvent // *Electrochem. Commun.* – 2016. – Vol.70. – P.60-64.

15. Zhang Q.B., Hua Y.X. Electrochemical synthesis of copper nanoparticles using cuprous oxide as a precursor in choline chloride-urea deep eutectic solvent: nucleation and growth mechanism // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – Vol.16. – P.27088-27095.

16. *The pH* of aqueous NaOH/KOH solutions: a critical and non-trivial parameter for electrocatalysis / Hausmann J.N., Traynor B., Myers R.J., Driess M., Menezes P.W. // *ACS Energy Lett.* – 2021. – Vol.6. – P.3567-3571.

17. *CuNi nanoalloys* with tunable composition and oxygen defects for the enhancement of the oxygen evolution reaction / Gioria E., Li S., Mazheika A., Naumann d'Alnoncourt R., Thomas A., Rosowski F. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2023. – Vol.62. – Art. No. e202217888.

COPPER-NICKEL ALLOY AS A POTENTIAL ELECTROCATALYST FOR OXYGEN EVOLUTION AND UREA OXIDATION REACTIONS: EFFECT OF ANODIC TREATMENT IN DEEP EUTECTIC SOLVENTS

D.O. Makhota, V.S. Protsenko *, T.E. Butyrina, F.I. Danilov

* e-mail: Vprotsenko7@gmail.com

Ukrainian State University of Science and Technologies, Dnipro, Ukraine

An experimental study was conducted to investigate the effects of anodic treatment of a copper-nickel alloy (~55 wt.% Cu) in deep eutectic solvents (DES) on its electrocatalytic behavior in the oxygen evolution reaction and electrochemical urea oxidation reaction in an aqueous alkaline medium of 1 M NaOH. The chosen DES mixtures were eutectic mixtures of choline chloride with ethylene glycol and urea (ethaline and reline, respectively). Anodic treatment was performed in potentiostatic mode for 2.5 hours at potentials of 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.35, and 1.7 V relative to a silver quasi-reference electrode. Linear voltammetry revealed that anodic treatment of the copper-nickel alloy in either ethaline or reline at any of the applied potentials results in an increase in the polarization of oxygen evolution reaction. In the case of urea oxidation reaction, an increase in current density, indicating enhanced electrocatalytic activity, was observed at specific anodic treatment potentials. The specific nature of the surface treatment's effect on the Cu-Ni alloy in different DES and the non-monotonic influence of anodic treatment potential on electrocatalytic activity in both the oxygen evolution and electrochemical urea oxidation reactions in an alkaline medium were attributed to changes in surface morphology. These morphological changes lead to corresponding alterations in the nature, concentration, and activity of catalytic sites involved in the studied reactions. The results of this work may contribute to the development of processes for the electrolytic synthesis of green hydrogen via water electrolysis, where the oxygen evolution is replaced with urea oxidation reaction.

Keywords: copper-nickel alloy; deep eutectic solvent; anodic treatment; electrocatalysis; oxygen evolution reaction; urea oxidation reaction.

REFERENCES

1. Raveendran A, Chandran M, Dhanusuraman R. A comprehensive review on the electrochemical parameters and recent material development of electrochemical water splitting electrocatalysts. *RSC Adv.* 2023; 13: 3843-3876. doi: 10.1039/d2ra07642j.
2. Boggs BK, King RL, Botte GG. Urea electrolysis: direct hydrogen production from urine. *Chem Commun.* 2009; 4859-4861. doi: 10.1039/b905974a.
3. Paygozar S, Aghdam ASR, Hassanizadeh E, Andaveh R, Darband GB. Recent progress in non-noble metal-based electrocatalysts for urea-assisted electrochemical hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy.* 2023; 48: 7219-7259. doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.11.087.
4. Protsenko VS. Thermodynamic aspects of urea oxidation reaction in the context of hydrogen production by electrolysis. *Int J Hydrogen Energy.* 2023; 48: 24207-24211. doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.03.295.

Надійшла до редакції 16.09.2024

5. Protsenko VS, Bobrova LS, Butyrina TE, Sukhatskiy OD. Thermodynamics of electrochemical urea oxidation reaction coupled with cathodic hydrogen evolution reaction in an alkaline solution: effect of carbonate formation. *Int J Hydrogen Energy*. 2024; 59: 354-358. doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.02.006.
6. Protsenko V.S., Makhota D.O., Korniy S.A., Butyrina T.E., Danilov F.I. Influence of anodic treatment of nickel in deep eutectic solvents on electrocatalytic activity in oxygen evolution and urea oxidation reactions. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2024; (3): 145-154. doi: 10.32434/0321-4095-2024-154-3-145-154.
7. Kityk A, Pavlik V, Hnatko M. Exploring deep eutectic solvents for the electrochemical and chemical synthesis of photo- and electrocatalysts for hydrogen evolution. *Int J Hydrogen Energy*. 2023; 48: 39823-39853. doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.07.158.
8. Protsenko VS, Butyrina TE, Makhota DO, Korniy SA, Danilov FI. Anodic treatment of Ni-Cu alloy in a deep eutectic solvent to improve electrocatalytic activity in the hydrogen evolution reaction. *Port Electrochim Acta*. 2023; 41: 29-45. doi: 10.4152/pea.2023410103.
9. Protsenko V.S., Makhota D.O., Butyrina T.E., Korniy S.A., Danilov F.I. Influence of anodic treatment of a copper-nickel alloy in a eutectic mixture of choline chloride and urea on the surface morphology and electrocatalytic behavior in the hydrogen evolution reaction. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2024; (3): 136-144. doi: 10.32434/0321-4095-2024-154-3-136-144.
10. Abbott AP, Frisch G, Hartley J, Karim WO, Ryder KS. Anodic dissolution of metals in ionic liquids. *Prog Nat Sci Mater Int*. 2015; 25: 595-602. doi: 10.1016/j.pnsc.2015.11.005.
11. Karim WO, Aziz SB, Brza MA, Abdullah RM, Kadir MFZ. The anodic behaviour of bulk copper in ethaline and 1-butyl-3-methylimidazolium chloride. *Appl Sci*. 2019; 9: 4401. doi: 10.3390/app9204401.
12. Bocris JOM, Rubin BT, Despic A, Lovrecek B. The electrodisolution of copper–nickel alloys. *Electrochim Acta*. 1972; 17: 973-999. doi: 10.1016/0013-4686(72)90017-5.
13. Ismail KM, Fathi AM, Badawy WA. Electrochemical behavior of copper–nickel alloys in acidic chloride solutions. *Corros Sci*. 2006; 48: 1912-1925. doi: 10.1016/j.corsci.2005.07.004.
14. Yang C, Zhang QB, Abbott AP. Facile fabrication of nickel nanostructures on a copper-based template via a galvanic replacement reaction in a deep eutectic solvent. *Electrochem Commun*. 2016; 70: 60-64. doi: 10.1016/j.elecom.2016.07.004.
15. Zhang QB, Hua YX. Electrochemical synthesis of copper nanoparticles using cuprous oxide as a precursor in choline chloride–urea deep eutectic solvent: nucleation and growth mechanism. *Phys Chem Chem Phys*. 2014; 16: 27088-27095. doi: 10.1039/c4cp03041a.
16. Hausmann JN, Traynor B, Myers RJ, Driess M, Menezes PW. The pH of aqueous NaOH/KOH solutions: a critical and non-trivial parameter for electrocatalysis. *ACS Energy Lett*. 2021; 6: 3567-3571. doi: 10.1021/acscenergylett.1c01693.
17. Gioria E, Li S, Mazheika A, Naumann d'Alnoncourt R, Thomas A, Rosowski F. CuNi nanoalloys with tunable composition and oxygen defects for the enhancement of the oxygen evolution reaction. *Angew Chem Int Ed*. 2023; 62: e202217888. doi: 10.1002/anie.202217888.