

*Валерій КУБЛАНОВСЬКИЙ, Василь НІКІТЕНКО, Євген БАБЕНКОВ, Оксана БЕРСИРОВА*

## **КОРОЗІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОНКИХ ПЛІВОК СПЛАВУ ОЛОВО-МІДЬ ЯК АНОДНИХ МАТЕРІАЛІВ ЛІТІЙ-ІОННИХ АКУМУЛЯТОРІВ**

*Інститут загальної і неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України  
просп. акад. Палладіна, 32/34, м. Київ, 03142, Україна. E-mail: kublan@ukr.net*

*Valeriy KUBLANOVSKY, Vasyl NIKITENKO, Eugen BABENKOV, Oksana BERSIROVA*

## **CORROSION CHARACTERISTICS OF THIN FILMS OF TIN-COPPER ALLOY AS ANODE MATERIALS FOR LITHIUM-ION BATTERIES**

*V.I. Vernadsky Institute of General & Inorganic Chemistry of NAS of Ukraine  
32/34, Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine. E-mail: kublan@ukr.net*

### **ABSTRACT**

To increase the stability of the electrochemical characteristics and sustainability of tin films, as well as the ability of films without mechanical failure to provide high charge/discharge current densities, as efficient anode materials of lithium-ion batteries, it is proposed to use tin-copper alloys. Corrosion characteristics of tin-copper alloy films obtained from citrate electrolytes were investigated by voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy methods in solutions of 3,5% NaCl, 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0,1M KOH. The data obtained by the EIS method are in good agreement with the values of the basic corrosion characteristics of the samples calculated from the polarization measurements. It is shown that the resulting coatings have a fairly high corrosion resistance. It is found that as the content of tin in the alloy increases, the corrosion resistance of the tin-copper alloys decreases somewhat in the alkaline medium and increases in the acidic and neutral medium.

**KEY WORDS:** *electrodeposition, citrate electrolyte, tin-copper alloy, functional coatings, corrosion resistivity, lithium-ion battery.*

### **ВСТУП**

Розробка нових стабільних анодних матеріалів, що забезпечують високі значення питомої ємності та густини струму розряду, і є альтернативою вуглецевим матеріалам для використання в літій-іонних акумуляторах (ЛІА) є важливою і актуальною задачею. Саме такою альтернативою можуть бути тонкі електролітичні плівки олова, композитних покриттів на основі олова та сплавів олова з нікелем, міддю, кобальтом, вісмутом, сурмою [1], оскільки олово має низький розрядний потенціал, а сплаву Li<sub>22</sub>Sn<sub>5</sub> притаманна висока питома ємність (994 mA·year·g<sup>-1</sup>).

Як відомо, ефективним і контрольованим способом отримання покриттів металами та сплавами є електроосадження з водних розчинів комплексних сполук [2]. Авторами [3] науково обґрунтовано вибір лігандів для комплексних, у тому числі й полілігандних, електролітів, що дає можливість управляти гальмуванням електродного процесу а, отже, структурою та функціональними властивостями одержуваних покриттів металами та сплавами [4]

Раніше [5] нами досліджено тонкі плівки олова, отримані з комплексних тартратного (K<sub>2</sub>Natart), цитратного (Na<sub>3</sub>cit) і цитратно-трилонатного (Na<sub>3</sub>cit / Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>edta) електролітів, як анодні матеріали ЛІА. Показано, що природа ліганду впливає на функціональні властивості плівок олова, їх електрохімічні характеристики, зокрема на величину питомої ємності та ефективність циклування в ЛІА. Найстабільніші заряд/розрядні характеристики притаманні плівкам олова, осадженим із цитратного електроліту [5], але керування процесом обмежено тільки густиною струму осадження.

З літератури відомо про перспективність застосування сплавів олова для використання в ЛІА [6-7]. У попередніх наших роботах показано [8], що сплав олово-нікель є ефективним анодним матеріалом для використання в ЛІА, оскільки витримує високий розрядний струм без механічних руйнувань. Питома ємність для 25-го циклу 500 mA·h/g і практично не залежить від маси осаду сплаву в діапазоні 0,3...1,5 mg. Запропоновано оптимальний склад полілігандних амонійно-хлоридно-

фторидного та станатно-тартратно-трилонатного електролітів, а також режими електролізу для отримання функціональних покриттів сплавом Sn-Ni.

Електролітичні сплави олово-мідь широко застосовуються як антикорозійні функціональні покриття. Сплав Sn-Cu може також розглядатися як перспективний анодний матеріал у літій-іонних акумуляторах, оскільки мідь є електрохімічно інертною [2, 7, 9] щодо процесу впровадження літію і служить своєрідним буфером, сприяючи підвищенню механічної міцності олова в процесі циклування у ЛПА. Саме у такому ключі буде розглянуто такий сплав у даному дослідженні.

У роботах [10-12] проведено дослідження розряду комплексів міді(II), олова(II) та олова(IV) з цитратних електролітів. Запропоновано два стабільних цитратних електроліти для керованого отримання білої або жовтої електролітичної бронзи. Перший електроліт, що має нейтральне значення рН і містить комплекси Cu(II) і Sn(II). Другий – лужний електроліт, що містить Cu(II) і Sn(IV).

На підставі аналізу парціальних поляризаційних кривих в [10] показано, що при осадженні сплаву Sn-Cu з електроліту, який містить комплекси  $[CuCit]^{2-}$  і  $[SnCit]^{2-}$  при рН 8.0 лімітуюча стадія та механізм реакції не змінюються. Знайдено, що з такого електроліту, в діапазоні густин струму  $0.1...0.5 \text{ A dm}^{-2}$  та температури  $20...60 \text{ }^\circ\text{C}$  утворюються осадки білих бронз із вмістом олова 30...55%. Показано, що з лужного електроліту, який містить  $[CuCit]^{2-}$  і Sn(IV), у вигляді  $SnO_3^{2-}$  в залежності від гідродинамічного режиму можна отримати якісні покриття жовтої бронзи з вмістом 10...20% олова або білої бронзи з вмістом 50...60% олова.

Автори [13] відзначають, що співвідношення металів в сплавах змінюється в міру зростання товщини плівок в процесі електроосадження до товщини порядку 5  $\mu\text{m}$ , після чого стабілізується. При вивченні залежності хімічного складу осаджуваних бронзових плівок від їх товщини, встановлено, що тонкі плівки (1-2  $\mu\text{m}$ ) збагачені оловом - його зміст досягає 60-90% незалежно від комплексної природи електроліту. Цілком ймовірно, в початковий момент осадження потенціал катода має максимальне значення і полегшується виділення олова. В процесі подальшого зростання товщини плівок вміст олова знижується до певного значення для кожного типу електролітів і далі залишається практично незмінним.

У роботі [11] нами вивчалася корозійна поведінка осаджених з цитратного електроліту сплавів Sn-Cu методами вольтамперометрії та електрохімічного імпедансу в розчині сірчаної кислоти. Проаналізовано вплив співвідношення компонентів в електроліті на вміст міді та олова в сплаві, морфологію та корозійні характеристики осадків. Кращим серед досліджених за своїми корозійними властивостями є сплав, що містить 13,4% олова. За швидкістю корозії в сірчаній кислоті це покриття можна порівняти з металургійною бронзою. Так, для сплаву, який містить 19-21% олова в 42% сірчаній кислоті, швидкість корозії складає  $3 \text{ mm year}^{-1}$ , а в 78%  $H_2SO_4$  –  $9 \text{ mm year}^{-1}$ , для бронзи з кількістю олова 13-15% -  $1,3$  і  $4,5 \text{ mm year}^{-1}$ , відповідно.

Дослідження впливу густини струму осадження, температури, рН та перемішування на корозійні властивості плівок має велике значення для формування перспективних корозійностійких анодних матеріалів при циклуванні в ЛПА. Було цікавим дослідити корозійну стійкість покриттів Sn-Cu у більш широкому діапазоні вмісту олова в сплаві, а також порівняти корозійну поведінку в різних модельних корозивних середовищах.

Мета даної роботи – розробка процесу електроосадження корозійностійких у різних корозивних середовищах функціональних покриттів сплавами олово-мідь з цитратних електролітів.

## МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Покриття сплавом олово-мідь наносили на поверхню мідної фольги з цитратного електроліту складу,  $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  [12]:  $SnCl_2\cdot 2H_2O$  – 0,05;  $CuSO_4 \times 5H_2O$  – 0,05;  $Na_3citr$  – 0,50;  $Na_2SO_4 \times 10H_2O$  – 0,50; рН 6,9 і 12,4; при густині постійного струму  $1,25 - 5,0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , температурі  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом 15–45 min. Електроосадження сплаву Sn-Cu проводили як в умовах природної конвекції, так і при перемішуванні розчину з використанням магнітної мішалки. Як анод використовували платину. Електроліт готували з реактивів марки «чда». Поверхню мідної підкладки заздалегідь знежирювали, травили, активували за стандартною методикою [8], промивали дистильованою водою, сушили при температурі  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Масу плівок сплаву олово-мідь визначали на аналітичних терезах АДВ-200М з точністю  $\pm 0,01 \text{ mg}$ . Товщина сплаву олово-мідь складає  $0,25...1,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ , а вихід сплаву за струмом – 60...90%. Параметри електролізу задавали за допомогою потенціостата ПІ-50-1 і програматора ПР-8. Всі вимірювання потенціалів здійснювали відносно хлорид-срібного електрода порівняння. Морфологію поверхні покриттів вивчали на растровому електронному мікроскопі РЕМ 101.

Корозійні властивості електроосаджених покривів сплаву Sn-Cu досліджували у розчинах різної мінералізації методами електрохімічної імпедансної спектроскопії (EIS) та вольтамперної потенціометрії (VAM) за допомогою системи AUTOLAB із програмним забезпеченням GPSTAT 20 та FRA. Детальні методики розрахунків наведено в [14–17]. Корозію покривів вивчали в кислому, нейтральному та лужному корозивних середовищах: в розчині 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3,5% NaCl та 0,1М КОН при 24 ± 1 °С. Експериментальні дані отримували після встановлення потенціалу розімкнутого електричного контуру в електрохімічних комірках.

### РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Згідно діаграми стану [9] олово утворює з міддю інтерметаліди складу: Cu<sub>4</sub>Sn, Cu<sub>3</sub>Sn, Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, Cu<sub>31</sub>Sn<sub>8</sub> і Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub>. Необхідно підкреслити, що тонкі покриви сплаву олово-мідь (однофазна інтерметалічна сполука CuSn) можуть бути отримані тільки електролітичним методом.

Склад сплаву олово-мідь залежить від співвідношення основних компонентів цитратного електроліту, рН розчину та режиму електролізу [10, 18–19]. Нами встановлено, що при рівному співвідношенні основних компонентів електролітів, вміст олова в сплаві більший ніж при співвідношенні Sn:Cu 1:2, і складає, в залежності від густини струму, 10–50%. Так, в лужному цитратному електроліті (рН 12,4) отримано покриви сплавом Sn-Cu, що містять 10–20% олова (жовта бронза), а в нейтральному (рН 6,9) – покриви жовтої (10–20% Sn) та білої (30–50% Sn) бронзи. В обох розчинах збільшення густини осадження призводить до збільшення вмісту олова в сплаві. За більших значень температури формуються осади з меншим вмістом олова. При перемішуванні утворюються блискучі покриття жовтої бронзи, а без перемішування - переважно осаджується олово та утворюються осади білих бронз з кількістю олова до 60%.

Мікрофотографія поверхні сплаву Sn-Cu, отриманого з цитратного електроліту при густині струму 2,0 mA·cm<sup>-2</sup> та температурі 40°C приведена на рис. 1 а. Слід підкреслити, що покривам сплавом Sn-Cu з цитратних електролітів притаманна наявність добре сформованих і щільно упакованих кристалів, розміри яких знаходяться в межах 2...5 мкм [20]. Вони є досить рівномірними, без сторонніх включень. Для порівняння, на рис. 1 b наведено морфологію сплаву Sn-Ni, отриманого нами за тих же умов з амонійно-хлоридно-фторидного електроліту з додаванням 5,0 g l<sup>-1</sup> OC-20. Маса осадів: Sn-Ni - 0,7; Sn-Cu - 1,8 mg·cm<sup>-2</sup>.

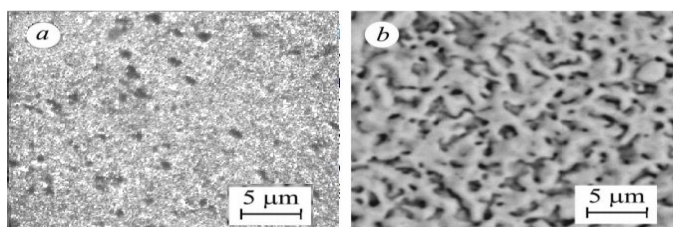


Рис. 1. Морфологія поверхні тонких плівок сплавів Sn-Cu(a), та Sn-Ni (b), отриманих на мідній підкладці.

Fig.1. Surface morphology of thin films of Sn-Cu (a) and Sn-Ni (b) alloys obtained on a copper substrate.

З огляду на те, що при співвідношенні основних компонентів цитратного електроліту 1:1 (за значень рН 6,9 та 12,4) вміст олова в сплаві складає в залежності від густини струму 10... 50%, а в усіх розчинах збільшення густини струму осадження призводить до збільшення вмісту олова у сплаві, то дослідження корозійних характеристик отриманих сплавів для встановлення основних кореляцій між цими параметрами було проведено на зразках, сформованих у лужному електроліті за різних гідродинамічних умов. Дослідження корозії сплаву Sn-Cu у розчинах різної мінералізації методами електрохімічної імпедансної спектроскопії та вольтамперометрії представлено на рис. 2 – 4.

На рис. 2 наведено спектри імпедансу сплавів Sn-Cu, отриманих за різних густин струму з лужного цитратного електроліту при рН 12,4 та співвідношенні основних компонентів електроліту: 1:1 та 1:2. Представлені на рис. 2. залежності мають форму емнісної дуги. Можна бачити, що корозійний опір для зразків покривів Sn-Cu, у розчині 0,5М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, збільшується майже в 4 рази в залежності від умов їх осадження. Видно, що опір корозії зростає із збільшенням густини струму - більший радіус дуги отримано для покривів, осаджених при 5,0 mA·cm<sup>-2</sup>, а менший радіус - для покривів, осаджених при 3,0 mA·cm<sup>-2</sup>. Причому це спостерігається як для електроліту при співвідношенні компонентів 1:1, так і для розчину, де олова вдвічі більше. Сплави, отримані з електроліту із однаковою кількістю компонентів, незалежно від струмових умов осадження, характеризуються більш високим корозійним опором.

Тому для подальших корозійних досліджень нами обрано зразки, осаджені з лужного цитратного електроліту за однакових співвідношень основних компонентів у розчині (1:1), та отримані в тому ж діапазоні густин струму.

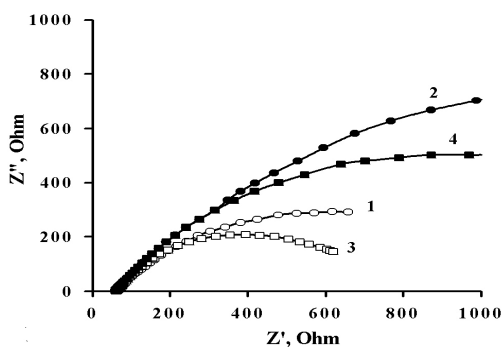


Рис. 2. Характеристичні спектри електрохімічного імпедансу сплавів Sn-Cu, отриманих з цитратного електроліту при pH 12,4, при різних густинах струму,  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ : 2,0 (1, 3); 5,0 (2, 4) та співвідношенні основних компонентів електроліту: 1:1 (1, 2) та 1:2 (3, 4). Корозійне середовище: 0,5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Fig.2. Characteristic spectra of the electrochemical impedance of Sn-Cu alloys, obtained from a citrate electrolyte at pH 12.4 at different current densities,  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ : 2.0 (1, 3); 5.0 (2, 4) and the ratio of the main components of the electrolyte: 1: 1 (1, 2) and 1: 2 (3, 4). Corrosive medium: 0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

На рис. 3. наведено дані EIS в модельному хлорид-місткому нейтральному корозійному розчині для зразків Sn-Cu, осаджених за різних гідродинамічних умов в інтервалі густин струму 2,0... 5,0  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , а також розраховану з вольтамперометричних досліджень діаграму розподілу величин корозійного опору для тих самих зразків.

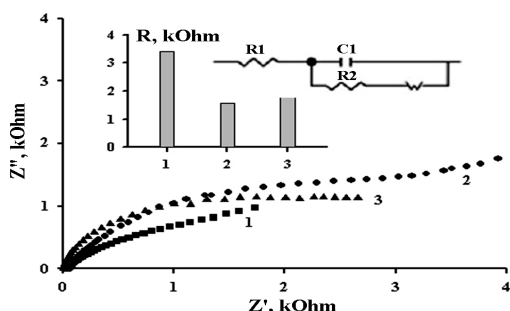


Рис. 3. Спектри електрохімічного імпедансу сплавів Sn-Cu, осаджених з цитратного електроліту при pH 12,4 і різних густинах струму,  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ : 2,0 (1, 2); 5,0 (3); без (1) та з перемішуванням (2, 3). Корозійне середовище: 3,5 % NaCl.

Fig. 3. Electrochemical impedance spectra of Sn-Cu alloys deposited from citrate electrolyte at pH 12.4 and different current densities,  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ : 2.0 (1, 2) 5.0 (3); without (1) and with stirring (2, 3). Corrosive medium: 3.5% NaCl.

Результати EIS можуть бути інтерпретовані за допомогою еквівалентної схеми, яку також представлено на рис. 3. Аналізуючи дані рис.3, можна бачити, що дещо більший вплив на корозійні параметри має не густина струму осадження, а гідродинамічні умови, за яких формувалися покриття. Так, осади, отримані за менших густин струму в розчині без перемішування демонструють достатньо високий корозійний опір порядку 3,5kOhm. Але за умов примусової конвекції, все ж збільшення густини струму осадження веде до незначного росту корозійного опору сплаву.

Цікавим було дослідити та порівняти вплив лужного агресивного середовища на корозійну стійкість отриманих електролітичних бронз. Так, на рис. 4. можна бачити зведені дані, отримані в модельному корозійному розчині 0,1M KOH для зразків Sn-Cu, осаджених з цитратного електроліту при pH 12,4 в різних гідродинамічних умовах в інтервалі густин струму 2,0... 5,0  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

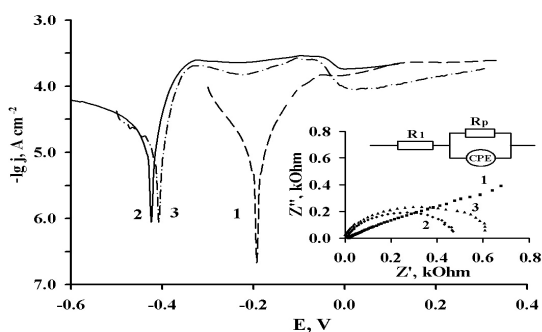


Рис. 4. Вольтамперометричні криві та годографи електрохімічного імпедансу сплавів Sn-Cu, осаджених з цитратного електроліту (pH 12,4) при різних густинах струму,  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ : 2,0 (1, 2); 5,0 (3); без (1) та з перемішуванням (2, 3). Корозійне середовище: 0,1M KOH.

Fig.4. Voltammetric curves and hodographs of the electrochemical impedance of Sn-Cu alloys deposited from citrate electrolyte (pH 12.4) at different current densities,  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ : 2.0 (1, 2) 5.0 (3); without (1) and with stirring (2, 3). Corrosive medium: 0.1M KOH.

На вольтамперограмах видно, що потенціал корозійного процесу зміщується в негативну сторону при збільшенні густини струму осадження покриттів (криві 1 і 3), що пояснюється зміною їх хімічного складу, а зокрема збільшенням кількості олова в сплаві. На анодній гілці поляризаційних кривих спостерігаються дві площадки близьких за значеннями граничних струмів.

Зважаючи на різницю між кривими для зразків, осаджених при однаковій густині струму, але за різних гідродинамічних умов, можна зробити припущення про те, що перший граничний струм має дифузійну природу та пов'язаний або з доставкою деполаризатора або з відводом продуктів реакції з поверхні, а другий - з утворенням на поверхні оксидних сполук. Однак оксидна плівка не є щільною і не може захистити покриття через активацію поверхні у корозійному розчині.

Корозійні параметри електролітичних сплавів Sn-Cu, осаджених з цитратного електроліту при різних струмових та гідродинамічних режимах, наведено в табл. 1. Результати EIS інтерпретовані за допомогою схеми, де  $R_1$  – це опір розчину;  $R_p$  - опір перенесення заряду; CPE - елемент постійної фази. Результати поляризаційних вимірювань отримані шляхом обробки вольтамперних кривих в координатах Алена-Хіклінга. З аналізу цих даних розраховано такі корозійні параметри, як корозійний опір (kOhm), потенціал корозії (V), та струм корозії ( $A \cdot cm^{-2}$ ).

Таблиця 1. Порівняння корозійних характеристик, отриманих в різних корозивних середовищах для сплавів Sn-Cu, осаджених з цитратного електроліту при pH 12.4, в залежності від густини струму та перемішування  
Table 1. Comparison of corrosion characteristics obtained in different corrosive media for Sn-Cu alloys deposited from citrate electrolyte at pH 12.4, depending on current density and stirring

№ зразка	Умови осадження		$R_p$ , kOhm ( $H_2SO_4$ / NaCl / KOH) EIS	$R_p$ , kOhm (KOH) VAM	$E_{cor}$ , V (KOH) VAM	$j_{cor} 10^5$ , $A \cdot cm^{-2}$ (KOH) VAM
	$j$ , $mA \cdot cm^{-2}$	Перемішування				
1	2,0	–	1,33 / 3,41 / 0,40	1,94	-0,192	3,57
2	2,0	+	0,60 / 1,57 / 0,22	0,923	-0,422	7,02
3	5,0	+	0,80 / 1,99 / 0,29	1,02	-0,406	5,44

З даних табл. 1 видно розбіжності між величинами корозійного опору сплавів у 0,1М KOH, які розраховані двома методами, але загальні закономірності узгоджуються між собою. Так, при корозійних вимірюваннях у розчині 3,5% NaCl, покриття Sn-Cu, сформовані в умовах примусової конвекції за менших густин струму є більш корозійностійкими, але це не доведено у випадку природньої конвекції. Сплави, осаджені за тієї ж густини струму, демонструють значення корозійного опору вдвічі вищі при проведенні електролізу в умовах перемішування, яке до того ж призводить до інтенсифікації процесу осадження. Це можна, мабуть, пов'язати із тим, що при перемішуванні утворюються блискучі покриття жовтої бронзи, а без перемішування прослідковується тенденція до переважного осадження осадів з більшим вмістом олова. Найбільш корозійностійким є сплав, отриманий при густині струму  $2,0 \text{ mA cm}^{-2}$  без перемішування. Для нього характерні найвищі значення корозійного опору (VAM), опору перенесення заряду, вищий корозійний потенціал, менший струм корозії. Аналізуючи дані табл. 1, можна бачити, що корозійний опір усіх досліджених зразків сплавів Sn-Cu є вищим у нейтральному середовищі (1,57...3,41 kOhm) у порівнянні з лужним. До дії кислого середовища отримані покриття також є досить стійкими.

Таким чином, доцільним було провести деяку кореляцію питомого опору корозії із кількісним вмістом олова в осаді. Залежність значень корозійного опору, розрахованих при аналізі отриманих спектрів імпедансу від вмісту олова в сплаві приведено на рис. 5. Залежність 1 описує корозію зразків у розчині 0,1М KOH; 2 – 0,5М  $H_2SO_4$ ; 3 – 3,5% NaCl.

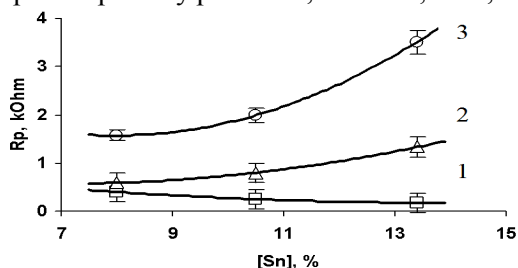


Рис. 5. Залежність значень корозійного опору, отриманих із спектрів імпедансу в розчинах 0,1М KOH (1), 0,5М  $H_2SO_4$  (2) та 3,5% NaCl (3) від вмісту олова в сплаві.

Fig.5. Dependence of corrosion resistance values obtained from impedance spectra in 0,1M KOH (1), 0,5M  $H_2SO_4$  (2) and 3.5% NaCl (3) solution on tin amount in alloy.

Більш високі значення питомого опору корозії характеризують покриття сплавом Sn-Cu з більш високою корозійною стійкістю. Можна зробити попередні висновки про те, що у лужних розчинах збільшення вмісту олова у сплаві робить його менш стійким до корозії. А в солевих розчинах картина інша – вища корозійна стійкість притаманна покриттям більш багатим на олово. Та ж залежність прослідковується і в кислих корозивних середовищах.

## ВИСНОВКИ

1. З метою підвищення стабільності електрохімічних характеристик і стійкості плівок олова, їх здатності без механічного руйнування забезпечувати високі щільності заряд/розрядного струму, як ефективних анодних матеріалів літій-іонних акумуляторів запропоновані сплави олово-мідь.
2. Запропоновано нейтральний та лужний цитратні електроліти із співвідношенням основних компонентів 1:1, і режими електролізу для електролітичного осадження функціональних добре зчеплених з основою, плівок сплаву Sn-Cu (жовта та біла бронза) з високими корозійними характеристиками.
3. Методами імпедансної спектроскопії та вольтамперометрії визначено опір корозії у розчинах 3,5% NaCl, 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> та 0,1M KOH покривів Sn-Cu, осаджених з лужних цитратних електролітів. Для корозійних вимірювань, проведених у розчині 0,1M KOH, дані, отримані методом EIS, якісно узгоджуються із значеннями основних показників корозії зразків, розрахованими за даними поляризаційних вимірювань. Показано, що отримані покриття мають достатньо високу корозійну стійкість. Знайдено, що з підвищенням вмісту олова у сплаві опір корозії сплавів у лужному середовищі дещо зменшується, а в кислому та сольовому зростає.

*Робота виконана в рамках Цільової програми наукових досліджень НАН України “Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва”, проект № 7-20, 2020.*

## ЛІТЕРАТУРА

1. Kamali A.R., Fray D.J. Tin-based materials as advanced anode materials for lithium ion batteries // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2011. – Vol. 27. – P. 14–24.
2. Electrodeposition and lithium storage performance of three-dimension porous reticular Sn-Ni alloy electrodes / Huang L., Wei H.B., Ke F.S., et al. // Electrochem. Acta. – 2009. – Vol. 54. – P. 2693–2698.
3. Орехова В.В., Андрущенко Ф.К. Полилигандные электролиты в гальваностегии. - X: Высшая школа, 1979.
4. Kublanovsky V.S., Nikitenko V.N. Electrochemical properties of palladium(II) trans- and cis-diglycinate complexes // Electrochim. Acta. – 2011. – Vol. 56. – P. 2110–2115.
5. Kublanovsky V.S., Nikitenko V.N., Globa N.I. Effect of the nature of a ligand on electrochemical characteristic of tin films in cycling in lithium-ion batteries // Russ. J. Appl. Chem. – 2015. – Vol. 88. – P. 407–412.
6. Tin-based alloy anodes for lithium ion batteries. Progress in Chemistry / Zhao H., He Xiangming , Jiang C., Chunrong Wan // Beijing. – 2012. – Vol. 18(12). – P.1710-1719.
7. Pu W.-H., Ren J.-G., Wan Chen-Rei, et al., Characteristics research of electrodeposited Sn-Cu alloy anode for lithium ion battery. // Journal of Inorganic Materials. – 2004. – Vol. 19(1). – P. 86-92.
8. Kublanovsky V.S., Nikitenko V.N., Globa N.I. Electrochemical Deposition of Corrosion-Resistant Coatings from Tin-Nickel Alloys // Mater. Sci. – 2017. – Vol. 52. – P. 687–693.
9. Elliott R.P. Constitution of binary alloys, first supplement. – New York: McGraw-hill book company, 1968. – 877 p.
10. Японцева Ю. Кінетика та механізм електроосадження міді, олова та їх сплавів із цитратних комплексів: Автореферат дисертації на здобуття вченого ступеня канд. хім. наук, ІЗНХ НАНУ. - Київ, 2005. - 20 с.
11. Японцева Ю., Берсирова О., Кублановский В. Коррозионные свойства сплавов Cu-Sn, электроосажденных из цитратного электролита на постоянном и импульсном токах // Металлофизика и новейшие технологии. – 2006. – Vol. 28. – С.91-96.
12. Японцева Ю., Кублановский В. Кинетика совместного электровосстановления меди(II) и олова(II) из цитратного электролита // Укр. хим. журн. – 2003. – Vol. 69, № 3-4. – С. 80-83.
13. Рева О., Михалюк С., Богданова В. Защитные бронзовые гальванопокрытия: перспективы использования для повышения надежности и сроков эксплуатации аварийно-спасательной техники // Вестник Командно-инженерного института МЧС Республики Беларусь, 2010.– № 1 (11), – С. 47–55.
14. Bersirova O. and Kublanovsky V., Corrosion properties of electrodeposited thin coatings of polycrystalline silver // Materials Science. – 2012. – Vol. 48, № 2. – P. 197-202.
15. Tribocorrosion testing of self-passivation molybdenum and tungsten alloys containing cobalt and iron / Cesiulis H.; Sinkeviciute J.; Bersirova O., et al. // BALTTTRIB: Proceedings. – Kaunas, Lithuania. – 2009. – P.253-258.
16. Corrosion and anodic behavior of electrodeposited Ni-Mo alloys / Bersirova O., Cesiulis H., Donten M., et al. // Physicochemical Mechanics of Materials. – 2004. – Vol. 4. – P.620-625.
17. Bersirova O., Krolkowski A., Kublanovsky V. Deposition conditions and corrosion characteristics of galvanic silver coatings for microelectronics // Ochrona przed korozja. – 2002. – Vol.11A. – P.149-152.
18. Thin films of titanium and tin oxides and semiconductor structures on their basis obtained by pyrolytic pulverization: preparation, characterization, and corrosion properties / Bersirova O., Bruk L., Dikusar A. et al. // Surface Engineering and Applied Electrochemistry (ISSN 1068-3755). – 2007.– Vol. 43, № 6. – P. 443-452.
19. Kostin N., Kublanovsky V. Impul'snyi elektroliz splavov (Pulse Electrolysis of Alloys), Kyiv: Naukova Dumka, 1996.
20. Сурвила А., Жукаускайте С. С. Осаждение меди и олова при электролизе растворов цитратных комплексов // Электрoхимия. 1995. – Т. 11, – С. 1254-1260.