

УДК 621.357

ПОРІВНЯЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ АКТИВНОСТІ БЛИСКУЧИХ ТА МАТОВИХ НІКЕЛЕВИХ ПОКРИТТІВ У РОЗЧИНАХ І ПАРІ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

Д. Ю. УЩАПОВСЬКИЙ, О. В. ЛІНЮЧЕВА, А. І. КУШМИРУК,
Р. М. РЕДЬКО, Г. Ю. ПІДВАШЕЦЬКИЙ

Національний технічний університет України "КПІ ім. Ігоря Сікорського", Київ

Досліджено корозійну поведінку матових та блискучих гальванічних нікелевих покриттів у розчинах і парі оцтової кислоти. Показано, що корозія як блискучих, так і матових покриттів у досліджуваних середовищах відбувається з кисневою деполяризацією. Швидкість анодного розчинення блискучих нікелевих покриттів у розчинах оцтової кислоти вища, ніж матових, що пов'язано із впливом сульфуру на суцільність пасивної плівки на блискучих нікелевих осадах та їх здатність до пасивації. На основі енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу показано формування на поверхні блискучих нікелевих осадів за експонування у парі та розчинах оцтової кислоти продуктів корозії у вигляді ацетату нікелю та плівки із сульфідів нікелю змінного стехіометричного складу. Встановлено, що цей склад змінюється у бік збільшення вмісту сірки від Ni_3S_2 до Ni_3S_4 за тривалої витримки досліджуваних блискучих осадів нікелю в парі чи розчинах оцтової кислоти.

Ключові слова: оцтова кислота, нікель, корозія, сульфідні нікелю, киснева деполяризація.

Corrosion behavior of matte and bright galvanic nickel coatings in solutions and vapors of acetic acid has been studied. It has been shown that corrosion of the corresponding materials in the studied media occurs with oxygen depolarization. The rate of anodic dissolution of bright nickel deposits in acetic acid solutions is higher than that of matte, due to the effect of sulfur on the continuity of the passive film on bright nickel deposits and their passivation ability. Based on EDX and XRD studies, the formation of corrosion products on the surface of bright nickel deposits in the form of nickel acetate and a film of nickel sulfides of variable stoichiometric composition during the exposition to acetic acid solutions and vapour has been shown. It is found that the stoichiometric composition of sulfide corrosion products changes in the direction of increasing sulfur content from Ni_3S_2 to Ni_3S_4 with prolonged exposure of the studied bright nickel deposits to vapour or solutions of acetic acid.

Keywords: acetic acid, nickel, corrosion, nickel sulfides, oxygen depolarization.

Вступ. Відомо, що блискучі нікелеві покриття є менш корозійностійкими, ніж матові через присутність у їх складі сульфуру. Дослідженню впливу сульфуру на корозійну поведінку нікелю і його сплавів та інших металів групи заліза присвячена низка наукових праць [1–7]. Зокрема, досліджено [1–5] анодну поведінку нікелю у розведеній сульфатній кислоті, де основним деполяризатором є водень. У цих працях підвищену корозійну активність нікелю пояснюють порушенням пасивної плівки на поверхні металу, зумовленим впливом сульфуру.

Очевидно, що за умов атмосферної корозії блискучі нікелеві покриття, у яких вміст сірки на порядок вищий порівняно з матовими, які майже не містять сірки, також повинні інтенсивніше руйнуватися. Тут основним корозійним аген-

том є кисень. Особливо сильно піддаються корозійним руйнуванням блискучі нікелеві покриття в умовах, що за агресивністю наближені до тропічного вологого клімату, за випарів органічних кислот, зокрема оцтової. Як показано раніше [8–10], у середовищі пари оцтової кислоти блискучі нікелеві покриття піддаються дуже інтенсивному корозійному руйнуванню. Оскільки корозія блискучих нікелевих покриттів за випарів оцтової кислоти відбувається в плівці рідини на їх поверхні, то, вивчивши корозійну поведінку цього матеріалу в розчинах та безводній оцтій кислоті, зможемо краще зрозуміти механізм корозійних процесів.

Мета роботи – отримати поляризаційні характеристики та дослідити фазовий склад продуктів корозії блискучих нікелевих покриттів за їх експонування у випарах та розчинах оцтової кислоти.

Матеріали та методи досліджень. Корозійні та поляризаційні дослідження здійснювали в безводній оцтій кислоті (17,5 М) марки “х.ч.” та її розчинах, які готували на дистильованій воді. Зразками слугували електроосаджені нікелеві покриття товщиною 20 μm , нанесені на нікель марки Н0 або титан марки ВТ1; нікелева фольга товщиною 50 μm , яку отримували електроосадженням нікелю на нержавну сталь марки 12Х18Н9Т з подальшим механічним відділенням від сталеві основи. Матові осаді нікелю електроосаджували із електроліту типу Уотса, що містив 3 ml/dm^3 змочувача диспергатора Nitech Netzmittel. Для отримання блискучих осадів нікелю в електроліт додатково вводили сахарин (3...6 g/dm^3). Перед електроосадженням метал основи механічно знежирювали порошком карбонату калію та протравлювали у розчині хлоридної кислоти концентрації 100 g/dm^3 . Титан перед електроосадженням нікелевого покриття травили в розчині, що містив 40 g/dm^3 хлориду натрію та 100 g/dm^3 сульфатної кислоти за температури 80°C до початку активного виділення водню. Міжопераційні промивання виконували в дистильованій воді.

Корозійні випробування здійснювали в закритих ексикаторах об’ємом 2 dm^3 , експонуючи зразки нікелевої фольги в розчинах та парі оцтової кислоти в повітрі або аргоні. Для створення інертної атмосфери аргон пропускали із об’ємною витратою 40 cm^3/min через шар оцтової кислоти на дні ексикатора упродовж всього часу корозійних випробувань. Швидкість корозії встановлювали на основі масометричних вимірювань з використанням аналітичних ваг ВЛР-200. Площа зразків нікелевої фольги 8...12 cm^2 .

Хронопотенціометричні вимірювання в розчинах та парі оцтової кислоти здійснювали у двохелектродній комірці за методикою [10], а поляризаційні – у трьохелектродній комірці за допомогою потенціостата ПИ-50-1-1. Електродом порівняння слугував насичений хлоридсрібний, а допоміжним – платиновий. Швидкість сканування для отримання анодних поляризаційних кривих становила 1 mV/s . Всі поляризаційні вимірювання здійснювали на нікелевому електроді, на який попередньо електроосаджували досліджувані гальванічний осад завтовшки 20 μm . Реєстрували значення струму та потенціалу за допомогою USB-осцилографа Hantek DSO 6022be. Значення потенціалів наведено відносно стандартного водневого електрода. Температура досліджень 18°C.

Пряме вимірювання масової частки хімічних елементів у зразках здійснили методом неруйнівного енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного аналізу (XRF) без еталонів. Використовували мультиелементний прецизійний експрес-аналізатор EXPERT 3L. SEM-дослідження та енергодисперсійну рентгенівську спектроскопію (EDX) складу поверхні зразків виконували, використовуючи розривний електронний мікроскоп РЕМ-106И зі системою мікроаналізу Oxford INCA Energy 350, що дало можливість визначити кількісний склад поверхневих шарів зразків. Фазовий склад продуктів корозії (XRD-аналіз) визначали за допомогою

дифрактометра Ultima-IV, ф. Rigaku. Розшифровували дифрактограми на основі баз даних відомих дифрактограм ICDD PDF-2 і PDF-4 та результатів праці [11].

Результати та їх обговорення. Хронопотенціометричні вимірювання в широкому інтервалі концентрацій оцтової кислоти та пари безводної кислоти показали такі результати.

Зміна потенціалу корозії нікелевих покриттів у парі оцтової кислоти має осциляційний характер (рис. 1а). Осциляція потенціалу нікелевих осадів пов'язана із характером утворення та періодичним стіканням плівки рідини, яка формується під час корозії нікелю з кисневою деполяризацією та складається з води і ацетату нікелю та оцтової кислоти, яка конденсується на поверхні зразка.

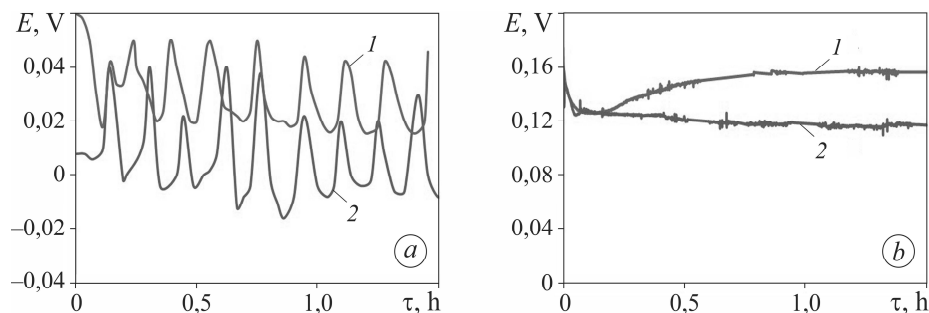


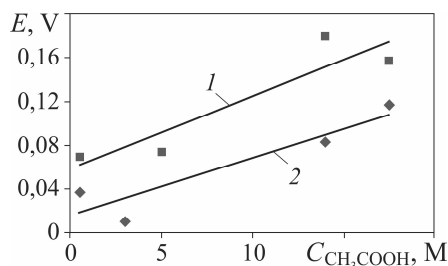
Рис. 1. Зміна потенціалу корозії в часі нікелевих покриттів на нікелевій основі у парі оцтової кислоти (а) та безводній оцтовій кислоті (б): 1 – матові; 2 – блискучі.

Fig. 1. Corrosion potential vs time of nickel coatings on nickel base in acetic acid vapour (a) and in anhydrous acetic acid (b): 1 – matte coatings; 2 – bright coatings.

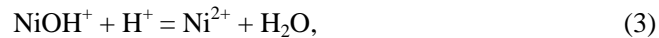
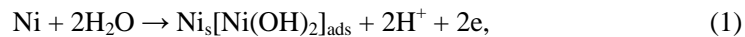
Потенціал нікелевих покриттів у безводній оцтовій кислоті спочатку різко знижується, а потім стабілізується менш ніж за 1 h (рис. 1б). Для блискучого нікелю значення потенціалу корозії є на 40...50 mV негативнішими, ніж для матового. Зміна потенціалу корозії нікелевих покриттів у розчинах оцтової кислоти мала такий же характер, як і в безводній. Значення потенціалів корозії нікелевих покриттів, установлених через 1 h вимірювань у розчинах оцтової кислоти, наведені на рис. 2.

Рис. 2. Залежність потенціалу корозії нікелевих осадів, установлених через 1 h вимірювань, від концентрації оцтової кислоти: 1 – матових нікелевих осадів; 2 – блискучих.

Fig. 2. Corrosion potential of nickel deposits (established after 1 h of measurements) vs acetic acid concentration: 1 – matte nickel deposits; 2 – bright.



Потенціали нікелевих покриттів у всіх розчинах стабілізувались упродовж години і зберігали своє значення протягом 4...6 h. З ростом концентрації оцтової кислоти потенціали зсуваються в область позитивніших значень (рис. 2). Значення потенціалів матових осадів є позитивнішими, ніж блискучих, в усьому діапазоні концентрацій оцтової кислоти. Це, ймовірно, зумовлено сформованою на поверхні матового покриття оксидною пасивною плівкою. Значення потенціалів як блискучих, так і матових покриттів свідчать про перебіг корозійних процесів з кисневою деполяризацією. Це стосується і корозійних випробувань нікелевих покриттів у парі оцтової кислоти. Тут узагальнений процес корозії, згідно з працею [12], можна описати такими реакціями:



Описаний вище механізм враховує утворення на поверхні нікелю пасивної плівки з кисневмісних сполук та їх взаємодію з оцтовою кислотою. Згідно з реакціями (2)–(4), як продукт утворюється вода. Це узгоджується з візуальними спостереженнями, оскільки під час корозії в парі оцтової кислоти на поверхні блискучих нікелевих покриттів насамперед утворюється плівка рідини зеленого кольору із розчинених у воді солей нікелю.

Однак на інтенсивність корозії нікелевих покриттів основний вплив має присутність в них сульфуру. Тому для визначення його дії на анодну поведінку нікелевих покриттів виконали анодні поляризаційні вимірювання (рис. 3).

Отримані потенціодинамічні анодні поляризаційні криві вказують на пасивний стан матового нікелевого покриття в широкому діапазоні потенціалів (рис. 3а), а для блискучого характерним є активне розчинення в усьому досліджуваному діапазоні. Підвищення концентрації кислоти від 0,5 до 5 М призводить до збільшення анодних струмів розчинення як для матових, так і блискучих нікелевих покриттів. Аналогічний вплив сульфуру на анодне розчинення нікелю в розведеній сульфатній кислоті продемонстровано раніше [1, 3–5] і вказано на його депасивувальну дію.

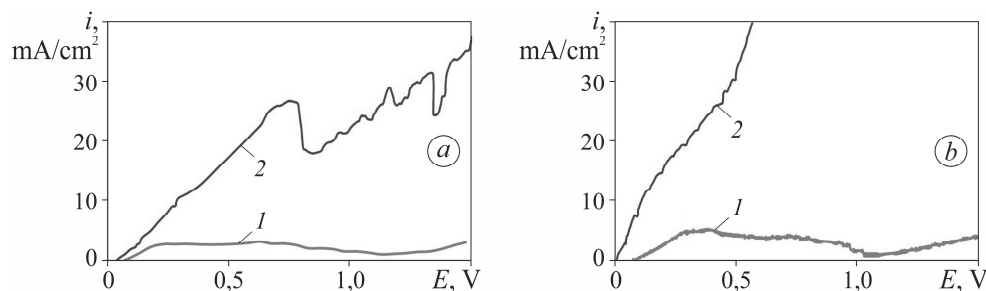


Рис. 3. Анодні поляризаційні криві, отримані на осадах матового (1) та блискучого (2) нікелю в розчинах оцтової кислоти: а – 0,5 М; б – 5 М.

Fig. 3. Anode polarization curves on matte (1) and bright (2) nickel deposits in acetic acid solutions: a – 0.5 M; b – 5 M.

Отже, отримані результати про депасивувальний вплив сульфуру, а також, що корозія нікелю може відбуватись з кисневою деполаризацією. Для підтвердження останнього та кількісної оцінки швидкості корозії здійснили масометричні вимірювання (табл. 1).

Швидкість корозії обох покриттів у повітрі в 5–10 разів вища, ніж в аргоні, як для безводної оцтової кислоти, так і її пари. Це є ще одним свідченням того, що корозія відповідних покриттів відбувається з кисневою деполаризацією. Сульфур у структурі блискучого нікелевого покриття також є причиною набагато швидшої корозії відповідних покриттів порівняно з матовими.

Також виявили, що збільшення концентрації оцтової кислоти від 0,5 до 17,5 М (безводна) призводить до пришвидшення корозії блискучих покриттів у ~ 10 разів. Зростання швидкості корозії нікелю, яка відбувається з катодним контролем, ймовірно, пов'язано з підвищенням вмісту розчиненого кисню в досліджуваних розчинах. У безводній оцтовій кислоті розчинність кисню становить ~ $5 \cdot 10^{-3}$ М, а у воді – $1,25 \cdot 10^{-3}$ М [13]. Вища швидкість корозії нікелевих покриттів у парі оцтової кислоти ймовірно спричинена конвекційним чинником, який

виникає внаслідок періодичного формування конденсаційної плівки розчину на поверхні металу та її руйнування під дією гравітаційних сил, що призводить до збільшення градієнта концентрації розчиненого кисню в плівці порівняно з розчином оцтової кислоти (див. рис. 1а).

Таблиця 1. Результати масометричного визначення швидкості корозії нікелевих осадів

Матеріал (нікель)	Середовище (оцтова кислота)	Швидкість корозії, g/(m ² ·h)	
Матовий	Пара	0,114	0,006*
Блискучий		1,458	0,118*
Матовий	Безводна	0,001	–
Блискучий		0,575	0,155*
Блискучий	Розчини 0,5 М	0,042	
	5 М	0,032	
	14 М	0,108	

* В атмосфері аргону.

Відмінність у корозійній поведінці блискучих і матових покриттів зумовлена різницею в кількості сульфуру, який входить до складу покриттів. За результатами рентгенофлуоресцентного аналізу вміст сульфуру у блискучих нікелевих покриттях становив ~ 0,25 wt.%, а у матових – 0,024 wt.%. Це зумовлює відмінність у складі продуктів корозії. Так, під час корозії блискучих нікелевих осадів у парі оцтової кислоти та її розчинах, окрім розчинних продуктів корозії, на їх поверхні утворюється плівка чорного кольору (рис. 4). На поверхні нікелевої фольги вона має кристалічну структуру (рис. 4а), а на поверхні титану за повного окиснення нікелевого покриття – аморфну (рис. 4б). Плівка характеризується підвищеним вмістом сірки. Отримані результати узгоджуються із працями [4, 5, 14], де під час анодного розчинення у розведеній сульфатній кислоті показано агломерацію включень сірки на поверхні нікелю та нікель-залізних сплавів (у яких сірка або адсорбована на поверхні, або знаходиться в структурі у вигляді твердого розчину). Зокрема, показано [5, 14] формування тонкої плівки сульфідів типу Ni_{2,5}Fe_{0,5}S₂ та Ni₃S₂ на нікель-залізному сплаві та нікелі, відповідно.

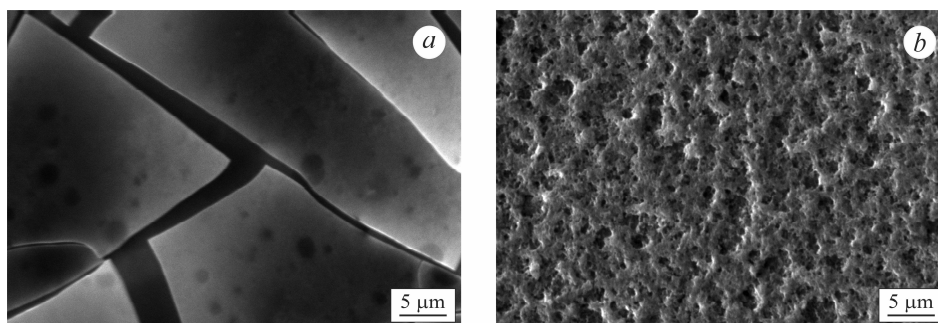


Рис. 4. SEM-зображення продуктів корозії блискучих нікелевих осадів на нікелі після 24 h корозійних випробувань (а) та 72 h корозійних випробувань на титані (б).

Fig. 4. SEM-images of corrosion products of bright nickel deposits on nickel after 24 h of corrosion tests (a) and after 72 h of corrosion tests on titanium (b).

Вміст сірки у чорній плівці на поверхні нікелевої фольги становить ~ 22 at.% [10]. Він є близьким до того, що відповідає стехіометричній сполуці Ni_3S_2 , а саме 26,6 at.%. Утворення плівки з Ni_3S_2 підтверджено рентгеноструктурним аналізом продуктів корозії нікелю, отриманих за експонування в парі оцтової кислоти, для яких спостерігаємо збіг піків з теоретичними [10] для Ni_3S_2 за значень 2θ , degree: 31,15; 38,08; 50,19; 50,33 (рис. 5). Формування та стабільність Ni_3S_2 у досліджуваних інтервалах потенціалів та рН узгоджується з результатами діаграми стану потенціал–рН системи Ni–S [14, 15].

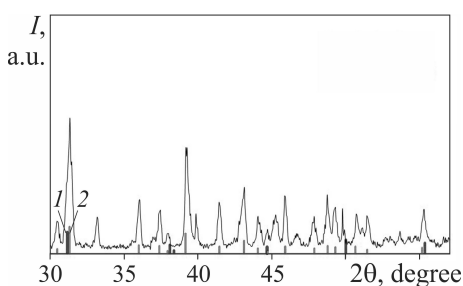


Рис. 5. XRD-спектри продуктів корозії блискучих нікелевих осадів:
1 – Ni_3S_2 ; 2 – $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Fig. 5. XRD spectra of corrosion products of bright nickel deposits:
1 – Ni_3S_2 ; 2 – $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Результати енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX) поверхні блискучих нікелевих покриттів, нанесених на титанову основу (рис. 6), показують, що під час корозійного руйнування нікелевого покриття інтенсивність спектрів нікелю зменшується, а за повного його окиснення з'являється виражений спектр титану, що вказує на пористу структуру плівки продуктів корозії.

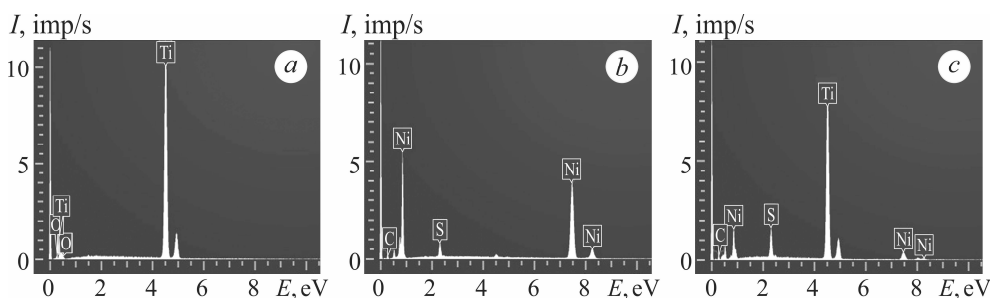
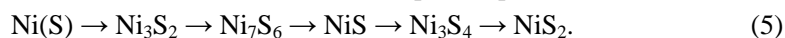


Рис. 6. EDX-спектри поверхні титанових зразків після експонування 24 h (b) та 72 h (a, c) в безводній оцтовій кислоті: a – титанова фольга без покриття; b, c – з блискучим нікелевим покриттям.

Fig. 6. EDX-spectra of the surface of titanium samples after exposition 24 h (b) and 72 h (a, c) to anhydrous acetic acid: a – uncoated titanium foil; b, c – with a bright nickel coating.

Результати визначення кількісного складу продуктів корозії блискучих нікелевих покриттів на титановій основі наведені у табл. 2. Для визначення вмісту сірки та нікелю в продуктах корозії нікелевих покриттів титан та кисень у розрахунках не враховували.

Отримані результати вказують на закономірне зростання відносного вмісту сірки в покритті, що досягає 41,8 wt.% за повного його окиснення (табл. 2). Такий вміст сірки відповідає сполуці типу Ni_3S_4 . Спираючись на результати діаграми стану системи нікель–сірка [16], можна виокремити видозміну сульфідів нікелю, яка відбуватиметься внаслідок збільшення концентрації сірки в системі



Таблиця 2. Кількісний склад продуктів корозії блискучих нікелевих покриттів на титановій основі

Титанова основа		Титанова основа із частково розчиненим Ni покриттям та продуктами корозії		Титанова основа із продуктами корозії Ni, покриття розчинене повністю	
Елемент	wt.%	Елемент	wt.%	Елемент	wt.%
O	4,93	S	3,98	S	41,8
Ti	95,07	Ni	96,02	Ni	58,2

Таким чином, унаслідок корозії блискучого нікелевого покриття у розчинах чи парі оцтової кислоти на початковому етапі на його поверхні формується плівка з Ni_3S_2 , як показано раніше [10] і узгоджується з результатами [14, 15]. Надалі внаслідок розчинення нікелю можливе утворення складніших та з більшим вмістом сірки сульфідів, що підтверджується кількісним визначенням продуктів корозії (табл. 2). Крім цього, показано [17], що Ni_3S_2 може піддаватись самовільній поверхневій реструктуризації з утворенням NiS. Очевидно, що за умов, які досягаються за експонування блискучих нікелевих покриттів на титановій основі в оцтовій кислоті та її парі, реструктуризація осаду нікелю та продукту корозії Ni_3S_2 може відбуватись за схемою (5) та дещо глибше з утворенням Ni_3S_4 .

Отже, сірка у структурі блискучих нікелевих осадів пришвидшує їх корозію як у розчинах, так і в парі оцтової кислоти. Причиною цього, з одного боку, є порушення сіркою структури пасивної плівки та пригнічення пасивації нікелю [5, 14]. З іншого боку, сульфідні нікелю, які утворюються на поверхні покриттів при корозії, є ефективними каталізаторами електровідновлення кисню [17–20]. Стимулювання ними корозійних процесів можливе внаслідок утворення короткозамкненого гальванічного елемента, де сульфід нікелю є катодною ділянкою, на якій відновлюється кисень, а на анодних ділянках розчиняється нікель [10].

ВИСНОВКИ

На основі хронопотенціометричних та порівняльних масометричних вимірювань швидкості корозії встановлено, що у парі, безводній оцтовій кислоті та її розчинах нікелеві покриття кородують із кисневою деполяризацією. Показано, що швидкість корозії обох типів досліджуваних нікелевих осадів у парі є більшою, ніж у безводній оцтовій кислоті та її розчинах, що пов'язано із різницею в умовах транспортування кисню до поверхні кородуючого металу. Висока швидкість корозії блискучих нікелевих покриттів у парі, безводній оцтовій кислоті та її розчинах зумовлена включенням сірки у структуру покриття. Такий вплив сірки на корозійні процеси можна пояснити, з одного боку, блокуванням сіркою утворення пасивної оксидної плівки на нікелі, з іншого, каталітичним впливом сульфідів нікелю на електрохімічне відновлення кисню, швидкість якого є визначальною для корозії нікелю з кисневою деполяризацією. Показано, що плівка продуктів корозії на поверхні блискучих нікелевих осадів за експонування у парі та розчинах оцтової кислоти складається із сульфідів нікелю змінного стехіометричного складу.

1. Oudar J. and Marcus P. Role of adsorbed sulphur in the dissolution and passivation of nickel and nickel-sulphur alloys // Applications of Surface Science. – 1979. – 3. – P. 48–67.
2. Kouncheva M., Raichevski G., and Vitkova St. The effect of sulphur and carbon inclusions on the corrosion resistance of electrodeposited NiFe alloy coatings // Surf. and Coat. Techn. – 1987. – 31. – P. 137–142.
3. Marcus P. and Talah H. The sulphur-induced breakdown of the passive film and pitting studied on nickel and nickel alloys // Corr. Sci. – 1989. – 29. – P. 455–463.

4. *Marcus P., Teissier A., and Oudar J.* The influence of sulphur on the dissolution and the passivation of a nickel-iron alloy. I. Electrochemical and radiotracer measurements // *Corr. Sci.* – 1984. – **24**. – P. 259–268.
5. *Marcus P., Oleffjord I., and Oudar J.* The influence of sulphur on the dissolution and the passivation of a nickel-iron alloy. II. Surface analysis by esca // *Corr. Sci.* – 1984. – **24**. – P. 269–278.
6. *Effects of saccharin and thiourea on sulfur inclusion and coercivity of electroplated soft magnetic CoNiFe film* / T. Osaka, T. Sawaguchi, F. Mizutani, T. Yokoshima, M. Takai, and Y. Okinakab // *J. of the Electrochem. Soc.* – 1999. – **146**, № 9. – P. 3295–3299.
7. *Mechanism of saccharin transformation to metal sulfides and effect of inclusions on corrosion susceptibility of electroplated CoFe magnetic films* / I. Tabakovic, S. Riemer, K. Tabakovic, M. Sun, and M. Kief // *J. of the Electrochem. Soc.* – 2006. – **153**, № 8. – P. 586–593.
8. *Захист сталевих деталей від корозії гальванічними покриттями зі сплава Ni–W* / О. В. Лінючева, М. І. Донченко, Д. Ю. Ущাপовський, Р. М. Редько, М. В. Бик // *Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво: зб. наук. праць.* – Харків: НТУ “ХПІ”, 2015. – С. 247.
9. *Effect of saccharin on corrosion resistance of bright Ni coatings under conditions simulating a wet tropical climate* / D. Y. Ushchapovskiy, S. V. Frolenkova, M. V. Byk, O. V. Linyucheva, T. I. Motronyuk, and V. V. Klus // *Materialstoday Proc.* – 2019. – **6**, № 2. – P. 171–177.
10. *Corrosion resistance of bright nickel coatings in the vapor of acetic acid* / D. Y. Ushchapovskiy, M. V. Byk, O. V. Linyucheva, S. V. Frolenkova, R. M. Red'ko, V. V. Yakubenko // *Materials Science.* – 2020. – **55**. – P. 656–663.
11. *Search RRUFF Sample Data.* – <https://ruff.info/d/R061074>
12. *Badea G. E. and Badea T.* Electrochemical behavior of nickel in aqueous acetic acid solutions // *Revue Roumaine de Chimie.* – 2008. – **53**, № 4. – P. 291–295.
13. *Difusivity and solubility measurement of oxygen in water acetic acid sodium acetate solutions on a rotating ring disc electrode* / J. Lozar, B. Bachelot, G. Falgayrac and A. Savall // *Electrochimica Acta.* – 1998. – **43**, № 21–22. – P. 3293–3296.
14. *Marcus Ph.* Corrosion Mechanisms in Theory and Practice. – CRC Press, Taylor & Francis Group, 2012. – P. 395–416.
15. *Marcus P. and Protopopoff E.* Potential pH diagrams for sulfur and oxygen adsorbed on nickel in water at 25 and 300°C // *J. Electrochem. Soc.* – 1993. – **140**, № 6. – P. 1571–1575.
16. *Studies on sulfur poisoning and development of advanced anodic materials for waste-to-energy fuel cells applications* / F. Zaza, C. Paoletti, R. LoPresti, E. Simonetti and M. Pasquali // *J. of Power Sources.* – 2010. – **195**. – P. 4043–4050.
17. *Surface restructuring of nickel sulfide generates optimally coordinated active sites for oxygen reduction catalysis* / B. Yan, D. Krishnamurthy, C. H. Hendon, S. Deshpande, Y. Surendranath, and V. Viswanathan // *Joule.* – 2017. – **1**, № 3. – P. 600–612.
18. *Iwaya W., Takase S., and Shimizu Y.* Wet-chemical preparation and oxygen reduction properties of nickel-based sulfide electrocatalysts for polymer electrolyte fuel cell // *Electrochemistry.* – 2011. – **79**, № 5. – P. 364–366.
19. *Heazlewoodite, Ni₃S₂: A potent catalyst for oxygen reduction to water under benign conditions* / J. M. Falkowski, N. M. Concannon, B. Yan, and Y. Surendranath // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – **137**, № 25. – P. 7978–7981.
20. *A membrane-free neutral pH formate fuel cell enabled by a selective nickel sulfide oxygen reduction catalyst* / B. Yan, N. M. Concannon, J. D. Milshtein, F. R. Brushett, and Y. Surendranath // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2017. – **56**. – P. 7496–7499.

Одержано 15.01.2021