

УДК 544.654.2+544.473

**ВЛАСТИВОСТІ ГАЛЬВАНІЧНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ НІКЕЛЮ  
ЯК ЕЛЕКТРОДІВ ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ**

С. А. ГАЛАЙЧАК, С. А. КОРНІЙ, Б. М. ДАЦКО, М. В. ДАНИЛЬЧУК,  
М. Р. ЧУЧМАН

*Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів*

Електрохімічним синтезом одержано покриття Ni–Mo–B із 7...27 wt% молибдену і 0,75...1,36 wt% бору. Методами сканівної електронної мікроскопії, енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу та титриметрії визначено морфологію їх поверхні та елементний склад. Лінійною вольтамперометрією оцінено каталітичну активність покриттів у 1 М розчині КОН і встановлено її залежність від вмісту молибдену. Перенапряга реакції виділення водню на найефективнішому каталізаторі становила 0,194 В ( $j = 100 \text{ mA/cm}^2$ ), а густина струму обміну 0,16 А/см<sup>2</sup>. Реакція виділення водню на покриттях перебігає за комбінованим механізмом Вольмера–Гейровського. Виявлено ефективність таких покриттів як електрокаталізаторів для одержання “зеленого” водню лужним електролізом.

**Ключові слова:** водень, реакція виділення водню, лужний електроліз, електрокаталіз, саморегулювальний електроліт, електроосаджені Ni–Mo–B покриття, вольтамперометрія.

The Ni–Mo–B coatings with a molybdenum content of 7...27 wt% and boron content of 0.75...1.36 wt% were obtained by electrochemical synthesis. Their surface morphology and elemental composition were analyzed using the methods of scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray microanalysis and titrimetric method. The catalytic activity of the coatings in a 1 M KOH solution was evaluated by linear voltammetry, revealing that the molybdenum content has an influence on this activity. The hydrogen evolution reaction overpotential on the most effective catalyst was 0.194 V ( $j = 100 \text{ mA/cm}^2$ ), with an exchange current density of 0.16 A/cm<sup>2</sup>. The hydrogen evolution reaction on the coatings follows a combined Volmer–Heyrovsky mechanism. These results demonstrate the effectiveness of these coatings as electrocatalysts for the production of “green” hydrogen through alkaline electrolysis.

**Keywords:** hydrogen, hydrogen evolution reaction, alkaline electrolysis, electrocatalysis, self-regulating electrolyte, electrodeposited Ni–Mo–B coatings, voltammetry.

**Вступ.** Згідно з Європейським зеленим курсом до 2050 р. викопне паливо слід повністю замінити водневим [1]. Водень отримують різними методами, найчастіше – електролізом водних розчинів зі застосуванням дороговартісного платинового каталізатора [2]. Є чимало матеріалів для його заміни [3–5]. Нікель – активний каталізатор одержання водню із лужних розчинів, який можна легувати іншими елементами, наприклад, молибденом, кобальтом, фосфором, бором тощо [6–10]. Систему Ni–Mo розглядають як альтернативу платиновому каталізатору, оскільки вона корозійнотривка і зі збільшенням кількості молибдену перенапряга виділення водню знижується до такої на платині [11–13]. Сплави і покриття такої системи отримують сплавленням або електроосадженням. Останнє економічніше і дає можливість, змінюючи режими електролізу, формувати покриття з різними

Контактна особа: С. А. ГАЛАЙЧАК, e-mail: svitylagolovey@gmail.com

хімічними складами і морфологією поверхні [12, 14–16]. Однак за високих концентрацій молибдену покриття напружені, і на їх поверхні виявляють тріщини [17]. Напруженість можна знизити відповідною термообробкою або введенням третього компонента, зокрема бору, який їх релаксуватиме.

Нижче вивчено каталітичну активність покриття Ni–Mo–B з різними хімічним складом і морфологією поверхні до реакції виділення водню у 1 М розчині КОН.

**Методи випробувань.** Покриття осаджували на мідні пластини, які заздалегідь шліфували SiC-папером (зернистістю 1000 grit) і промивали в дистильованій воді ультразвуковим очищувачем, щоб видалити залишки абразиву, знежирювали в ацетоні та висушували у повітрі. Електроліз виконували у саморегульованому електроліті [17], до якого додавали 100 г/л суспензії бору за pH 9 (аміак), температури  $60 \pm 1^\circ\text{C}$ , густини струму 0,5; 1; 2,5; 5 і 10 A/dm<sup>2</sup> та швидкості перемішування 300 rpm упродовж 1 h. Як анод використовували нікелеву пластину.

Електрохімічно покриття досліджували при кімнатній температурі за потенціодинамічного режиму на потенціостаті-гальваностаті Mtech SPG-500 fast за швидкості розгортки потенціалу 1 mV/s, починаючи від потенціалу –900 mV, у 1 М розчині КОН (22°C), з якого видаляли кисень барботуванням аргону. Електрод порівняння – хлоридсрібний типу ЭВЛ-1М1, допоміжний – платиновий. Робоча площа зразків 0,2 см<sup>2</sup>. Результати вимірювань усереднювали після випробувань трьох зразків. Потенціали відновлення та окиснення виміряли відносно Ag|AgCl|KCl (насиченого) електрода та перераховували на стандартний водневий електрод.

Каталітичну активність покриттів до реакції виділення водню оцінювали за кінетичними параметрами із катодних віток поляризаційних кривих (коефіцієнтами *a* і *b* з рівняння Тафеля, густиною струму обміну реакції виділення водню *j*<sub>0</sub>, її перенапрягою  $\eta$  за густини струму 100 mA/cm<sup>2</sup> та коефіцієнтом масоперенесення  $\alpha$ ).

Морфологію та елементний склад покриттів досліджували за допомогою сканівного електронного мікроскопа Zeiss EVO-40XVP та енергодисперсійного спектрометра Oxford INCA ENERGY 350. Вміст бору визначали титруванням проб зразків 0,1 М розчином NaOH [18]. Рельєф поверхні покриттів вивчали на безконтактному тривимірному інтерференційному профілометрі “Micron-alpha”. Шорсткість оцінювали за середнім коефіцієнтом *R*<sub>a</sub>.

**Результати та їх обговорення.** Виявили, що гальваноосади, отримані за різних густин струму, містять нікель, молибден і бор (табл. 1).

**Таблиця 1. Результати хімічного аналізу і коефіцієнт шорсткості покриттів Ni–Mo–B**

| Густина струму, A/dm <sup>2</sup> | Хімічний склад покриттів, wt% |    |      | <i>R</i> <sub>a</sub> |
|-----------------------------------|-------------------------------|----|------|-----------------------|
|                                   | Ni                            | Mo | B    |                       |
| 0,5                               | 71,85                         | 27 | 1,15 | 2,492                 |
| 1                                 | 78,25                         | 21 | 0,75 | 1,999                 |
| 2,5                               | 83,64                         | 15 | 1,36 | 2,775                 |
| 5                                 | 91                            | 8  | 1    | 2,271                 |
| 10                                | 92,98                         | 6  | 1,02 | 2,044                 |

Вміст молибдену з ростом густини струму зменшується внаслідок збільшення інтенсивності реакції виділення водню, зумовленого зміщенням електродного потенціалу у від’ємніший бік [17]. Концентрація бору в покриттях, сформованих

за різних густин струму, відрізняється несуттєво, однак, закономірність її впливу на коефіцієнт шорсткості покриттів чітка: з її збільшенням на 0,75...1,36 wt% він зростає на ~ 28%.

Після додаткового легування покриття бором утворюється дрібнокристалічна глобулярна поверхня з рівномірно розподіленими його частинками (темні крапління). Пор і тріщин на них не зафіксували (рис. 1).

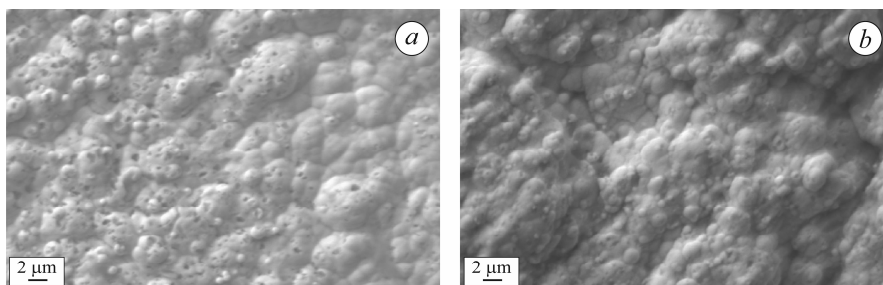


Рис. 1. Зображення поверхні покриттів із 27 (a) та 6 wt% Mo (b), одержані методом сканівної електронної мікроскопії.

Fig. 1. Images of the coating surfaces with 27 (a) and 6 wt% Mo (b), obtained by the method of scanning electron microscopy.

Поляризаційні криві катодного відновлення водню на сформованих у 1 М КОН покриттях подані на рис. 2. З'ясували, що перенапряга виділення водню на електрокаталізаторах чітко корелює із вмістом молібдену: за його збільшення від 6 до 27 wt% знижується на 0,34 V.

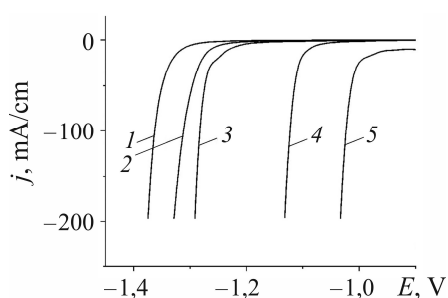


Рис. 2. Катодні поляризаційні залежності відновлення йонів водню на електродах із вмістом молібдену (wt%): 1 – 6; 2 – 8; 3 – 15; 4 – 21; 5 – 27.

Fig. 2. Cathodic polarization curves for hydrogen ion reduction on molybdenum-containing electrodes with the following molybdenum content (wt%): 1 – 6; 2 – 8; 3 – 15; 4 – 21; 5 – 27.

Таблиця 2. Кінетичні параметри реакції виділення водню на покриттях Ni–Mo–B

| Номер кривої<br>(див. рис. 2) | $\eta$ , V<br>( $j = 100 \text{ mA/cm}^2$ ) | $-a$ ,<br>V | $-b$ ,<br>V·dec | $j_0$ ,<br>A/cm <sup>2</sup> | $\alpha$ |
|-------------------------------|---------------------------------------------|-------------|-----------------|------------------------------|----------|
| 1                             | 0,554                                       | 0,237       | 0,111           | 0,007                        | 0,49     |
| 2                             | 0,484                                       | 0,087       | 0,079           | 0,024                        | 0,68     |
| 3                             | 0,454                                       | 0,093       | 0,069           | 0,045                        | 0,78     |
| 4                             | 0,294                                       | 0,087       | 0,063           | 0,042                        | 0,86     |
| 5                             | 0,194                                       | 0,086       | 0,108           | 0,16                         | 0,5      |

Результати оброблення кривих на рис. 2 у координатах рівняння Тафеля наведено у табл. 2. Показником високої активності каталізаторів є зниження коефіцієнтів  $a$  і  $b$  та підвищення густини струму обміну реакції виділення водню  $j_0$ . Для покриття із 6 wt% молібдену коефіцієнт  $a$  становить  $-0,237 \text{ V}$ , а  $b$  дорівнює  $-0,111 \text{ V·dec}$ , густина струму обміну  $0,007 \text{ A/cm}^2$ . Оскільки тафелівський нахил

близький до 0,118 V-dec, можна зробити висновок, що лімітує реакція Вольмера. Тому водень виділяється за змішаним механізмом Вольмера–Гейровського. Коефіцієнт масоперенесення близький до теоретичного значення 0,5. Зі збільшенням вмісту легувального компонента значення коефіцієнтів Тафеля зменшуються, що вказує на підвищення швидкості електрохімічної реакції виділення водню. Варто зауважити, що з ростом вмісту молібдену від 6 до 27 wt% густина струму обміну реакції виділення водню зростає у ~ 23 рази. Зміна хімічного складу покриттів не впливає на природу лімітувальної реакції, а отже, на механізм виділення водню.

Іншою важливою ознакою під час вибору електрокаталізаторів реакції виділення водню є пролонгованість їх дії і стабільність у часі електродного потенціалу. У табл. 3 подано експериментальні значення потенціалів електродів за густини струму 100 mA/cm<sup>2</sup> упродовж 12 h, які свідчать про стабільність роботи електрокаталізаторів у лужному середовищі.

**Таблиця 3. Значення потенціалів електрокаталізаторів з різним вмістом молібдену в 1 М розчині КОН**

| Вміст Мо, wt% | 6     | 8     | 15    | 21    | 27    |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Потенціал, V  | –1,38 | –1,32 | –1,28 | –1,12 | –1,02 |

Під час електронної синергетичної взаємодії атомів Ni та Мо адсорбційні властивості поверхні поліпшуються. Це зумовлено здатністю атомів Ni до дисоціації води та атомів Мо до адсорбції водню [13]. Отже, електрокаталітичну активність покриттів можна пояснити синергетичним ефектом між атомами металів внаслідок їх співосадження. Атоми бору збільшують питому площу поверхні і знижують внутрішні напруження у покриттях, подовжуючи термін їх експлуатації.

### ВИСНОВКИ

Встановлено закономірності впливу густини струму електроосадження на хімічний склад і морфологію поверхні покриттів Ni–Mo–B, отриманих зі саморегульовального електроліту. Сформовано дрібнокристалічні покриття із вмістом молібдену 6...27 wt% і бору 0,75...1,36 wt% без пор і тріщин. Виявлено, що покриття із максимальним вмістом молібдену проявляє електрокаталітичну здатність до реакції виділення водню із лужного середовища, яка перебігає із перенапругою 0,194 V (тафелівський нахил 0,108 V-dec, густина струму обміну 0,16 A/cm<sup>2</sup>). Одержані покриття забезпечують стабільні значення електродного потенціалу, а отже, придатні як каталізатори отримання “зеленого водню”.

1. *Energy transition scenarios: What policies, societal attitudes, and technology developments will realize the EU Green Deal?* / K. Hainsch, K. Löffler, T. Burandt, H. Auer, P. Granado, P. Pisciella, and S. Zwickl-Bernhard // *Energy*. – 2022. – **239**. – Article number 122067. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.122067>
2. Santos D. M., Sequeira C. A., and Figueiredo J. L. Hydrogen production by alkaline water electrolysis // *Química Nova*. – 2013. – **36**. – P. 1176–1193. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000800017>
3. *Electrodeposited Ni–Mo coatings as electrocatalytic materials for green hydrogen production* / V. Protsenko, L. Bobrova, T. Butyrina, A. Baskevich, S. Korniy, and F. Danilov // *Heliyon*. – 2023. – **9**. – Article number e15230. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e15230>
4. *Surface design strategy of catalysts for water electrolysis* / B. Zhou, R. Gao, J. Zou, and H. Yang // *Small*. – 2022. – **18**, № 27. – Article number 2202336. <https://doi.org/10.1002/sml.202202336>
5. Wang S., Lu A., and Zhong C. J. Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts // *Nano Convergence*. – 2021. – **8**, № 1. – Article number 4. <https://doi.org/10.1186/s40580-021-00254-x>
6. Santos D. and Sequeira C. Hydrogen production by alkaline water electrolysis // *Quim. Nova*. – 2013. – **36**. – P. 1176–1193. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000800017>

7. Zeng M., and Li Y. Recent advances in heterogeneous electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction // *J. Mater. Chem. A.* – 2015. – **3**, № 29. – P. 14942–14962. <https://doi.org/10.1039/C5TA02974K>
8. Nickel-based electrocatalysts for energy-related applications: oxygen reduction, oxygen evolution, and hydrogen evolution reactions / V. Vij, S. Sultan, A. Harzandi, A. Meena, J. Tiwari, W. Lee, T. Yoon, and K. Kim // *ACS Catal.* – 2017. – **7**. – P. 7196–7225. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01800>
9. Raj I. A. Nickel-based, binary-composite electrocatalysts for the cathodes in the energy-efficient industrial production of hydrogen from alkaline-water electrolytic cells // *J. Mater. Sci.* – 1993. – **28**. – P. 4375–4382. <https://doi.org/10.1007/BF01154945>
10.  $NiP_2$  as an efficient non-noble metal cathode catalyst for enhanced hydrogen isotope separation in proton exchange membrane water electrolysis / C. Hu, F. Ding, C. Lv, L. Zhou, N. Zeng, A. Liu, and T. Tang // *Sep. Purif. Technol.* – 2025. – **352**. – Article number 128249. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.128249>
11. Park S., To D., and Myung, N. A review of nickel-molybdenum based hydrogen evolution electrocatalysts from theory to experiment // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2023. – **651**. – Article number 119013. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2022.119013>
12. Nickel-molybdenum alloy catalysts for the hydrogen evolution reaction: Activity and stability revised / M. Schalenbach, F. Speck, M. Ledendecker, O. Kasian, D. Goehl, A. Minngers, and K. Mayrhofer // *Electrochim. Acta.* – 2018. – **259**. – P. 1154–1161. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.069>
13. A review and perspective on molybdenum-based electrocatalysts for hydrogen evolution reaction / W. Hua, H. Sun, F. Xu, and J. Wang // *Rare Metals.* – 2020. – **39**. – P. 335–351. <https://doi.org/10.1007/s12598-020-01384-7>
14. Bigos A., Beltowska-Lehman E., and Kot M. Studies on electrochemical deposition and physicochemical properties of nanocrystalline Ni–Mo alloys // *Surf. Coat. Technol.* – 2017. – **317**. – P. 103–109. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.03.036>
15. Donten M., Cesiulis H., and Stojek Z. Electrodeposition of amorphous/nanocrystalline and polycrystalline Ni–Mo alloys from pyrophosphate baths // *Electrochim. Acta.* – 2005. – **50**. – P. 1405–1412. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.08.028>
16. Electrodeposition and characterization of Ni–Mo alloy as an electrocatalyst for alkaline water electrolysis / S. Shetty, M. Sadiq, D. Bhat, and A. Hegde // *J. Electroanal. Chem.* – 2017. – **796**. – P. 57–65. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.05.002>
17. Characterization and electrodeposition mechanism of Ni–Mo coatings from self-regulating electrolyte / S. Korniy, S. Halaichak, M. Chuchman, M. Khoma, and V. Vynar // *Results in Surfaces and Interfaces.* – 2024. – **17**. – Article number 100305. <https://doi.org/10.1016/j.rsufi.2024.100305>
18. Blumenthal H. and Fall W. Potentiometric determination of boron in nickel boride // *Anal. Chem.* – 1953. – **25**, № 7. – P. 1120–1122. <https://doi.org/10.1021/ac60079a037>

Одержано 03.08.2024