

Майзеліс А.О.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ СКЛАДОВИХ ШАРІВ МУЛЬТИШАРОВИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ СПЛАВІВ NI-ZN-CU У РЕАКЦІЇ ВИДІЛЕННЯ КИСНЮ

В роботі показано, що одним з найважливіших напрямків розвитку каталізаторів реакції виділення кисню для різних пристроїв зберігання та перетворення енергії є розробка економічно ефективних та високопродуктивних електрокаталізаторів на основі сплавів, гідроксидів і оксидів нікелю. Стаття присвячена оцінці доцільності застосування мультишарових покриттів, в яких періодично чергуються нано- та субмікророзмірні шари сплавів Ni-Zn-Cu і сумішей цих металів з гідроксидами, в реакції виділення кисню в лужному електролізі. Розглянуто електрохімічні закономірності осадження і розчинення одношарових і бішарових тонких плівок сплавів Ni-Zn-Cu, що є складовими мультишарових покриттів, в аміакатно-гліцинатних розчинах, та визначено їх ефективність в процесі виділення кисню в лужному розчині. Використано методи циклічної вольтамперометрії (ЦВА), анодної стріпінг-вольтамперометрії та лінійної вольтамперометрії за допомогою потенціостату MTech SPG-500L. З'ясовано, що при збільшенні поляризації осадження шарів сплавів зменшується внесок збагачених цинком і міддю фаз в склад плівок і збільшується частка фаз, збагачених нікелем. Показано, що значення струмів обміну для сплавів вищі за значення струму обміну реакції виділення кисню на нікелі. Визначено, що одношарове покриття, яке позначене як «-1,15» і яке осаджується при потенціалі -1,15В, бішарові покриття «-1,15/-1,3» і «-1,3/-1,15», які осаджуються двоімпульсним методом при відповідних потенціалах, та покриття «-1,15/1,3-EO» і «-1,3/-1,15-EO», які додатково електрохімічно обробляють з метою знецинкування, за зменшенням перенапруги виділення кисню по відношенню до виділення кисню на нікелевій плівці, при густині струму 10 мА/см² розташовуються в ряд «-1,15/-1,3» (-66 мВ) < «-1,3/-1,15» (-80 мВ) < «-1,15» (100 мВ) < «-1,3/-1,15-EO» (-114 мВ) < «-1,15/1,3-EO» (-116 мВ), а при густині струму 230 мА/см² цей ряд має вигляд «-1,15» (-127 мВ) < «-1,3/-1,15» (-177 мВ) < «-1,15/1,3-EO» (-246 мВ) < «-1,15/-1,3» (-249 мВ) < «-1,3/-1,15-EO» (-290 мВ).

Ключові слова: сплав Ni-Zn-Cu, виділення кисню, мультишарове покриття, оксогідроксиди, струм обміну.

Постановка проблеми. Сплави на основі нікелю широко застосовуються як каталізатори різних процесів, серед яких окислення молекул води до молекул кисню відіграє важливу роль. Електрохімія кисню має велике значення для різних пристроїв зберігання та перетворення енергії. Реакція виділення кисню (РВК) є ключовою реакцією, що використовується в електролізерах води (при виробництві зеленого водню) і метал-повітряних батареях, що перезаряджаються.

Еталонними каталізаторами РВК визнані оксиди іридію та рутенію. Проте їхня висока ціна та обмежені ресурси перешкоджають застосуванню у великих масштабах. Для вирішення цих проблем велика увага приділяється розробці економічно ефективних та високопродуктивних електрокаталізаторів РВК.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. РВК здійснюється на окисленій до виділення кисню поверхні металів та сплавів [1]. Використовують

й оксидні покриття, що містять оксиди нікелю, заліза, кобальту на інертній підкладці, наприклад, вуглецевих матеріалах. Запропоновані покриття Co₃O₄ [2, 3], Fe(Co)OОН [4], [5]. Все більший інтерес привертають шаруваті подвійні гідроксиди перехідних металів завдяки своїм чудовим показникам реакції виділення кисню [6]. У [7] представлено систематичне дослідження серії самопідтримуваних біметалічних гідроксидів на нікелевій піні та їх показників по відношенню до реакції виділення кисню у лужних електролітах. Показано, що ці електроди демонструють значно більшу активність ОЕР, ніж оксид рутенію. Однак пошук ефективних недорогих та стабільних каталізаторів триває. Зокрема, перспективні мультишарові метал-гідроксидні покриття [8].

Постановка завдання. Метою досліджень було порівняння активності складових шарів мультишарових покриттів на основі сплавів Ni-Zn-Cu в реакції виділення кисню у лужному середовищі.

Виклад основного матеріалу. Методика. Циклічні поляризаційні залежності (ЦВА) та анодні поляризаційні залежності одержані з використанням потенціостату MTech SPG-500L у триелектродній комірці на електродах з платини площею 1 см². Використано насичений хлорид-срібний електрод порівняння, відносно якого наведені потенціали. Значення рН електролітів контролювали рН-метром СТ-6020А. Склади електролітів, в яких проводили дослідження, наведені в табл. 1. Електроліт для осадження нікелю позначено як «Ni», електроліт для осадження сплаву Ni-Zn-Cu – як «NiZnCu» та електроліт для розчинення плівок – як «AB».

Результати досліджень. На рисунку 1 представлено циклічні поляризаційні залежності на платині в аміакатно-гліцинатних електролітах для осадження нікелю (кр. 2, електроліт «Ni» у табл. 1), і для осадження мультишарових покриттів на основі сплавів Ni-Zn-Cu (кр. 1, електроліт «NiZnCu» за даними табл. 1). Залежності отримані починаючи з потенціалу розімкненого кола з розгорткою спочатку у катодну сторону, потім – у аноду. На відміну від виділення нікелю, катодна гілка виділення сплаву, що має кросовер (рис. 1, вставка а), вказує на наявність утруднень зародкоутворення на поверхні електроду, внаслідок чого, в сполученні з більшими утрудненнями виділення водню на поверхні сплаву, вона розташовується при більш негативних значеннях потенціалу. Анодна гілка ЦВА в електроліті для осадження нікелю (кр. 2) починається з області потенціалів його активного розчинення, але анодна гілка в електроліті для осадження сплаву (кр. 1) починається при більш позитивних значеннях потенціалу, що свідчить про відсутність в осаді сплаву вільного нікелю. Піки на анодній гілці сплаву (рис. 1, вставка б) належать процесам послідовного окислення фаз, збагачених цинком, міддю і нікелем [9].

Для формування двохімпульсним потенціостатичним методом мультишарових покриттів, в яких перемежуються шари сплаву Ni-Zn-Cu і суміші металів з їх гідроксидами, осаджували шари сплаву при значеннях потенціалу, які відповідають значенням густини струму вище і нижче граничного на катодній гілці ЦВА (кр. 1 рис. 1).

Для визначення фазового складу плівок, їх осаджували з аміакатно-гліцинатного електроліту «NiZnCu» при потенціалі –1,15 В і –1,3 В на катоді з платини і розчиняли в лужному аміачно-гліцинатному електроліті (рис. 2), що не має іонів металів [9]. Порівняння анодних вольтамперо-

грам їх розчинення вказує на зменшення внеску збагачених цинком фаз в склад плівок при збільшенні поляризації при осадженні (менша площа перших піків на кр. 2 в порівнянні з кр. 1), відсутність фази, збагаченої міддю (пік при 0,15 В) та збільшення частки фаз, збагачених нікелем (більша площа останнього піку на кр. 2).

Таблиця 1

Склади електролітів

Компонент	Концентрація компонента, моль/дм ³		
	«NiZnCu»	«Ni»	«AB»
Нікелю сульфат NiSO ₄ ·5H ₂ O	0,019	0,357	-
Цинку сульфат ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0,292	-	-
Міді сульфат ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0,002	-	-
Гліцин	0,252	0,643	0,5
Амонію сульфат (NH ₄) ₂ SO ₄	0,200	0,139	-
Амонію гідроксид NH ₄ OH	0,270	1,864	-
KCl	0,2	0,2	-
Амонію хлорид NH ₄ Cl	-	-	0,5
pH	8,5	8,5	10,5

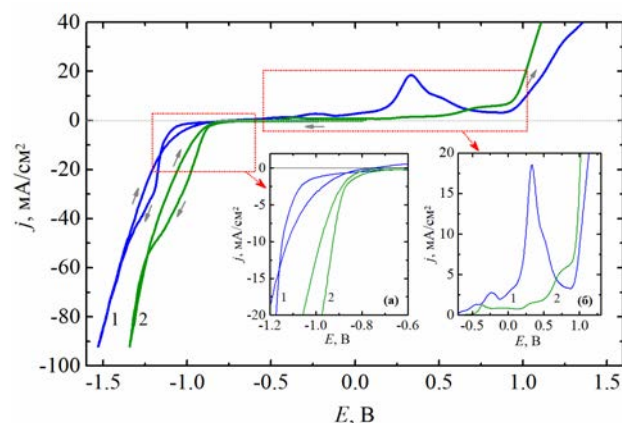


Рис. 1. ЦВА на Pt в гліцинатно-аміакатних електролітах для електроосадження мультишарових покриттів на основі сплавів Ni-Zn-Cu (1) і нікелю (2). Вставки – фрагменти катодних (а) і анодних (б) гілок ЦВА. Швидкість розгортки потенціалу 10 мВ/с

Оскільки в процесі формування мультишарових покриттів можливі фазові перетворення, на рис. 3 наведено хроноамперограми осадження бішарів мультишарових покриттів з різним порядком імпульсу потенціалу (рис. 3а) і порівняно вольтамперограми їх розчинення (рис. 3б). З урахуванням впливу сумісного виділення водню, ділянки хроноамперограм осадження шарів (кр. 1 і 2 рис. 3а) на чужорідну основу і на попередній шар відрізняються незначно. При цьому вольтамперограма розчинення бішару з верхнім шаром, що осаджений при –1,3 В (кр. 1 рис. 3б),

має менший пік окислення збагачених цинком фаз та більший пік розчинення фаз, збагачених нікелем, що може свідчити про наявність фазових переходів при зміні імпульсів потенціалу.

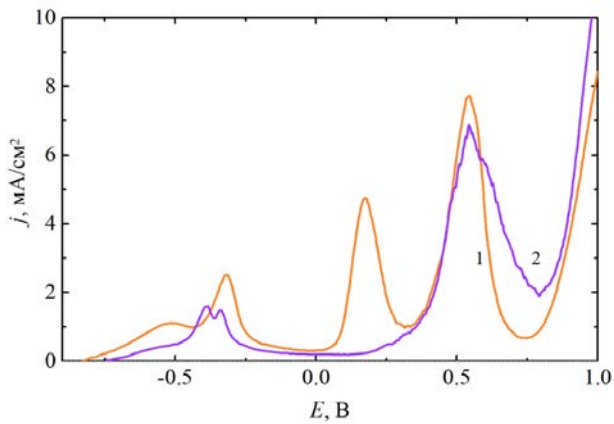


Рис. 2. Анодні вольтамперограми розчинення в аміачно-гліцинатному електроліті одношарових плівок сплаву NiZnCu, що осаджені з аміакатно-гліцинатного електроліту при потенціалі $-1,15$ В (1) і $-1,3$ В (2) до досягнення кількості електрики $0,6$ Кл/см². Швидкість розгортки потенціалу 10 мВ/с

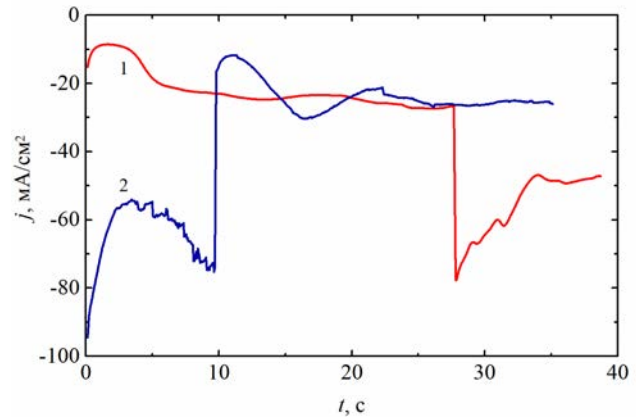
На рисунку 4 представлено анодні поляризаційні залежності у лужному середовищі на різних покриттях. В порівнянні з виділенням кисню на нікелевій плівці (кр. 4), цей процес на одношарових і бішарових плівках сплаву полегшується (кр. 1–3, 1' і 2'), причому більшою мірою у випадку бішарів, з яких після осадження розчиняли цинк шляхом електрохімічного окислення фаз, що їм збагачені (пор. кр. 1 і 1', 2 і 2'). Оскільки, наприклад, залежність 2' не на усіх ділянках вище за залежність 2, можливий висновок, що зміна швидкості виділення кисню пов'язана не тільки з розвиненням поверхні після знецинкування.

Крім того, порядок покриттів за зменшенням перенапруги виділення кисню ($\Delta\eta$, мВ) по відношенню до виділення кисню на нікелевій плівці, при деякій поляризації змінюється. Порядок покриттів при меншій поляризації, що відповідає густині струму 10 мА/см², має такий вигляд:

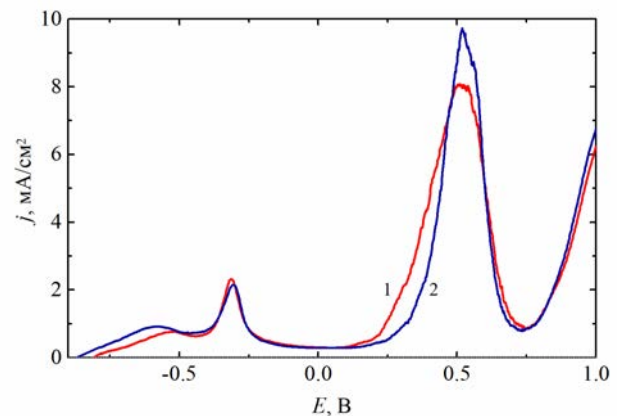
$$\begin{aligned} \llcorner -1,15/-1,3 \gg (-66 \text{ мВ}) &< \llcorner -1,3/-1,15 \gg (-80 \text{ мВ}) \\ &< \llcorner -1,15 \gg (-100 \text{ мВ}) \\ &< \llcorner -1,3/-1,15\text{-EO} \gg (-114 \text{ мВ}) < \llcorner -1,15/1,3\text{-EO} \gg (-116 \text{ мВ}). \end{aligned}$$

Тут покриття позначені за значеннями потенціалу імпульсу осадження ($-1,15$ В і $-1,3$ В) і літерів «EO», що означають наявність послідовної електрохімічної обробки.

При більшій поляризації, що відповідає густині струму 230 мА/см² порядок покриттів має вже такий вигляд:



а



б

Рис. 3. Хроноамперограми осадження з аміакатно-гліцинатного електроліту (а) бішарів сплавів в режимі $(-1,15 \text{ В} - 0,6 \text{ Кл/см}^2)/(-1,3 \text{ В} - 0,6 \text{ Кл/см}^2)$ (1) і $(-1,3 \text{ В} - 0,6 \text{ Кл/см}^2)/(-1,15 \text{ В} - 0,6 \text{ Кл/см}^2)$ (2) та анодні вольтамперограми їх розчинення (б) в аміачно-гліцинатному електроліті зі швидкістю розгортки потенціалу 5 мВ/с

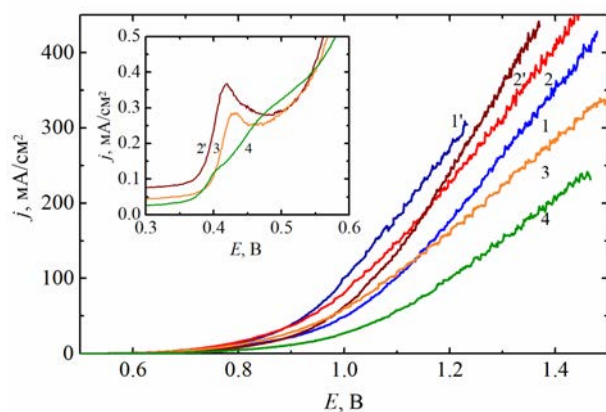


Рис. 4. Анодні поляризаційні залежності у розчині 1 моль/дм³ NaOH на покриттях Ni (6) і сплавів NiZnCu (1-5), що осаджені в режимі: 3 – $(-1,15 \text{ В})$; 1 – $(-1,3 \text{ В} - 0,6 \text{ Кл/см}^2)/(-1,15 \text{ В} - 0,6 \text{ Кл/см}^2)$; 2 – $(-1,15 \text{ В} - 0,6 \text{ Кл/см}^2)/(-1,3 \text{ В} - 0,6 \text{ Кл/см}^2)$; 1' і 2' – 1 і 2, відповідно, з додатковим знецинкуванням. Швидкість розгортки потенціалу 1 мВ/с. Вставка – фрагменти відповідних залежностей

«-1,15» (-127 мВ) < «-1,3/-1,15» (-177 мВ)
 < «-1,15/1,3-EO» (-246 мВ)
 < «-1,15/-1,3» (-249 мВ) < «-1,3/-1,15-EO» (-290 мВ).

Тобто, у випадку використання пристрою з малою продуктивністю, доцільно використовувати мультишарове покриття з будь-яким поверхневим шаром та електрохімічною обробкою для зменшення частки фаз, збагачених цинком, і збільшення реальної площі. При необхідності збільшення продуктивності пристрою доцільно використання мультишарового покриття з поверхневим шаром, що осаджений при -1,15 В, з послідовною його електрохімічною обробкою.

При анодній поляризації у лужному середовищі гідроксиди нікелю, який є в мультишаровому покритті в шарах, що осажені при потенціалі -1,3В, а також той, що утворюється в процесі пасивації поверхні нікелю, окислюється до оксогідроксиду $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \beta\text{-NiOOH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$.

Аналогічно утворюється і гідроксид міді. Піки на анодних вольтамперограмах, при потенціалах яких проходить дана реакція, спостерігаються на ділянках залежностей рис. 4, які краще видні у відповідному масштабі на вставці до цього рисунку. В порівнянні з поверхнею нікелю (кр. 4), більш активно оксогідроксиди утворюються на поверхні сплаву (кр. 3) та ще більш активно – на поверхні бішару (кр. 2').

Потім ступінь окиснення нікелю в поверхневих сполуках підвищується. Відповідно до [10] каталітичний механізм окислення кисню в процесі редокс-перетворень сполук нікелю описується послідовністю реакцій:



Роль посадочних місць виконує оксогідроксид NiOOH , який регенерується на електродній поверхні після реакції (3). Утворення пероксиду $\text{Ni}(\text{IV})$ на поверхні електрода трактується як хемосорбція іона O_2^{2-} .

Залежності рисунку 4 в тафелівських координатах (рис. 5) виявляють наявність двох прямолінійних ділянок, які свідчать про зміну механізму виділення кисню в умовах підвищення ступеню окислення нікелю і міді в їх оксосполуках. Наявність цієї зміни ділянок у випадку плівці нікелю (кр. 4 рис. 5б) практично непомітна.

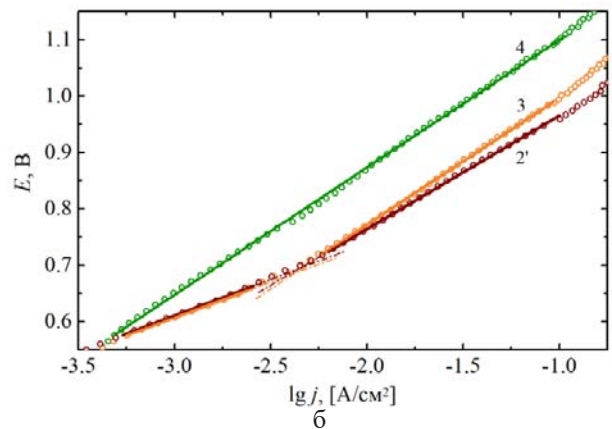
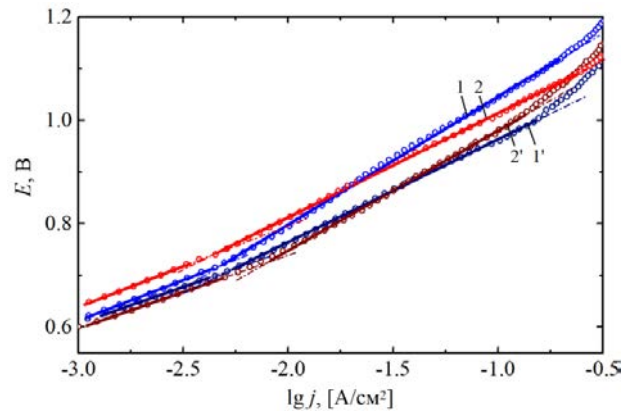


Рис. 5. Тафелівські залежності на бішарах мультишарового покриття (а) та порівняння залежностей на нікелі, одношаровій плівці сплаву та бішарі (б). Тафелівські залежності отримані за даними рисунку 4

Тафелівські параметри за даними рис. 5, що розраховані з використанням геометричної площі поверхні, наведено у табл. 2. Слід відмітити зменшення на 0,1 Ом опору при виділенні кисню на сплаві (в порівнянні з нікелем), та ще менше на 0,4–0,5 Ом – на плівках бішарів. Значення коефіцієнту b вищі, ніж ті, що наводяться у літературі для початкових ділянок поляризаційних залежностей, але на рівні тих, що приведені для високих густин струму виділення кисню. Значення струмів обміну i_0 для сплавів вищі за значення струму обміну реакції виділення кисню на нікелі.

Електрохімічна обробка бішару з поверхневим шаром, що осаджений при потенціалі -1,3 В, приводить до збільшення струму обміну з 8,55 мкА/см² до 31,7 мкА/см², але з поверхневим шаром, що осаджений при потенціалі -1,15В, навпаки – до його зменшення з 37,7 мкА/см² до 12,9 мкА/см². Це пов'язано не тільки зі зміною справжньої каталітичної активності, але й зі зміною реальної площі поверхні покриттів.

Таблиця параметри за даними рис. 5

Покриття	R, Ом	b, мВ		i _o , мкА/см ²	
		1 ділянка	2 ділянка	1 ділянка	2 ділянка
«-1,15/-1,3»	0,54	156	202	1,41	8,55
«-1,15/1,3-EO»	0,41	126	224	0,60	31,7
«-1,3/-1,15»	0,45	153	250	1,81	37,7
«-1,3/-1,15-EO»	0,50	126	198	0,60	12,9
«Ni»	0,99	224		9,3	
«-1,15»	0,90	126	226	0,6	28,6

Висновки. Досліджений процес виділення кисню в лужному електроліті на поверхні складових шарів мультишарових покриттів на основі сплавів NiZnCu, що осаджують з аміакатно-гліцинатного електроліту в режимі: одношарове покриття «-1,15» – при потенціалі -1,15В; бішарові покриття «-1,15/-1,3» та «-1,3/-1,15» – двоімпульсним осадженням при відповідних потенціалах та покриття «-1,15/1,3-EO» та «-1,3/-1,15-EO» додатково електрохімічно обробляли з метою знецінування.

Дослідження показали, що: (1) при збільшенні поляризації осадження шарів сплавів виявлено зменшення вкладки збагачених цинком і міддю фаз в склад плівки і збільшення частки фаз, збагачених нікелем;

– бішар з верхнім шаром, що осаджений при потенціалі -1,3 В, має менший, ніж з верхнім

шаром, що осаджений при -1,15 В, вклад збагачених цинком фаз і більший – збагачених нікелем, що може свідчити про наявність фазових переходів при зміні імпульсів потенціалу;

– значення струмів обміну для сплавів вищі за значення струму обміну реакції виділення кисню на нікелі;

– порядок покриттів за зменшенням перенапруги виділення кисню по відношенню до виділення кисню на нікелевої плівці, при густині струму 10 мА/см² – «-1,15/-1,3» (-66 мВ) < «-1,3/-1,15» (-80 мВ) < «-1,15» (100 мВ) < «-1,3/-1,15-EO» (-114 мВ) < «-1,15/1,3-EO» (-116 мВ), при густині струму 230 мА/см² – «-1,15» (-127 мВ) < «-1,3/-1,15» (-177 мВ) < «-1,15/1,3-EO» (-246 мВ) < «-1,15/-1,3» (-249 мВ) < «-1,3/-1,15-EO» (-290 мВ).

Список літератури:

1. Zhao X., Fuji M., Shirai T., Watanabe H., Takahashi M. Electrocatalytic evolution of oxygen on NiCu particles modifying conductive alumina/nano-carbon network composite electrode. *Science China Technological Sciences*. 2012. Vol. 55. P. 3388-3394.
2. Jeon H.S., Park W., Kim J., Kim H., Kim W., Min B.K. Printed Co₃O₄ film as an electrocatalyst for hydrogen production by a monolithic photovoltaic-electrolysis system. *International journal of hydrogen energy*. 2011. Vol. 36 (3). P. 1924-1929.
3. Bathula C., Ahmed A.T.A., Kadam A., Sekar S., Hwang J.H., Lee S.H., Kim H.S. Multi-functional Co₃O₄ embedded carbon nanotube architecture for oxygen evolution reaction and benzoin oxidation. *Journal of Molecular Liquids*. 2021. Vol. 343. P. 117616.
4. Fan R.Y., Zhou Y.N., Li M.X., Xie J.Y., Yu W.L., Chi J.Q., Dong, B. In situ construction of Fe(Co)OOH through ultra-fast electrochemical activation as real catalytic species for enhanced water oxidation. *Chemical Engineering Journal*. 2021. Vol. 426. P. 131943.
5. Thangavel P., Kim G., Kim K.S. Electrochemical integration of amorphous NiFe (oxy) hydroxides on surface-activated carbon fibers for high-efficiency oxygen evolution in alkaline anion exchange membrane water electrolysis. *Journal of Materials Chemistry A*. 2021. Vol. 9(24). P. 14043-14051.
6. Fan K., Chen H., Ji Y., HuangbH., Claesson P.M., Daniel Q., Sun L. Nickel–vanadium monolayer double hydroxide for efficient electrochemical water oxidation. *Nature communications*. 2016. Vol. 7(1). P. 1198.
7. Etesami M., Mohamad A.A., Nguyen M.T., Yonezawa T., Pornprasertsuk R., Somwangthanoj A., Kheawhom S. Benchmarking superfast electrodeposited bimetallic (Ni, Fe, Co, and Cu) hydroxides for oxygen evolution reaction. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. Vol. 889. P. 161738.
8. Maizelis A., Bairachniy B. Formation of multilayer metal-hydroxide electrode with developed surface for alkaline water electrolysis. *Materials Today: Proceedings*. 2019. V. 6. P. 226-230.
9. Khomenko A., Ryshchenko I., Maizelis A. Influence of Overvoltage During Electrodeposition of Thin Zn-Ni-Cu Alloy Films on Its Phase Composition. *Applications & Properties (NAP): materials of 2023 IEEE 13th International Conference Nanomaterials*. (Slovakia, 10-15 September 2023). IEEE, 2023. p. EN03-1-EN03-4.
10. Juodkazis K., Juodkazytė J., Vilkauskaitė R., Jasulaitienė V. Nickel surface anodic oxidation and electrocatalysis of oxygen evolution. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2008. Vol. 12(11). P. 1469-1479.

Maizelis A.O. CATALYTIC ACTIVITY OF CONSTITUENT LAYERS OF MULTILAYER COATINGS BASED ON Ni-Zn-Cu ALLOYS IN THE OXYGEN EVOLUTION REACTION

The paper shows that one of the most important areas of development of oxygen evolution reaction catalysts for various energy storage and conversion devices is the development of cost-effective and high-performance electrocatalysts based on nickel alloys, hydroxides, and oxides. The article is devoted to the assessment of the feasibility of using multi-layer coatings, in which nano- and sub-micron layers of Ni-Zn-Cu alloys and mixtures of these metals with hydroxides periodically alternate, in the reaction of oxygen evolution in alkaline electrolysis. The electrochemical patterns of deposition and dissolution of single-layer and bi-layer thin films of Ni-Zn-Cu alloys, which are components of multilayer coatings, in ammonia-glycinate solutions were considered, and their efficiency in the process of oxygen release in an alkaline solution was determined. The methods of cyclic voltammetry (CVA), anodic stripping voltammetry and linear voltammetry using the MTech SPG-500L potentiostat were used. It was found that with an increase in the polarization of the deposition of alloy layers, the contribution of zinc- and copper-enriched phases to the composition of the films decreases and the proportion of nickel-enriched phases increases. It is shown that the values of the exchange currents for the alloys are higher than the values of the exchange current of the oxygen evolution reaction on nickel. It was determined that the single-layer coating, which is marked as “-1.15” and which is deposited at a potential of -1.15V, the bilayer coatings “-1.15/-1.3” and “-1.3/-1.15”, which are deposited by the two-pulse method at the appropriate potentials, and the “-1.15/1.3-EO” and “-1.3/-1.15-EO” coatings, which are additionally electrochemically treated for the purpose of dezincification, to reduce the overvoltage of oxygen in relation to the oxygen evolution on the nickel film, at a current density of 10 mA/cm² are arranged in a row “-1.15/-1.3” (-66 mV) < “-1.3/-1.15” (-80 mV) < “-1.15” (100 mV) < “-1.3/-1.15-EO” (-114 mV) < “-1.15/1.3-EO” (-116 mV), and at a current density of 230 mA/cm², this row has the form “-1.15” (-127 mV) < “-1.3/-1.15” (-177 mV) < “-1.15/1.3-EO” (-246 mV) < “-1.15/-1.3” (-249 mV) < “-1.3/-1.15-EO” (-290 mV).

Key words: Ni-Zn-Cu alloy, oxygen evolution, multilayer coating, oxohydroxides, exchange current.