

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 621.793.3:620.193

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11815>

Электрохимическая активность Ni-P покрытий, полученных методом химического осаждения, в реакции выделения водорода

И. В. Петухов[✉], В. И. Кичигин

ФГАОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»,
ул. Букирева, 15, Пермь, 614990, Российская Федерация

Аннотация

Целью данной работы являлось изучение электрохимической активности Ni-P покрытий, отличающихся содержанием фосфора и структурой, в реакции выделения водорода (РВВ) и выявление причин их высокой активности в изучаемой реакции.

Покрытия осаждали из раствора химического никелирования, содержание фосфора в покрытиях (от 4.8 до 8.0 масс. %) варьировалось за счет изменения pH раствора. Установлено, что в ходе катодной поляризации в 0.5 М H₂SO₄ происходит дополнительная активация поверхности в результате растворения поверхностного слоя покрытия, удаления фосфора из поверхностного слоя и развития поверхности электрода. Из исследованных покрытий наиболее склонны к катодной активации покрытия, содержащие 4.8 % фосфора. Покрытия с содержанием фосфора 8.0 % менее всего склонны к катодной активации.

Близкая электрохимическая активность исследованных покрытий (с учетом фактора шероховатости) в РВВ указывает на то, что в результате катодной поляризации состав тонкого поверхностного слоя, на котором протекает катодная реакция, примерно одинаков независимо от исходного содержания фосфора.

Ключевые слова: химическое Ni-P покрытие, электрохимическая активность, реакция выделения водорода, фактор шероховатости, электродная емкость

Благодарности: Исследование выполнено при поддержке Пермского научно-образовательного центра «РАЦИОНАЛЬНОЕ НЕДРОПОЛЬЗОВАНИЕ», 2023.

Для цитирования: Петухов И. В., Кичигин В. И. «Электрохимическая активность Ni-P покрытий, полученных методом химического осаждения, в реакции выделения водорода. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(1): 117–126. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11815>

For citation: Petukhov I. V, Kichigin V. I. Electrochemical activity of electroless Ni-P coatings in the hydrogen evolution reaction. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(1): 117–126. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11815>

✉ Петухов Игорь Валентинович, e-mail: petukhov-309@yandex.ru

© Петухов И. В., Кичигин В. И., 2024



1. Введение

Электрохимическая активность Ni-P сплавов в реакции выделения водорода (РВВ) исследуется в течение достаточно продолжительного времени [1–13]. Это связано с тем, что данные сплавы имеют высокую электрохимическую активность в данной реакции. В то же время причины этой активности однозначно еще не установлены.

В ряде работ [3] предполагается, что высокая каталитическая активность обусловлена аморфной структурой покрытий; переход аморфной структуры покрытий в кристаллическую структуру вызывает снижение каталитической активности. В других работах высокая каталитическая активность Ni-P покрытий, имеющих кристаллическую структуру, объясняется развитой поверхностью покрытий [2, 4].

Была обнаружена корреляция каталитической активности сплавов Ni-P с их способностью абсорбировать достаточно большое количество водорода [5]. Абсорбированный водород изменяет электронную структуру сплавов, что сказывается на их каталитической активности в РВВ.

Утверждается [6], что Ni-P сплавы, полученные электроосаждением, более активны в РВВ по сравнению со сплавами, полученными химическим осаждением. Каталитическая активность Ni-P сплавов связывается с наличием в них внутренних напряжений, поскольку активность компактных покрытий была значительно выше активности прессованных пористых электродов, изготовленных из тех же компактных покрытий (напряжения в пористых электродах отсутствовали). Низкой также была активность электроосажденных сплавов, полученных при температуре выше 338 К и имевших достаточно низкие внутренние напряжения. Тафелевские наклоны для покрытий, полученных при низкой температуре, находились в пределах 0.065–0.100 В, тогда как электроды, приготовленные при температуре выше 338 К, имели наклоны в интервале 0.19–0.27 В.

В работе [7] исследована электрокаталитическая активность химически осажденных Ni-P покрытий с различным содержанием фосфора (4–13.8 ат. %) в РВВ в щелочных растворах. На поляризационных кривых было выделено два тафелевских участка: первый участок имел наклон свыше 0.15 В, второй участок – более 0.3 В. Методом рентгеноструктурного анализа обнаружено формирование гидридной фазы NiH_x при 1 ч катодной поляризации покрытий. В то

же время каталитическая активность свежеосажденных покрытий несколько ниже активности поликристаллического никеля. Активность несколько увеличивалась после отжига покрытий при температуре 400 °С, а также после предварительного многократного циклирования в широкой области потенциалов. В работе [8] наблюдалась более высокая активность химически осажденных Ni-P покрытий с меньшим содержанием фосфора.

В работах [9, 10] исследована РВВ на сплавах Ni-P различного состава, полученных электроосаждением. Установлено, что покрытия, полученные в гальваностатическом режиме, обладают более высокой активностью по сравнению с покрытиями, полученными в потенциостатическом режиме. В зависимости от состава сплавов природа активности различна: истинной активностью обладают сплавы, содержащие не более 6.5 масс. % фосфора, тогда как сплавы, обогащенные фосфором (≤ 12.6 %), увеличивают скорость реакции за счет развития поверхности. В то же время механизм РВВ не зависит от содержания фосфора в покрытиях, но изменяется с ростом перенапряжения.

В связи с поиском эффективных катодных материалов для РВВ интерес к изучению активности Ni-P сплавов не ослабевает [11–14]. Исследовались покрытия Ni-P, по химическому составу соответствующие фосфиду никеля Ni₂P, который, как считается, обладает высокой активностью в РВВ [12, 13]. Активность полученных аморфных покрытий сравнивалась с активностью этих же покрытий, но отожженных в вакууме при температуре 400 °С. Было установлено, что аморфные покрытия по сравнению с кристаллическими обладают более высокой активностью в щелочных растворах вследствие присутствия им каталитической активности и большей гидрофильности. В кислых средах аморфные покрытия обладают меньшей стабильностью и уступают кристаллическим (отожженным) покрытиям.

Для дополнительного увеличения активности Ni-P сплавов, которые по химическому составу соответствуют различным фосфидам никеля, их осаждают на подложки с развитой поверхностью (никелевую пену, углеродные волокна, углеродные нанотрубки). Обзор методов получения и свойств таких покрытий приведен в работе [12]. Каталитическая активность фосфидов никеля связывается с их особой электронной структурой.

Таким образом, обзор даже части работ показывает, что активность Ni-P сплавов в РВВ зависит от большого числа факторов. Отчасти это связано с тем, что исследуемые сплавы получают различными способами (электроосаждением, химическим осаждением и др.), сплавы отличаются составом, структурой, способами дополнительной обработки, размерами частиц, из которых формируются электродные материалы. Тем не менее, систематизация сведений, касающихся электрохимической активности Ni-P сплавов и ее взаимосвязи со структурой, составом, а также с изменениями поверхности сплавов, которые могут происходить в ходе реакции выделения водорода, является актуальной задачей. В данной работе исследована электрохимическая активность Ni-P покрытий, которые были получены методом химического осаждения и отличались составом и структурой, в 0.5 М растворе H_2SO_4 .

2. Экспериментальная часть

Для осаждения Ni-P покрытий использовался раствор следующего состава, г/л: $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ – 25; $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ – 20; $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ – 15; NH_2CH_2COOH – 20. В качестве стабилизатора применяли тиомочевину – 1 мг/л. Использовались растворы с различными значениями pH – 5.8, 5.3, 5.0, pH регулировали добавлением 25%-ного раствора аммиака.

Покрытия осаждали на прямоугольные образцы из никелевой фольги НО (99.96 %) толщиной 80 мкм. Предварительная подготовка поверхности подложки заключалась в обезжиривании венской известью, промывании дистиллированной водой, декапировании в азотной кислоте (1:1) в течение 30–90 с. Плотность загрузки 1.0–1.5 dm^2/l . Осаждение проводили в термостатируемых условиях при 358 ± 1 К. Содержание фосфора в покрытиях определяли методом микрорентгеноспектрального анализа. Толщину покрытий рассчитывали по формуле:

$$h = \Delta m / S\rho,$$

где Δm – привес, г; S – площадь образца, cm^2 ; ρ – плотность, g/cm^3 . Плотность Ni-P осадков принималась равной $8.0 g/cm^3$.

Структуру поверхности покрытий, их состав, а также изменения состава поверхности после катодной поляризации исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400N с приставкой для энергодисперсионного (микрорентгеноспектрального) анализа.

Микротвердость покрытий определяли по методу Виккерса (нагрузка – 50 г) при помощи цифрового автоматического микротвердомера DM-8 Affri.

Рентгеноструктурный анализ покрытий проводили на кобальтовом $K\alpha$ излучении с использованием рентгеновского дифрактометра Bruker Advanced ECO.

Электрохимические исследования покрытий проводили в стандартной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 в 0.5 М H_2SO_4 при температуре 298 ± 1 К. Электрод сравнения – хлоридсеребряный, вспомогательный электрод – платиновый. Катодные кривые получали потенциодинамическим методом, скорость развертки потенциала составляла – $2 \cdot 10^{-4}$ В/с. После установления стационарного потенциала (потенциала свободной коррозии) образцы катодно поляризовали в течение 5 мин током не менее $260 A/m^2$ (смещение в катодную область на 0.2–0.25 В), после чего задавалась развертка потенциала со смещением его в анодную область. Все электрохимические исследования проводили в атмосфере аргона, для чего через раствор перед измерениями предварительно пропускали аргон в течение 1 ч. Толщина исследуемых покрытий была не менее 15 мкм.

Все потенциалы в работе пересчитаны в шкалу стандартного водородного электрода.

РВВ на Ni-P покрытиях изучали методом поляризационных измерений и импедансной спектроскопии с помощью прибора Solartron-1280. Измерения включали два вида экспериментов.

Первый вид включал следующие стадии измерений. На исследуемом электроде после выдержки в течение 30 мин при бестоковом потенциале осуществлялась:

- 1) катодная поляризация при потенциале -0.3 В в течение 5 мин;
- 2) выдержка при бестоковом потенциале в течение 30 мин;
- 3) регистрация циклических вольтамперограмм в интервале потенциалов от -0.12 до -0.24 В со скоростью развертки $2 \cdot 10^{-4}$ В/с (5 циклов);
- 4) выдержка при начальном потенциале -0.12 В в течение 20 мин;
- 5) регистрация спектра импеданса при данном потенциале;
- 6) выдержка при следующем потенциале (сдвиг в катодную область на 0.01 В)
- 7) регистрация спектра импеданса при следующем потенциале.

Измерение спектров импеданса проводили в интервале потенциалов от -0.12 до -0.24 В в диапазоне частот от 10 кГц до 0.01 Гц при амплитуде переменного сигнала 0.01 В.

Второй вид включал следующие стадии измерений:

- 1) катодная поляризация при потенциале -0.3 В в течение 5 мин;
- 2) выдержка при бестоковом потенциале в течение 30 мин;
- 3) выдержка при потенциале -0.14 или -0.15 В в течение 20 мин
- 4) регистрация спектра импеданса при данном потенциале;
- 5) катодная поляризация при потенциале -0.3 В в течение 5 мин;
- 6) выдержка при потенциале -0.14 или -0.15 В в течение 20 мин
- 7) регистрация спектра импеданса при этом же потенциале.

Таким образом, при потенциалах -0.14 (или -0.15 В) проводилось пять циклов измерения импеданса Ni-P электрода для того, чтобы установить влияние катодной поляризации на электрохимическое поведение Ni-P покрытий в РВВ.

Анализ растворов на содержание никеля и фосфора в 0.5 М растворе H_2SO_4 после катодной поляризации Ni-P покрытий проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой с использованием прибора Thermo iCAP 6500 Duo, измерения производились в аксиальном режиме, мощность, подаваемая на источник – 1150 Вт.

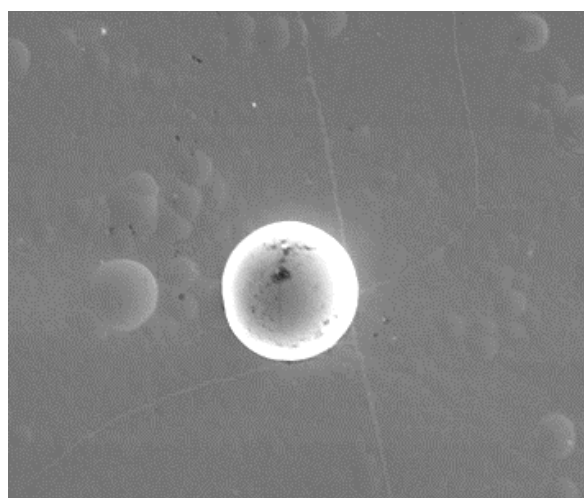
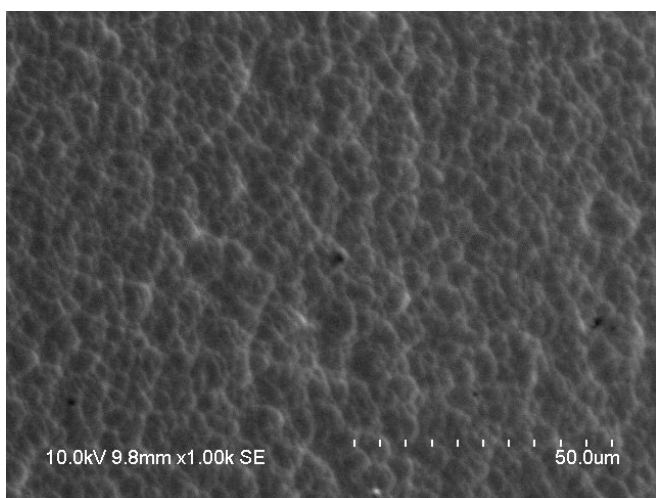
3. Результаты и обсуждение

Изменение pH раствора в исследованном диапазоне незначительно изменяет скорость осаждения Ni-P покрытий (табл. 1). Это связано с тем, что используемый раствор химического никелирования имеет достаточно высокую буферную емкость. Уменьшение pH раствора увеличивает содержание фосфора в покрытиях (табл. 1). Они имеют типичную «сфероидную» структуру (рис. 1). Покрытия, осаждаемые из данного раствора, характеризуются высокими внутренними напряжениями, которые вызывают растрескивание покрытий (рис. 1б).

Отсутствие явной кристаллической границы покрытий на микрофотографиях не может однозначно указывать на аморфную структуру покрытий, на рис. 2 представлена дифрактограмма Ni-P покрытия с содержанием фосфора 4.8 масс. %. Наиболее интенсивные линии на дифрактограмме – линии с индексами (111) и

Таблица 1. Параметры Ni-P покрытий, полученных из растворов химического никелирования с различными значениями pH

Параметры покрытий	pH раствора химического никелирования		
	5.0	5.3	5.8
Скорость осаждения, мкм/ч	15.3±1.3	15.8±1.9	16.8±0.6
Содержание P, масс. %	8.0±0.2	6.9±0.1	4.8±0.1
Твердость, ГПа	447±16	454±34	532±37



а

б

Рис. 1. Микрофотографии поверхности Ni-P покрытий, полученных из раствора с pH 5.0 (а) и 5.3 (б), 358 К. Увеличение: а – $\times 1000$, б – $\times 500$

(222). Это связано с наличием у покрытий аксиальной текстуры с направлением $\langle 111 \rangle$. Рядом с интенсивной линией (111) имеется плечо, которое соответствует достаточно широкой линии с индексами (200). Наличие нескольких дифракционных максимумов указывает на кристаллическую структуру данных покрытий.

Увеличение содержания фосфора в покрытиях до 6.9 масс. % (рис. 2) приводит к ослаблению линий (220) и (311). Из-за уширения линии (111) вместо плеча в месте возможного расположения линии (200) наблюдается асимметричное уширение пика (111), что может быть связано с увеличением дисперсности кристаллической фазы и увеличением доли аморфной фазы в покрытиях.

При максимальном содержании фосфора в покрытии вместо линии (111) наблюдается широкое «галло» (рис. 2). Это свидетельствует о значительной доле аморфной фазы, присутствующей в покрытиях. Заметно снижается интенсивность дифракционных линий. Следует отметить, что наряду с размытой линией (222) регистрируются достаточно резкие линии (220) и (311). Их присутствие, вероятно, связано с тем, что толщина исследуемого покрытия составляла всего 24 мкм. Оценка показывает, что слой Ni-P покрытия такой толщины будет поглощать лишь ~75 % падающего рентгеновского излучения. Прошедшее через слой покрытия излучение может отражаться от никелевой подложки и давать слабые рефлекссы на дифрактограмме. Покрытия с меньшим содержанием фосфора (4.8 и 6.9 % P) имели толщины более 32 мкм, поэтому дифракционные линии от подложки отсутствовали.

Одной из причин высокой электрохимической активности Ni-P покрытий в РВВ в кислых сульфатных растворах может быть увеличение электродной поверхности непосредственно в ходе катодной поляризации. На это указывают результаты проведенных нами следующих экспериментов.

При катодной поляризации в 0.5 М растворе H_2SO_4 определяли убыль массы покрытия и ана-

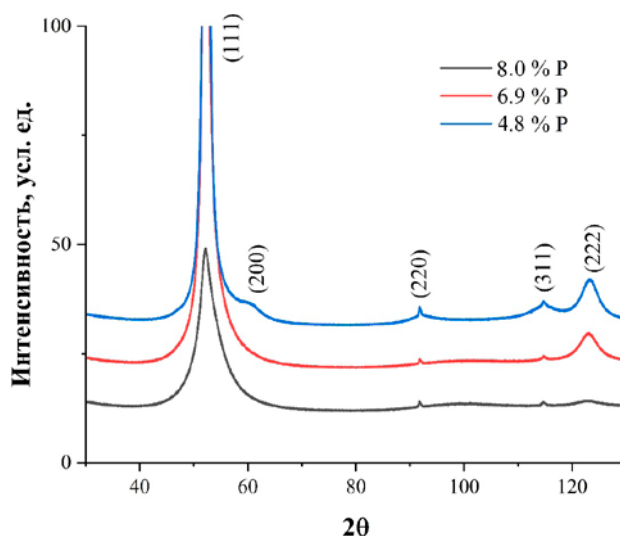


Рис. 2. Дифрактограммы Ni-P покрытий

лизировали раствор серной кислоты с целью определения содержания никеля и фосфора. Наличие последних в растворе указывает на растворение покрытия в ходе катодной поляризации. Растворение покрытия, возможно, связано с тем, что часть фосфора в процессе катодной поляризации восстанавливается и превращается в фосфин. Оставшийся в тонком поверхностном слое никель, вероятно, имеет высокую активность и может растворяться в растворе серной кислоты. Модификация химического состава тонкого поверхностного слоя будет сопровождаться увеличением истинной поверхности электрода. Продолжительность катодной поляризации составляла 2 ч. Полученные результаты представлены в табл. 2.

С увеличением содержания фосфора процесс растворения Ni-P покрытий в ходе катодной поляризации затрудняется. Следует обратить внимание на то, что в анализируемой пробе раствора серной кислоты содержание фосфора заметно ниже по сравнению с его содержанием в покрытиях (табл. 2). При условии равномерного растворения соотношение содержания фосфора и никеля в анализируемом растворе равнялось бы его содержанию в покрытиях. Более

Таблица 2. Изменение массы Ni-P покрытий и состава раствора в ходе катодной поляризации в 0.5 М растворе H_2SO_4 ($i \sim 300 \text{ A/m}^2$, 2 ч)

Содержание фосфора в покрытиях, масс. %	Скорость растворения покрытий, г/м ² ·ч	Содержание фосфора в растворе в пересчете на растворившуюся часть покрытия, масс. %
4.8±0.1	0.66±0.15	0.7±0.3
6.9±0,1	0.41±0,11	4.0±1.4
8.0±0,2	0.16±0,05	4.5±1.2

низкое содержание фосфора в растворе указывает на то, что часть его могла перейти в газовую фазу в виде фосфина. Этот процесс, как следует из табл. 2, наиболее характерен для покрытий с содержанием фосфора 4.8 масс. %.

В ходе катодной поляризации происходит интенсивное наводороживание покрытий, что дополнительно увеличивает внутренние напряжения, которые возникли ранее в процессе осаждения и вызывали значительное растрескивание покрытий (рис. 3).

При катодной поляризации изменяется состояние поверхности исследуемых покрытий. Для того, чтобы получить более воспроизводимые результаты перед проведением импедансных измерений предварительно проводилось циклирование Ni-P электрода в интервале по-

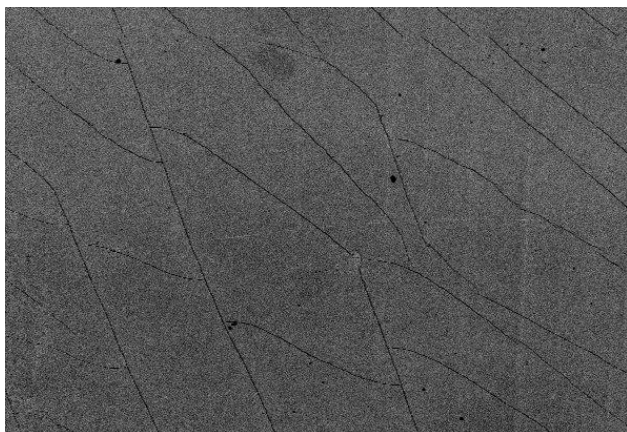


Рис. 3. Микрофотография поверхности Ni-P покрытий после катодной поляризации, $\times 1000$

тенциалов от -0.12 до -0.3 В с низкой скоростью развертки $- 2 \cdot 10^{-4}$ В/с (рис. 4). После 5 циклов развертки потенциала катодный ток увеличивается более, чем в два раза. Рост тока связан с развитием поверхности Ni-P электрода в процессе циклирования.

Годографы импеданса Ni-P электрода представляют собой полуокружности со смещенным центром относительно оси абсцисс (рис. 4б). С ростом катодной поляризации радиус полуокружности уменьшается. Детальное обсуждение результатов импедансной спектроскопии является материалом следующей публикации.

Поскольку истинная поверхность Ni-P покрытий заметно отличается от геометрической и может изменяться в ходе измерений, важно иметь метод оценки истинной поверхности для сравнения активности исследуемых покрытий с учетом фактора шероховатости.

Для оценки истинной поверхности электрода регистрировалось значение мнимой составляющей импеданса Z'' и рассчитывалась электродная емкость по уравнению:

$$C = -\frac{1}{(\omega Z'')},$$

где ω – круговая частота, равная $\omega = 2\pi f$. Для данных определений выбрана частота $f = 1$ кГц. При выборе частоты учитывали следующее.

С одной стороны, частота, при которой определяется емкость электрода, должна быть достаточно низкой, чтобы переменный ток проникал в углубления на шероховатой поверхности [15]

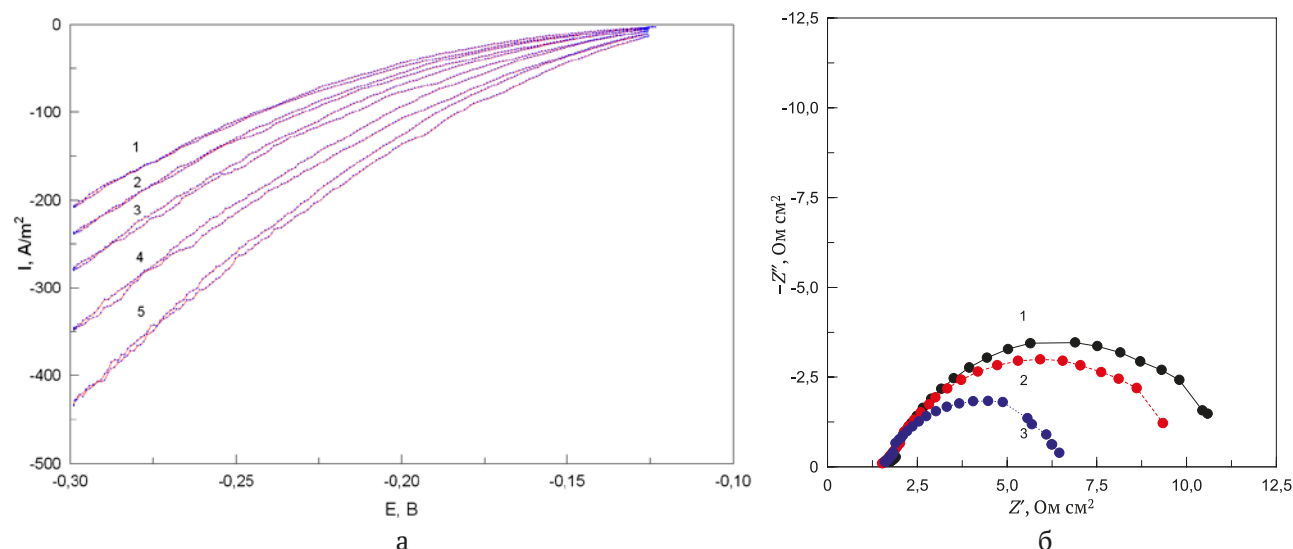


Рис. 4. а – Циклические вольтамперограммы Ni-P покрытия (4.8 масс. % P) в 0.5 М растворе H_2SO_4 . Скорость развертки $2 \cdot 10^{-4}$ В/с. б – Годографы импеданса Ni-P электрода в 0.5 М растворе H_2SO_4 при потенциалах, В: 1 – -0.12 ; 2 – -0.13 ; 3 – -0.15 . Содержание фосфора 4.8 масс. %

и, таким образом, вся поверхность электрода давала бы вклад в измеряемую емкость. Диапазон частот, в котором может наблюдаться связанная с шероховатостью дисперсия емкости двойного слоя, для умеренно шероховатых поверхностей (высота выступов до 10 мкм) при хорошей электропроводности электролита составляет приблизительно 1–100 кГц [16, 17]. Частота не должна быть слишком высокой также по той причине, что дисперсия емкости при высоких частотах может быть связана не только со свойствами поверхности электрода, но и с измерительной аппаратурой [18, 19]. С другой стороны, выбранная частота не должна быть слишком низкой; в противном случае к емкости двойного слоя будет добавляться частотно-зависимое слагаемое, обусловленное протеканием фарадеевского процесса. Сравнительно высокие значения емкости для исследуемых покрытий (см. ниже) способствуют тому, что область значительной дисперсии емкости, связанной с фарадеевской реакцией, сдвигается в сторону более низких частот. Частоте 1 кГц можно считать пригодной для определения электродной емкости с целью расчета фактора шероховатости поверхности электродов. После нахождения значений емкости рассчитывали f_r (фактор шероховатости) делением емкости C на значение емкости двойного слоя в рас-

чете на истинную поверхность ($2 \cdot 10^{-5} \text{ Ф/см}^2$) [2].

Рассчитанные значения емкости Ni-P электрода при различных потенциалах и значения фактора шероховатости представлены в табл. 3. Значения C и f_r слабо изменяются в приведенном в табл. 3 интервале потенциалов.

В ходе катодной поляризации может происходить развитие поверхности Ni-P электродов. Для дополнительного подтверждения этого были проведены следующие эксперименты: исследуемый электрод подвергался катодной поляризации при потенциале -0.3 В в течение 5 мин, затем выдерживался при потенциале -0.14 В (или -0.15 В , в случае покрытий с содержанием фосфора 6.9 и 8.0 %) в течение 20 мин, после чего проводились импедансные измерения. В каждом последующем цикле катодные токи увеличивались, а величина импеданса уменьшалась, что могло быть обусловлено увеличением площади поверхности электрода.

Импедансные измерения (содержание фосфора в покрытиях 4.8 %) проводились при потенциале -0.14 В , поскольку согласно табл. 3 дальнейшее увеличение поляризации не приводит к существенному росту фактора шероховатости. В табл. 4 приведены значения фактора шероховатости, полученные из рассчитанной при частоте 1 кГц емкости электрода.

Таблица 3. Емкость и фактор шероховатости Ni-P электродов в зависимости от потенциала электрода при различном содержании фосфора в покрытии

E, В	4.8 % P		6.9 % P		8.0 % P	
	C, мФ/см ²	f_r	C, мФ/см ²	f_r	C, мФ/см ²	f_r
-0.12	1.26	63	–	–	0.229	12
-0.13	1.6	80	0,54	27	0.261	13
-0.14	1.58	79	0,58	29	0.285	14
-0.15	1.54	77	0,65	32	0.293	15
-0.16	1.68	84	0,66	33	0.316	16
-0.17	–	–	0,62	31	0.303	15
-0.20	–	–	0,59	30	0.303	15

Таблица 4. Изменения емкости, фактора шероховатости Ni-P электродов и плотности тока при $E = -0.14 \text{ В}$ (содержание фосфора 4.8 %) или $E = -0.15 \text{ В}$ (содержание фосфора 6.9 и 8.0 %) в процессе циклирования потенциала

Номер цикла	4.8 % P				6.9 % P				8.0 % P			
	C, мФ/см ²	f_r	$i, \text{ А/м}^2$	$i/f_r, \text{ А/м}^2$	C, мФ/см ²	f_r	$i, \text{ А/м}^2$	$i/f_r, \text{ А/м}^2$	C, мФ/см ²	f_r	$i, \text{ А/м}^2$	$i/f_r, \text{ А/м}^2$
1	0.715	36	24.8	0.69	0.376	19	6.2	0.33	0.140	7.0	5.4	0.77
2	0.896	45	34.2	0.76	0.439	22	8.2	0.37	0.143	7.2	5.9	0.81
3	1.05	52	44.8	0.85	0.542	27	11.3	0.42	0.148	7.4	6.2	0.84
4	1.27	64	53.6	0.84	0.620	31	14.0	0.45	0.160	8.0	6.8	0.85
5	1.33	66	58.9	0.89	0.708	35	17.0	0.48	0.174	8.7	7.1	0.81

Из табл. 4 следует, что в процессе катодной поляризации истинная поверхность от цикла к циклу увеличивается, что сопровождается ростом фактора шероховатости почти в два раза. Это приводит к увеличению катодного тока, регистрируемого в каждом цикле при потенциале -0.14 В. Если плотность катодного тока разделить на величину f_r , то получим нормированную плотность тока. С учетом фактора шероховатости катодный ток от цикла к циклу несколько возрастает. Рост нормированной плотности тока означает, что в процессе катодной поляризации не только увеличивается шероховатость поверхности, но и изменяется ее состояние, т. е. химический состав, структура поверхностного слоя и, следовательно, каталитическая активность.

Для проведения измерений на Ni-P покрытиях с 6.9 и 8.0 % P на основании данных табл. 3 был выбран потенциал -0.15 В. При этом потенциале фактор шероховатости увеличивается от цикла к циклу (табл. 4). Нормированная плотность тока также несколько растет по ходу катодной поляризации.

Покрытия с содержанием фосфора 6.9 масс. % в процессе катодной поляризации увеличивают свою активность в РВВ, однако описанные выше эффекты проявляются в меньшей мере. Фактор шероховатости данных покрытий заметно ниже, чем покрытий с содержанием фосфора 4.8 %. Он достаточно слабо изменяется в указанном интервале потенциалов (табл. 3). Это дополнительно подтверждает вывод о том, что покрытия с содержанием фосфора 6.9 % менее подвержены катодной активации.

Увеличение содержания фосфора до 8.0 масс. % заметно влияет на катодное поведение Ni-P покрытий. Регистрация пяти последо-

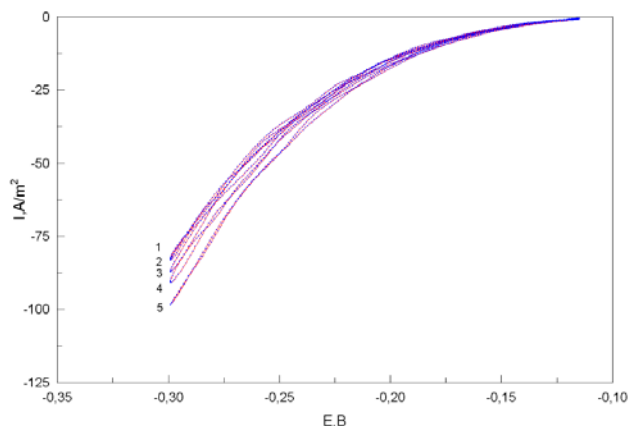


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы Ni-P покрытия (8.0 масс. % P) в 0.5 М растворе H_2SO_4 . Скорость развертки $2 \cdot 10^{-4}$ В/с

вательных циклов развертки потенциала вызывает слабое увеличение катодной плотности тока (рис. 5). Это указывает на то, что Ni-P покрытия с данным содержанием фосфора наименее подвержены катодной активации.

Факторы шероховатости покрытий с содержанием фосфора 8.0 % в несколько раз меньше факторов шероховатости покрытий с меньшим содержанием фосфора и слабо изменяются с потенциалом (табл. 3). Предварительная катодная поляризация при $E = -0.3$ В не приводит к существенному увеличению катодной плотности тока от цикла к циклу, т. е. катодная активация Ni-P покрытий в данном случае незначительна. Фактор шероховатости поверхности Ni-P покрытий незначительно изменяется от цикла к циклу измерений. Изменения нормированной плотности катодного тока от цикла к циклу не превышают 10 % (табл. 4).

Из значений катодных токов, которые регистрировались при различных потенциалах перед каждым измерением импеданса (выдержка осуществлялась в течение 20 мин), были получены стационарные поляризационные кривые. Поскольку достигаются достаточно высокие значения катодных токов, при построении катодных кривых была сделана поправка на омическое падение потенциала. Сопротивление раствора R_s между рабочим электродом и кончиком капилляра Луггина в 0.5 М растворе H_2SO_4 было получено из импедансных измерений. Поляризационные кривые, построенные с учетом поправки, представлены на рис. 6а. Из полученных поляризационных кривых были рассчитаны коэффициенты уравнения Тафеля (табл. 5).

Поскольку покрытия, получаемые при различных значениях рН раствора химического никелирования, после катодной поляризации характеризуются различными значениями фактора шероховатости, представляло интерес срав-

Таблица 5. Коэффициенты уравнения Тафеля, рассчитанные из стационарных поляризационных кривых с учетом поправки на омическое падение напряжения

Содержание фосфора в покрытиях, масс. %	Коэффициенты уравнения Тафеля			
	$a, В$	$a^*, В$	$b, В$	$b^*, В$
4.8	0.25	0.39	0.058	0.058
6.9	0.29	0.38	0.060	0.060
8.0	0.32	0.37	0.063	0.063

a^*, b^* – коэффициенты уравнения Тафеля с учетом фактора шероховатости

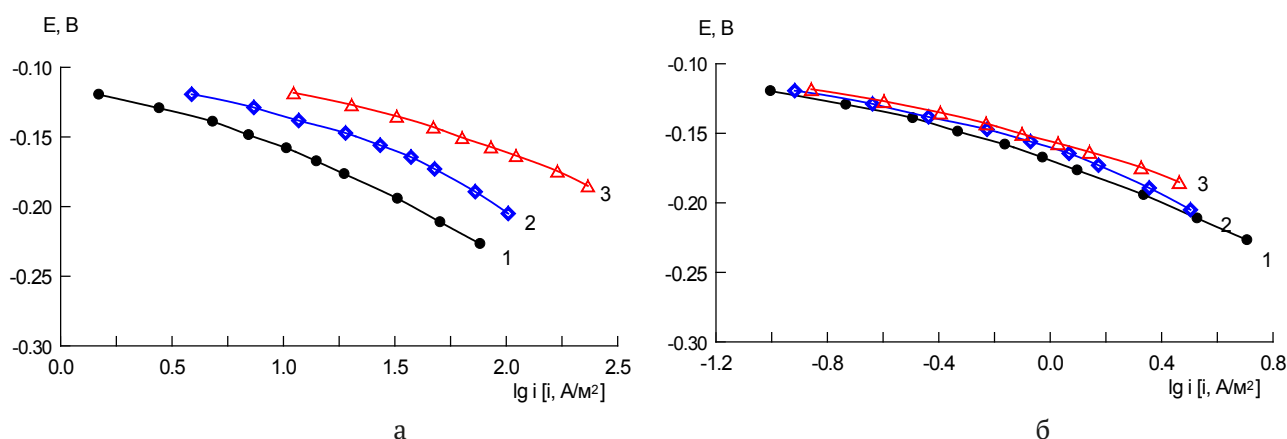


Рис. 6. Поляризационные кривые Ni-P покрытий, построенные с учетом поправки на омические потери: а – в расчете на геометрическую поверхность; б – в расчете на истинную поверхность. Содержание фосфора в покрытиях, масс. % : 1 – 8.0; 2 – 6.9; 3 – 4.8

нить их активность с учетом значений этого фактора (рис. 6б). Полученные кривые несколько отличаются тафельскими наклонами, однако расположены близко друг к другу. При одинаковых потенциалах нормированные катодные токи для покрытий с максимальным и минимальным содержанием фосфора отличаются не более чем на 20 %, тогда как без учета фактора шероховатости катодные токи отличались более, чем на порядок величины (рис. 6а). При учете фактора шероховатости при всех исследованных содержаниях фосфора в покрытиях получаются близкие значения коэффициента a уравнения Тафеля (табл. 5). В то же время снижение содержания фосфора в покрытиях приводит к небольшому снижению коэффициента b . Некоторое различие поляризационных кривых, сохраняющееся даже после деления тока на f_r (рис. 6б), по-видимому, связано с тем, что при катодной активации электродов рост тока несколько опережал рост фактора шероховатости, и этот эффект был сильнее выражен для покрытий с 4.8 и 6.9 % фосфора (табл. 3).

4. Выводы

Высокая активность Ni-P покрытий в РВВ обусловлена тем, что в ходе катодной поляризации происходит дополнительная активация поверхности в результате растворения поверхностного слоя покрытия, удаления фосфора из его поверхностного слоя и развития поверхности электрода. Из исследованных покрытий наиболее склонны к катодной активации покрытия, содержащие 4.8 % фосфора. Покрытия с содержанием фосфора 8.0 % менее всего склонны к катодной активации. Близкая электрохимическая

активность исследованных покрытий (с учетом фактора шероховатости) в РВВ указывает на то, что в результате катодной поляризации состав тонкого поверхностного слоя, на котором протекает катодная реакция, примерно одинаков независимо от исходного содержания фосфора. О высокой активности Ni-P покрытий также свидетельствуют низкие значения коэффициентов уравнения Тафеля.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Podesta J. J., Piatti R. C. V., Arvia A. J., Ekdunge P., Jüttner K., Kreysa G. The behaviour of Ni-Co-P base amorphous alloys for water electrolysis in strongly alkaline solutions prepared through electroless deposition. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1992;17: 9–22. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(92\)90216-J](https://doi.org/10.1016/0360-3199(92)90216-J)
2. Shervedani R. K., Lasia A. Studies of the hydrogen evolution reaction on Ni-P electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*. 1997;144(2): 511–518. <https://doi.org/10.1149/1.1837441>
3. Burchardt T., Hansen V., Valand T. Microstructure and catalytic activity towards the hydrogen evolution reaction of electrodeposited NiP_x alloys. *Electrochimica Acta*. 2001;46(18): 2761–2766. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00456-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00456-X)

4. Krolkowski A., Wiecko A. Impedance studies of hydrogen evolution on Ni-P alloys. *Electrochimica Acta*. 2002;47(13-14): 2065–2069. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00074-9](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00074-9)
5. Paseka I. Sorption of hydrogen and kinetics of hydrogen evolution on amorphous Ni-P and Ni-S_x electrodes. *Electrochimica Acta*. 1993;38(16): 2449. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(93\)85115-F](https://doi.org/10.1016/0013-4686(93)85115-F)
6. Paseka I. Hydrogen evolution reaction on Ni-P. The internal stress and the activities of electrodes. *Electrochimica Acta*. 2008;53(13): 4537–4543. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.01.045>
7. Abrantes L. M., Fundo A. M. The electrocatalytic behaviour of electroless Ni-P plating. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2007;600: 63–79. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.03.023>
8. Petukhov I. V., Medvedeva N. A., Subakova I. R., Kichigin V. I. Corrosion electrochemical behavior of Ni-P coatings in deaerated acidic sulfate solutions. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2014;50(7): 876–883. <https://doi.org/10.1134/S2070205114070144>
9. Долгих О. В., Кравцова Ю. Г., Соцкая Н. В. Влияние состава электроосажденных Ni-P сплавов на скорость реакции выделения водорода. *Электрохимия*. 2010;46(8): 977–984. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15142331>
10. Соцкая Н. В., Долгих О. В., Сапронова Л. В., Кравцова Ю. Г. Кинетика катодного выделения водорода на электроосажденных сплавах системы Ni-P. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2015;51(3): 251–257. <https://doi.org/10.7868/S0044185615030249>
11. Zhao X., Chen X., Wang Y., Song P., Zhang Y. High-efficiency Ni-P catalysts in amorphous and crystalline states for the hydrogen evolution reaction. *Sustainable Energy & Fuels*. 2020;4: 4733–4742. <https://doi.org/10.1039/d0se00201a>
12. Hu C., Lv C., Liu S., ...Watanabe A. Nickel phosphide electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Catalysts*. 2020;10(188): 1–32. <https://doi.org/10.3390/catal10020188>
13. Huo L., Jin C., Jiang K., Bao Q., Hu Z., Chu J. Applications of nickel-based electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Advanced Energy and Sustainability Research*. 2022;3: 2100189. <https://doi.org/10.1002/aesr.202100189>
14. Jo W., Jeong D., Jeong J., ... Jung H. Electrocatalytic properties of pulse-reverse electrodeposited nickel phosphide for hydrogen evolution reaction. *Frontiers in Chemistry*. 2021;9: 781838. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.781838>
15. Alexander C. L., Tribollet B., Orazem M. E. Contribution of surface distributions to constant-phase-element (CPE) behavior: 1. Influence of roughness. *Electrochimica Acta*. 2015;173: 416–424. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.05.010>
16. Pajkossy T. Impedance of rough capacitive electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1994;364: 111–125. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)02949-1](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)02949-1)
17. Gunning J. The exact impedance of the de Levie grooved electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1995;392: 1–11. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)03951-C](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)03951-C)
18. Jović V. D., Jović B. M. EIS and differential capacitance measurements onto single crystal faces in different solutions. Part I: Ag(111) in 0.01 M NaCl. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2003;541: 1–11. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)01309-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)01309-8)
19. Schalenbach M., Durmus Y. E., Tempel H., Kungl H., Eichel R.-A. Double layer capacitances analysed with impedance spectroscopy and cyclic voltammetry: validity and limits of the constant phase element parameterization. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2021;23: 21097–21105. <https://doi.org/10.1039/D1CP03381F>

Информация об авторах

Петухов Игорь Валентинович, к. х. н., доцент кафедры физической химии Пермского государственного национального исследовательского университета (Пермь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3110-668x>
petukhov-309@yandex.ru

Кичигин Владимир Иванович, к. х. н., с. н. с., кафедры физической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, (Пермь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4668-0756>
kichigin@psu.ru

Поступила в редакцию 21.03.2023; одобрена после рецензирования 28.06.2023; принята к публикации 15.09.2023; опубликована онлайн 25.03.2024.