Linyuchev, O. G., Ushchapovskyi, D. Yu., Linyucheva, O. V., & Zabaluyev, A. S. (2024). The effect of corrosion treatment on the electrochemical activity of Ni-based electrode materials. *Actual Issues of Modern Science. European Scientific e-Journal, 31*, 41-49. Ostrava: Tuculart Edition, European Institute for Innovation Development. (In Ukrainian)

DOI: 10.47451/inn2024-05-01

The paper is published in Crossref, ICI Copernicus, BASE, Zenodo, OpenAIRE, LORY, Academic Resource Index ResearchBib, J-Gate, ISI International Scientific Indexing, ADL, JournalsPedia, Scilit, EBSCO, Mendeley, and WebArchive databases.

Oleksandr G. Linyuchev, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Department of Printing Technology, National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute". Kyiv, Ukraine.
ORCID 0000-0003-1683-5937

Dmytro Yu. Ushchapovskyi, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Department of Electrochemical Production Technology, National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute". Kyiv, Ukraine.
ORCID 0000-0002-2809-2774

Olga V. Linyucheva, Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of Electrochemical Production Technology, National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, Ukraine.
ORCID 0000-0003-4181-5946

Andriy S. Zabaluyev, Graduate Student, Department of Electrochemical Production Technology, National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute". Kyiv, Ukraine.
ORCID 0000-0002-9749-7599

The effect of corrosion treatment on the electrochemical activity of Ni-based electrode materials

Abstract: Recently, in a fairly significant amount of work, attention has been paid to the study of catalytic properties and synthesis of chalcogenide materials, in particular, sulfides of metals of the iron group. Nickel sulfides of the NiS and Ni_3S_2 types are of particular interest. These materials have a fairly high electrical conductivity comparable to the conductivity of pure nickel, as well as high catalytic activity in the process of electroreduction of oxygen. The purpose of this work is to study the effect of segregation of sulfuric acid in the form of sulfides and adsorbed sulfur during corrosion treatment on the electrochemical properties of galvanic nickel deposits. Based on the results of cyclic vol-amperometry, it is shown that an increase in the duration of the corrosion treatment of bright sulfur-containing nickel deposits in acetic acid, accompanied by an increase in the surface sulfur content, leads to an increase in the current densities of the cyclic volt-ampere curves. The increase in the current densities of the cyclic volt-ampere curves obtained on sulfur-free nickel deposits is facilitated by an increase in the duration of exposure in a saturated solution of sodium sulfide. Thus, regardless of the type of treatment, the segregation of nickel sulfides or adsorbed sulfur leads to an increase in the electrochemical activity of nickel-based electrodes.

Keywords: electrode material, oxygen electroreduction catalyst, nickel electrode, nickel sulfides.

Лінючев Олександр Генадійович, кандидат технічних наук, доцент, кафедра технології поліграфічних виробництв, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, Україна.
ORCID 0000-0003-1683-5937
Дмитро Юрійович Ущаповський, кандидат технічних наук, доцент, кафедра технології електрохімічних виробництв, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Київ, Україна.
ORCID 0000-0002-2809-2774
Ольга Володимирівна Лінючева, доктор технічних наук, професор, кафедра технології електрохімічних виробництв, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Київ, Україна.
ORCID 0000-0003-4181-5946
Андрій Сергійович Забалуєв, аспірант, кафедра технології електрохімічних виробництв, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Київ, Україна.
ORCID 0000-0002-9749-7599

Вплив корозійної обробки на електрохімічну активність електродних матеріалів на основі Ni

Анотація: Останнім часом у досить значному обсязі робіт приділено увагу вивченню каталітичних властивостей та синтезу халькогенідних матеріалів, зокрема, сульфідів металів групи заліза. Особливий інтерес становлять сульфіди нікелю типу NiS та Ni_3S_2. Дані матеріали мають досить високу електричну провідність порівнянну з провідністю чистого нікелю, а також високу каталітичну активність щодо процесу електровідновлення кисню. Метою даної роботи є вивчення впливу сегрегації сульфуру у вигляді сульфідів та адсорбованої сірки при корозійній обробці на електрохімічні властивості гальванічних нікелевих осадів. На основі результатів циклічної воль-амперометрії показано, що збільшення тривалості корозійної обробки блискучих сульфоровмісних нікелевих осадів в оцтовій кислоті, що супроводжується збільшенням поверхневого вмісту сульфуру, призводить до зростання густин струму циклічних вольт-амперних кривих. Зростанню густин струму циклічних воль-амперних кривих отриманих на безсульфурних нікелевих осадах сприяє збільшення тривалості експонування в насиченому розчині сульфіду натрію. Таким чином, незалежно від виду обробки, сегрегація сульфідів нікелю або адсорбованого сульфуру призводить до підвищення електрохімічної активності відповідного електродного матеріалу.

Ключові слова: електродний матеріал, каталізатор електровідновлення кисню, нікелевий електрод, сульфіди нікелю.

Вступ

Найбільш широкого застосування, у якості катодних матеріалів процесу електровідновлення кисню (ЕК) у паливних елементах, набули матеріали на основі платини (*Huang et al., 2021*). З метою підвищення електрохімічної активності та отримання високорозвиненої поверхні використовують, зокрема, дисперсний графіт, а також вуглецеві наноструктуровані матеріали активовані платиною (*Huang et al., 2017*; *Li et al., 2019*). Використання металів платинової групи як електродних матеріалів обумовлено їх високою каталітичною активністю, а також найменшим перенапругою електродних

процесів. Однак метали платинової групи є досить високовартісною сировиною, тому актуальною є їхня заміна на більш дешеві, але не менш ефективні матеріали.

Останнім часом у досить значному обсязі робіт автори приділяють увагу вивченню каталітичних властивостей та синтезу халькогенідних матеріалів, зокрема сульфідів металів групи заліза (*Buchmaier et al., 2017*; *Yao et al., 2020*; *Fang et al., 2018*). Показано використання даних матеріалів як каталізаторів електровідновлення кисню та водню, анодного виділення кисню та їх застосування для електродних матеріалів первинних джерел струму та паливних елементів (*Wang et al., 2018*; *Yan et al., 2017a*). Особливий інтерес становлять сульфіди нікелю типу NiS та Ni_3S_2. Дані матеріали мають досить високу електричну провідність порівнянну з провідністю чистого нікелю (*Gahtar et al., 2020*; *Gibbs et al., 2005*). Причиною високої каталітичної активності даних сполук особливо стосовно ЕК, згідно з (*Yan, 2017b*), пояснюються впливом сірки на десорбцію продукту процесу електровідновлення кисню – ОН-іонів. Енергія зв'язку між нікелем і сіркою є більшою, ніж у нікелю з киснем, тому процес десорбції гідроксильних іонів полегшується, що і призводить до прискорення ЕК в нейтральному і лужному середовищі. Висока електрична провідність, а також можливість перебігу швидких окисно-відновних процесів на поверхні сульфідів нікелю, за умови високої питомої площі поверхні, визначають високі значення псевдоємності та застосування даних сполук у якості електродних матеріалів суперконденсаторів (*Xia et al., 2023*; *Gaikar et al., 2016*).

З метою отримання електродних матеріалів на основі сульфідів нікелю часто застосовується хімічний синтез (*Buchmaier et al., 2017*; *Xia et al., 2023*; *Gaikar et al., 2016*). Однак, цікавим є той факт, що у роботах присвячених вивченню корозійної поведінки нікелю допованого сіркою, вказується про формування на поверхні шару з Ni_3S_2 при анодній обробці в розведеній сірчаній кислоті (*Marcus, 2012*). У ході раніше проведених досліджень авторами даної роботи була показана можливість формування шару з Ni_3S_2 та сульфідів із більшим вмістом сірки при експонуванні гальванічних нікелевих осадів з підвищеним вмістом сірки в парах оцтової кислоти (*Ushchapovskiy et al., 2020*; *Ushchapovskiy et al., 2023*).

Метою даної роботи є вивчення впливу сегрегації сульфуру у вигляді сульфідів та адсорбованої сірки при корозійній обробці на електрохімічні властивості гальванічних нікелевих осадів.

Виклад основного матеріалу

Методика експериментальних досліджень

Дослідження електрохімічних властивостей проводилось на електродах з електроосадженої нікелевої фольги та титанової фольги вкритих нікелем.

При створенні електродів на титановій основі можна виділити три основні етапи:

1 – підготовка поверхні електрода;

2 – електроосадження гальванічних нікелевих покриттів;

3 – корозійна обробка.

Склад електроліту нікелювання, умови електроосадження, а також особливості корозійної обробки електродів з блискучими нікелевими осадами детально описані у (*Ushchapovskiy et al., 2020*; *Ushchapovskiy et al., 2023*). Тривалість корозійної обробки в

концентрованій оцтовій кислоті варіювалась в межах 2…240 год. Після корозійних випробувань розчинні продукти корозії змивали дистильованою водою, а отримані електроди обережно просушували теплим повітрям.

Також у роботі дослідували електрохімічні властивості електродів отримуваних із електрохімічно сформованої нікелевої фольги товщиною 50 мкм, з електроліту нікелювання без додавання блискоутворюючої добавки сахарину. Температура і густина струму були такими ж, як і для електроосадження блискучих нікелевих покриттів. Відповідну нікелеву фольгу піддавали обробці в насиченому розчині сульфіду натрію протягом 2…72 год. Після обробки зразки ретельно промивали.

За результатами EDX-аналізу (*Ushchapovskiy et al., 2020*; *Ushchapovskiy et al., 2023*), проведеного за допомогою РЭМ-106И, із системою енергодисперсійного мікроаналізу Oxford INCA Energy 350, вміст сульфуру в гальванічних нікелевих осадах отриманих в електроліті нікелювання без сахарину становим порядку 10^{-2} мас.%, що є сумірним з величиною похибки визначення. У подальшому в тексті такі нікелеві покриття і фольгу будуть позначені як «матові». Введення в електроліт нікелювання сахарину призводить до включення в структуру осаду сульфуру на рівні 0,2…0,3 мас.% та осадженню «блискучих» покриттів та фольги. При частковому та повному розчиненні блискучого нікелевого покриття в оцтовій кислоті (*Рисунок 2а,б*) формується малорозчинних шар продуктів корозії, до складу яких можуть входити сульфіди різного стехіометричного складу (*Ushchapovskiy et al., 2023*) , зокрема, Ni_3S_2.

Дослідження електрохімічних властивостей отриманих електродних матеріалів проводили на основі поляризаційних вимірювань, що проводили у 0,1 М розчині КОН, потенціодинамічні катодні криві знімали зі швидкістю розгортки потенціалу 1мВ/с. При отриманні циклічних вольт-амперних (ЦВА) кривих швидкість сканування потенціалу складала 10 мВ/с. Вольт-амперні криві на досліджуваних електродних матеріалах отримували у триелектродній комірці з використанням цифрового потенціостата VersaStat 2000. Температура досліджень становила 18°С. Електродом порівняння слугував насичений хлор-срібний електрод, а допоміжним – платиновий електрод. Значення потенціалів приведені у шкалі насиченого хлор-срібного електрода порівняння.

Результати та їх обговорення

Поляризаційні вимірювання проводили у лужному середовищі для 0,1М КОН відповідно pH 11. Відповідний розчин було вибрано з метою зсуву потенціалу виділення водню в бік більш негативних значень, відповідно за стандартних умов потенціал водневого електрода в такому розчині становитиме близько -0,65 В або близько -0,85 В у шкалі насиченого хлор-срібного електрода порівняння. Згідно даних (*Qiao et al., 2013*) розчинність кисню в такому електроліті є досить високою і становить $1{,}1\cdot10^{-6}$ моль·см$^{-3}$, коефіцієнт дифузії $1{,}9\cdot10^{-5}$ см^2·с$^{-1}$. При товщині дифузійного шару порядку 10^{-3} см величина граничного дифузійного струму електровідновлення кисню може становити порядку 0,1 мА· см $^{-2}$.

Як видно з отриманих потенціодинамічних кривих (*Рисунок 1, крива 2*), введення в структуру нікелевого осаду сірки сприяє деякому зменшенню перенапруги виділення водню. На допованому сіркою нікелі в інтервалі потенціалів -0,7…-0,85 В спостерігається

хвиля, початок якої згідно з діаграмою Пурбе для системи Ni-S (*Marcus, 2012*) може відповідати процесу електровідновленням пасивного шару на нікелі, порушеному включеннями сульфуру у вигляді сульфіду. Також при цьому може відбуватись електровідновлення кисню. На електроді зі сформованим, при корозійній обробці в оцтовій кислоті, сульфідним шаром (*Рисунок 1, крива 3*) спостерігається дві хвилі. Перша хвиля спостерігається в інтервалі потенціалів -0,1...-0,8 В з граничним струмом близько 0,06 $мА \cdot см^{-2}$, який відповідає процесу електровідновлення кисню. В інтервалі потенціалів -0,8...-0,95 В, який відповідає другій хвилі, згідно діаграми Пурбе, може перебігати процес відновлення сульфідних сполук паралельно з електровідновленням кисню та водню.

Циклічні вольт-амперні криві знімали в інтервалі потенціалів -0,74…-0,1 В. Максимальне значення досліджуваного інтервалу відповідало рівноважному потенціалу нікелевого електрода в досліджуваному розчині. Мінімальне значення відповідало межі стабільності сульфідних шарів встановленій на основі даних рис.1, що також узгоджується з (*Marcus, 2012*). У досліджуваному інтервалів потенціалів на нікелевому катоді може відбуватись реакція електровідновлення кисню. З результатів ЦВА вимірювань приведених на рисунку (*Рисунок 2*) можна зробити висновок про наступне. Збільшення тривалості експонування блискучих нікелевих осадів у оцтовій кислоті призводить зростання значень прямого та зворотного ходу ЦВА кривої. Така видозміна ходу ЦВА кривої узгоджується із даними (*Ushchapovskiy et al., 2020*) де показано зміну та збільшення питомої площі поверхні блискучих нікелевих осадів у наслідок збільшення тривалості експонування останніх в парах концентрованої оцтової кислоти. Крім цього у (*Ushchapovskiy et al., 2020*; *Ushchapovskiy et al., 2023*) показана сегрегація та зростання вмісту на поверхні нікелевих осадів сірки, що відображає формування сульфідного шару. Слід також відзначити, що при збільшенні тривалості експонування блискучого нікелю в оцтовій кислоті зростає гістерезис ЦВА кривої. ЦВА криві, отримані при формуванні сульфідного шару з блискучої нікелевої фольги протягом 240 год наведені на рисунку (*Рисунок 3*). З відповідного рисунку видно ще більше зростання гістерезису кривої, що може вказувати на збільшення ємнісної складової струму, внаслідок зростання питомої площі поверхні. При шестиразовому циклуванні ЦВА крива у незначній мірі видозмінюється через зміну стехіометричного складу в наслідок перебігу швидких окисно-відновних реакцій та оборотної заміни адсорбованої сірки на адсорбований кисень (*Marcus, 2012*).

Таким чином, на зміну електрохімічних властивостей нікелевих покриттів може впливати не тільки збільшення питомої площі поверхні внаслідок корозійних руйнувань, а і наявність адсорбованої сірки. Для цього зразки матової нікелевої фольги, отримані в електроліті без сахарину, експонували в насиченому розчині Na_2S протягом 2…72 год, після чого промивали і знімали на них ЦВА криві, які приведені на рисунку (*Рисунок 4*). В ході експонування зразків із матової нікелевої фольги в насиченому розчині Na_2S було виявлено, що їх колір змінюється від з сріблястого на золотавий і темно коричневий при збільшенні тривалості експонування. При цьому видозміна структури поверхні покриття не відбувається. Оскільки в лужному середовищі нікель загалом є пасивним, а утворення забарвленої плівки вказує на те, що її товщина становить порядку $n*10^{-1}$ мкм.

Як видно з рисунку (*Рисунок 4*) збільшення тривалості експонування фольги в розчині Na_2S так само призводить до зростання струму на ЦВА кривих, однак при цьому значення струмів є дещо меншими ніж для блискучого нікелю при обробці в оцтовій кислоті (*Рисунок 2*). Крім цього, менш вираженим є гістерезис ЦВА кривої. Фактично, в даному випадку у насиченому розчині Na_2S відбувається заміщення кисню у пасивній плівці на сульфур. Чим більшим є час експонування нікелю в розчині сульфіду, тим темнішим є колір плівки, очевидно, більша поверхнева концентрація сірки. Фактично як у блискучого нікелю, так і у матового нікелю в досліджуваному інтервалі потенціалів -0,74…-0,1 В у 0,1 М розчині КОН поверхня є пасивною.

Таким чином, досліджувані види обробки гальванічних нікелевих осадів сприяють зростанню поверхневої концентрації сульфуру. Сульфур заміщуючи кисень на поверхні нікелю в пасивній плівці (*Yao et al., 2020*; *Marcus, 2012*) полегшує десорбцію гідроксил іонів і каталізує процес електровідновлення кисню в цілому. Таким чином зі збільшенням кількості сірки на поверхні нікелю зростає кількість каталітично активних центрів. Відповідно при цьому може зростати його електрохімічна активність щодо процесу електровідновлення кисню, що відображається у збільшенні струму на ЦВА кривих (*Рисунок 2*; *Рисунок 4*). Однак, слід відзначити, що максимальна швидкість процесу електровідновлення кисню визначається його розчинністю у воді (електроліті) за даних умов. Для ілюстрації відповідного явища були побудовані залежності середнього значення густини струму (між значеннями густин струму прямого та зворотного ходу ЦВА кривої при потенціалі -0,4 В) від тривалості обробки нікелевої фольги, які приведені на рисунку (*Рисунок 5*).

Як видно з рисунку (*Рисунок 5*), основне зростання густини струму відбувається за перші 24 год обробки. Дещо вищі значення струмів для блискучої нікелевої фольги також можна пояснити збільшення дійсної площі поверхні внаслідок корозійних руйнув $мА \cdot см^{-2}$, а на блискучій нікелевій фользі зі сформованими продуктами корозії 0,065 $мА \cdot см^{-2}$. Відповідні значення густин струму відповідають порядку значення граничного дифузійного струму електровідновлення кисню в мало перемішуваному лужному середовищі (*Qiao et al., 2013*; *Vukmirovic et al., 2003*). Для порівняння на рисунку (*Рисунок 6*) приведені ЦВА криві та середні значення густини струму ЦВА кривої при потенціалі -0,4 В, отримані на платиновому та електродах із різними способами обробки. З рисунку «б» (*Рисунок 6б*) видно, що на матовій нікелевій фользі обробленій у розчині Na_2S середні значення густини струму є майже такими, як і на платиновому електроді, при цьому поверхня обох матеріалів є близькою за мікрорельєфом та шорсткістю. Очікувано є дещо вищими значення катодних струмів на електродах зі сформованим, у наслідок корозійної обробки, сульфідним шаром. Це є одночасним наслідком зростання електрохімічної активності та питомої площі поверхні при корозійній обробці.

Висновки

Встановлено, що досліджувані види корозійної обробки гальванічних нікелевих осадів, які сприяють збагаченню їх поверхні сульфуром, у вигляді адсорбованого сульфуру або утворення сульфідного шару, також спричиняють зростання їх електрохімічної активності, яка проявляється у збільшенні значень катодних струмі на

циклічних вольт-амперних кривих. За умови формування суцільного сульфідного шару, а також при адсорбційній обробці нікелевого електрода в насиченому розчині сульфіду натрію, катодні густини струми на кривих є сумірними із величинами катодних струмів на платині. Таким чином, досліджувані види обробки дають змогу отримувати нові електродні матеріали на основі нікелю, зокрема, для процесу електровідновлення кисню в паливних елементах та інших відновлювальних джерелах електроенергії.

Список джерел інформації:

Buchmaier, C., Glanzer, M., Torvisco, A., Poelt, P., Wewerka, K., Kunert, B., Gatterer, K., Trimmel, G., & Rath, T. (2017). Nickel sulfide thin films and nanocrystals synthesized from nickel xanthate precursors. *Journal of Materials Science*, *52*, 10898-10914. https://doi.org/10.1007/s10853-017-1265-5

Fang, H., Huang, T., Mao, J., Yao, S., Dinesh, M. M., Sun, Y., Liang, D., Qi, L., Yu, J., & Jiang Z. (2018). Investigation on the Catalytic Performance of Reduced-Graphene-Oxide-Interpolated FeS2 and FeS for Oxygen Reduction Reaction. *Chemistry Select*, *3*, 10418-10427. https://doi.org/10.1002/slct.201800835

Gahtar, A., Benramache, S., & Zaouche, C. (2020). Effect of temperature on the properties of nickel sulfide films performed by spray pyrolysis technique. *Advances in Materials Science*, *20*(3), 36-51 https://doi.org/10.2478/adms-2020-0015

Gaikar, P., Pawar, S. P., Mane, R. S., Nuashad, M., & Shinde, D. V. (2016). Synthesis of nickel sulfide as a promising electrode material for pseudocapacitor application. *RSC Advances*, 6, 112589–112593. https://doi.org/10.1039/C6RA22606J

Gibbs, G. V., Downs, R. T., Prewitt, C. T., Rosso, K. M., Ross, N. L., & Cox, D. F. (2005). Electron density distributions calculated for the nickel sulfides millerite, vaesite, and heazlewoodite and nickel metal: a case for the importance of ni ni bond paths for electron transport. *Journal of Physical Chemistry B*, *109*, 21788-21795 https://doi.org/10.1021/jp054109a

Huang, K., Song, T., Morales-Collazo, O., Jia, H., & Brennecke, J. F. (2017). Enhancing Pt/C Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction with Protic Ionic Liquids: The Effect of Anion Structure. *Journal of The Electrochemical Society, 164*(13), F1448-F1459. https://doi.org/10.1149/2.1071713jes

Huang, L., Zaman, S., Tian, X., Wang,Z., Fang, W., & Xia, B. Y. (2021). Advanced Platinum-Based Oxygen Reduction Electrocatalysts for Fuel Cells. *Accounts of Chemical Research*, *54(2)*, 311-322 https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00488

Li, O.L., Shi, Z., Lee, H., & Ishizaki, T. (2019). Enhanced Electrocatalytic Stability of Platinum Nanoparticles Supported on Sulfur-Doped Carbon using in-situ Solution Plasma. *Scientific Reports, 9*, 12704. https://doi.org/10.1038/s41598-019-49194-x

Marcus, Ph. (2012). Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, Third Edition. *CRC Press, Taylor & Francis Group*, 395-416. https://doi.org/10.1201/b11020

Qiao, J., Xu, L., Ding, L., Shi, P., Zhang, L., Baker, R., & Zhang, J. (2013). Effect of KOH Concentration on the Oxygen Reduction Kinetics Catalyzed by Heat-Treated Co-Pyridine/C Electrocatalysts. *International Journal of Electrochemical Science*, *8*, 1189-1208 http://www.electrochemsci.org/papers/vol8/80101189.pdf

Ushchapovskiy, D. Y., Byk, M. V., Linyucheva, O. V., Frolenkova, S. V., Red'ko, R. M., & Yakubenko, V. V. (2020). Corrosion resistance of bright nickel coatings in the vapor of acetic acid. *Materials Science*, *55*(5), 656-663. https://doi.org/10.1007/s11003-020-00356-7

Ushchapovskiy, D. Y., Liniucheva, O. V., Kushmyruk, A. I., Redko, R.M., & Pidvashetskyi, H. Y. (2023). Comparative Study of Corrosion Activity of Bright and Matte Nickel Coatings in Solutions and Vapor of Acetic Acid. *Materials Science*, *58*(4), 540-547 https://doi.org/10.1007/s11003-023-00696-0

Vukmirovic, M. B., Vasiljevic, N., Dimitrov, N., & Sieradzki, K. (2003). Diffusion-Limited Current Density of Oxygen Reduction on Copper. *Journal of the Electrochemical Society*, *150*(1), B10-B15. https://doi.org/10.1149/1.1526554

Wang, H.-F., Tang, C., & Zhang, Q. (2018). A Review of Precious-Metal-Free Bifunctional Oxygen Electrocatalysts: Rational Design and Applications in Zn−Air Batteries. *Advanced Functional Materials*, 1803329-1803329. https://doi.org/10.1002/adfm.201803329

Xia, Q., Si, L., Liu, K., Zhou, A., Su, C., Shinde, N.M., Fan, G., & Dou, J. (2023). In Situ Preparation of Three-Dimensional Porous Nickel Sulfide as a Battery-Type Supercapacitor. *Molecules*, *28*, 4307. https://doi.org/10.3390/molecules28114307

Yan, B., Concannon, N. M., Milshtein, J. D., Brushett, F. R., & Surendranath, Y. (2017a) A Membrane-Free Neutral pH Formate Fuel Cell Enabled by a SelectiveNickel Sulfide Oxygen Reduction Catalyst. Angew. *Angewandte Chemie International Edition*, *56*, 7496. https://doi.org/10.1002/anie.201702578

Yan, B., Krishnamurthy, D., Hendon, C. H., Deshpande, S., Surendranath, Y., & Viswanathan, V. (2017b). Surface Restructuring of Nickel Sulfide Generates Optimally Coordinated Active Sites for Oxygen Reduction Catalysis. *Joule 1*, *3*, 600-612. https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.08.020

Yao, S., Huang, T., Fang, H., Yu, J., Meganathan, M.D., Cui, Z., & Yuan, X. (2020). Cobalt sulfides as efficient catalyst towards oxygen reduction reactions. *Chinese Chemical Letters*, *31*(2), 530-534. https://doi.org/10.1016/j.cclet.2019.04.069

Додаток

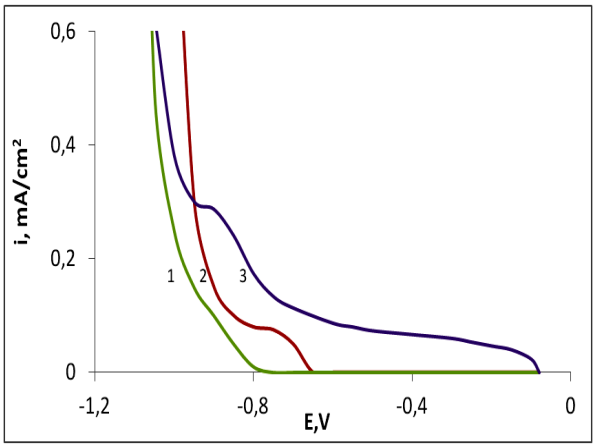


Рисунок 1. Катодні потенціодинамічні поляризаційні криві у 0,1 М КОН: 1 – матовий нікель; 2 – блискуча нікелева фольга; 3 – блискуча нікелева фольга зі сформованим шаром із сульфідних продуктів корозії за 24 год експонування в оцтовій кислоті

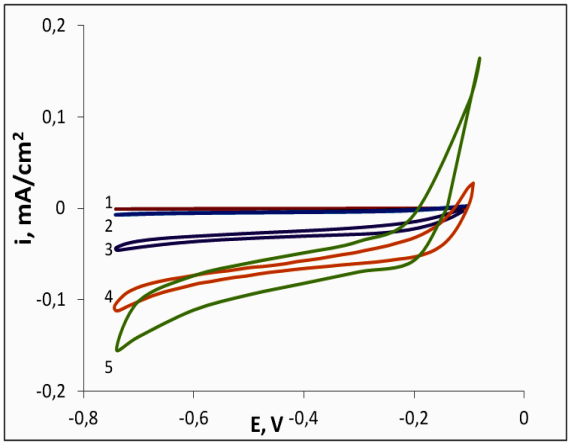


Рисунок 2. Катодні ЦВА криві в 0,1 М КОН на електродах з блискучими гальванічними нікелевими осадами зі сформованим шаром із сульфідних продуктів корозії, при різній тривалості експонуванні в оцтовій кислоті протягом, год: 1 – 0; 2 – 2; 3 – 4; 4 – 24; 5 – 72

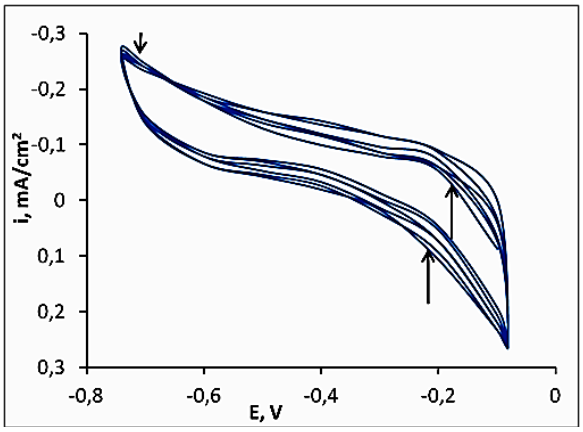


Рисунок 3. Катодні ЦВА криві в 0,1 М КОН на електроді з блискучого гальванічного нікелевого осаду, сформованого протягом 240 год експонування в оцтовій кислоті шаром із сульфідних продуктів корозії

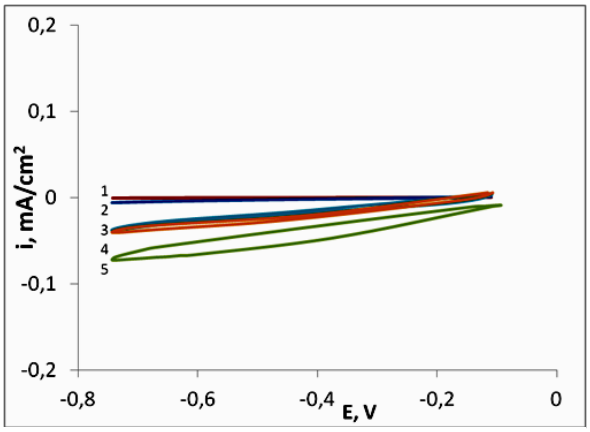


Рисунок 4. Катодні ЦВА криві в 0,1 М КОН на електродах з матовими гальванічними нікелевими осадами після експонування в насиченому розчині Na2S протягом, год: 1 – 0; 2 – 2; 4 – 24; 5 – 72

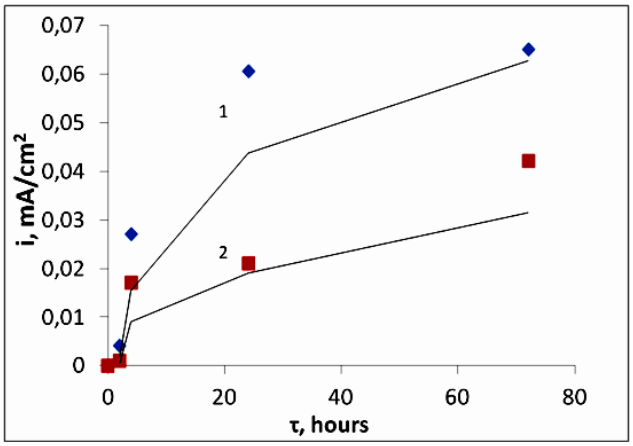
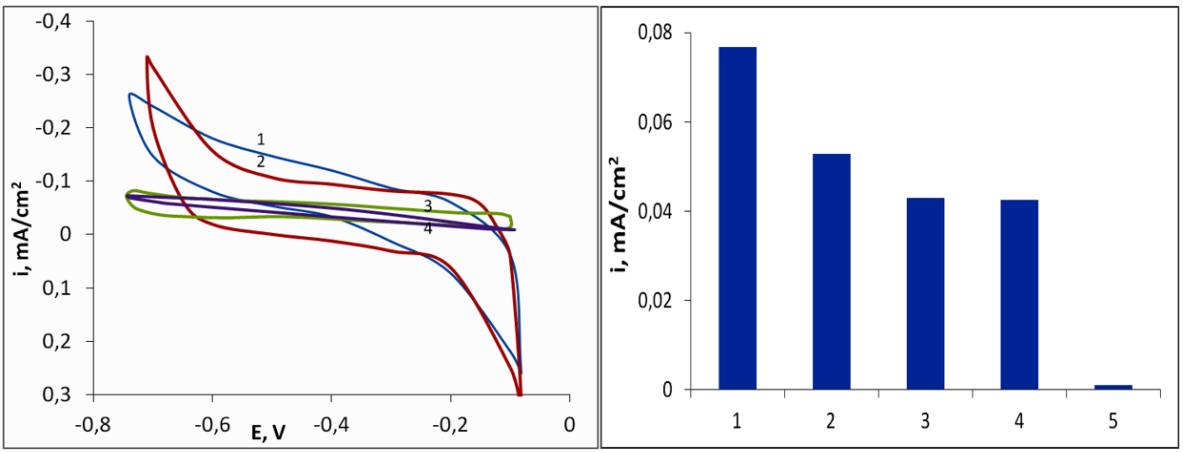


Рисунок 5. Залежність середнього значення катодного струму при потенціалі -0,4 В у 0,1 М КОН від тривалості попередньої обробки нікелевої фольги (год): 1 – блискучої нікелевої фольги в концентрованій оцтовій кислоті; 2 – матової нікелевої фольги в насиченому розчині Na2S



а б

Рисунок 6. Катодні ЦВА криві (а) та середні значення катодного струму при потенціалі -0,4 В відповідних кривих (б) у 0,1 М КОН на: 1 – блискучій нікелевій фользі із сформованими протягом 240 год в концентрованій оцтовій кислоті сульфідними продуктами корозії; 2 – на титановому електроді із сформованими продуктами корозії внаслідок повного розчинення електроосадженого блискучого нікелевого покриття протягом 72 год; 3 – на платиновому електроді; 4 – на електроді з матової нікелевої фольги витриманої протягом 72 год в насиченому розчині Na2S; 5 – необроблена нікелева фольга