

ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГАЛЬВАНІЧНИХ ПОКРИТТІВ FE-CO-MO(MOOX) І FE-CO-W(WOX) В РЕАКЦІЇ ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ

Єрмоленко І. Ю., Сахненко М. Д.

ВСТУП

Проведені в останні два десятиріччя експериментальні й клінічні дослідження провідними ученими багатьох країн світу довели профілактичний і терапевтичний ефект використання молекулярного водню та зумовили розвиток і впровадження немедикаментозних методів детоксикації, реабілітації та відновлення психофізичного стану людини, оснований на використанні водень вмісних дихальних і питних сумішей^{1 2 3 4}. Найбільш ефективною та безпечною технологією одержання молекулярного водню є електроліз, оскільки забезпечує відсутність домішок і високу якість води, насичену воднем. Іншим перспективним напрямом є використання електролітичного водню у воднево-кисневих низькотемпературних паливних елементах, що підтверджується позитивним досвідом закордонних виробників мобільних модульних лужних електролізних систем (Teledyne Technologies (США), Hydrogenics (Бельгія)). Головною проблемою виробництва електролітичного водню залишається висока вартість існуючих електролізерів, пов'язана з використанням коштовних платинових електродів і високим енергоспоживанням. Отже, основним шляхом зниження вартості електролітичного водню є розробка низько коштовних та ефективних каталітично-активних систем як альтернативних матеріалів на заміну коштовних платинових електродів. Перспективними вважаються гальванічні сплави металів, які розташовані на різних гілках екстремальної залежності густини струму обміну реакції виділення водню від енергії

¹ Sun X., Ohta S., Nakao A. Hydrogen Molecular Biology and Medicine. *Springer Science + Business Media Dordrecht*. 2015. 117 p.

² Ge L., Yang M., Yang N.-N., Yin X.-X., Song W.-G., Molecular hydrogen: a preventive and therapeutic medical gas for various diseases. *Oncotarget*. 2017. Vol. 8. No. 60. P. 102653–102673.

³ Ishibashi T. Therapeutic Efficacy of Molecular Hydrogen: A New Mechanistic Insight. *Curr. Pharm. Des.* 2019. Vol. 25. Issue 9. P. 946–955.

⁴ Nakao A., Toyoda Y., Sharma P., Evans M., Guthrie N. Effectiveness of hydrogen rich water on antioxidant status of subjects with potential metabolic syndrome – an open label pilot study. *J. Clin. Biochem. Nutr.* 2010. Vol. 46. Issue 2. P. 140–149.

зв'язку «гідроген – метал», продемонстрованої Парсонсом і Герішером⁵. Аналіз науково-технічної інформації свідчить про підвищену увагу з боку науковців до багатокомпонентних покриттів на основі металів підгрупи заліза з Mo, W, Re тощо. E. Vernickaite⁶ і P. Casciano⁷ зі співавторами відзначають більшу каталітичну активність осаджених гальванічних сплавів Ni-Mo, Co-Mo і Fe-Mo у порівнянні з литими молібденом і платиною. Автори розглядають підвищення електрокаталітичної активності в ряду FeMo < NiMo < CoMo (ат. %) і звертають увагу на доцільність використання покриття Co-Mo з більшим коефіцієнтом шорсткості й високим вмістом молібдену як електродного матеріалу в реакції виділення водню (далі – РВВ) у лужному середовищі. V.V. Kuznetsov та Yu.D. Gamburg⁸, спираючись на власні дослідження, вважають систему Co-Mo більш перспективною для каталізу водню в кислому середовищі й показують, що в лужному середовищі високу каталітичну активність і стабільність в умовах електролізу виявляють покриття ReNi. Умови осадження та вплив складу й морфології поверхні на каталітичні властивості покриттів Co-W, Fe-W і Ni-W висвітлено E. Vernickaite і N. Tsyntaru⁹. Показано, що найкращі характеристики серед покриттів Co(Ni, Fe)-W виявляє система Ni-W. Дослідження каталітичної активності покриттів CoRe і CoWRe довели, що використання тернарних сплавів дозволяє збільшити майже на порядок величини густину струму обміну й зменшити перенапругу водню на 150–170 мВ у порівнянні з кобальтом¹⁰. Yunhua Liu, Zhaoyu Jin¹¹ запропоновано нанодропи з гідроксидів CuO, інкапсульованих гідроксидами Ni/NiFe, як біфункціональні каталізатори з підвищеною питомою поверхнею для загального

⁵ Вєдь М.В., Сахненко М.Д. Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей : монографія. Харків : НТУ «ХПІ», 2010. 272 с.

⁶ Vernickaite E., Bersirova O., Cesiulis H., Tsyntaru, N. Design of Highly Active Electrodes for Hydrogen Evolution Reaction Based on Mo-Rich Alloys Electrodeposited from Ammonium Acetate Bath. *Coatings*. 2019. Vol. 9. Issue 2. P. 85.

⁷ Casciano P.N.S., Benevides R.L., Santana R.A.C., Correia A.N., de Lima-Neto P. Factorial design in the electrodeposition of Co-Mo coatings and their evaluations for hydrogen evolution reaction. *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 723. P. 164–171.

⁸ Kuznetsov V.V., Gamburg Yu.D., Zhulikov V.V., Krutskikh V.M., Filatova E.A., Trigub A.L., Belyakova O.A. Electrodeposited NiMo, CoMo, ReNi, and electroless NiReP alloys as cathode materials for hydrogen evolution reaction. *Electrochimica Acta*. 2020. Vol. 354.

⁹ Vernickaite E., Tsyntaru N., Sobczak K., Cesiulis H. Electrodeposited tungsten-rich Ni-W, Co-W and Fe-W cathodes for efficient hydrogen evolution in alkaline medium. *Electrochimica Acta*. 2019. Vol. 318. P. 597–606.

¹⁰ Yaponseva Y., Maltseva T., Kublanovsky V. Electrocatalysis of the hydrogen evolution reaction on core, CoWRe superalloys deposited from citrate electrolyte. *Ukrainian Chemistry Journal. Physical chemistry*. 2020. Vol. 86. Issue 9. P. 28–38.

¹¹ Yunhua Liu, Zhaoyu Jin, Xianqing Tian, Xiaoqing Li, Qian Zhao, Dan Xiao. Core-shell copper oxide @ nickel / nickel-iron hydroxides nanoarrays enabled efficient bifunctional electrode for overall water splitting. *Electrochimica Acta*. 2019. Vol. 318. P. 695–702.

електролізу води. N.V. Kuleshov, S.A. Dovbysh¹² показано можливість зниження перенапруги виділення водню на 310–340 мВ шляхом модифікації сталевий сітки сплавом Ni-Mo і висунуто методику виготовлення діафрагм різного складу на основі полісульфонової матриці з додаванням полівінілпіролідону як пороутворюючого агента й TiO₂ як гідрофільного наповнювача, використання яких за даними¹³ дозволяє знизити напругу на комірці на 20–60 мВ.

У попередніх роботах було показано, що тернарні покриття Fe-Co-Mo і Fe-Co-W, осаджені із цитратних електролітів на основі заліза (III), характеризуються підвищеними показниками мікротвердості й корозійної тривкості в середовищах різної кислотності, які переважають аналогічні показники для індивідуальних металів і бінарних сплавів, що вказує на синергетичний ефект у процесі співосадження заліза й кобальту з вольфрамом або молібденом у сплав^{14 15}. Робота присвячена аналізу результатів досліджень каталітичної активності покриттів Fe-Co-Mo і Fe-Co-W в електрохімічній реакції виділення водню.

1. Склад і морфологія покриттів Fe-Co-Mo(MoO_x) та Fe-Co-W(WO_x)

Тернарні покриття осаджували на підкладки з міді марки М1 і низьковуглецевої сталі марки 08КП із цитратних комплексних електролітів складу, моль/дм³: Fe₂(SO₄)₃·9H₂O – 0,05; CoSO₄·7H₂O – 0,2; Na₂WO₄·2H₂O (Na₂MoO₄·2H₂O) – 0,06; Na₃Cit·2H₂O – 0,04 – 0,05; Na₂SO₄ – 0,04 – 0,05; H₃BO₃ – 0,06; рН 4,6 – 4,8, визначеного за результатами аналізу іонних рівноваг у розчинах і кінетичних досліджень¹⁶. Контроль рН робочих розчинів здійснювали за допомогою рН-метра рН-150 М. зі скляним електродом ЕСЛ-6307. Покриття осаджували в гальваностатичному режимі електролізу за умови густини струму $i = 2,5 - 4,0$ А/дм². Як аноди використовували

¹² High-performance composite cathodes for alkaline electrolysis of water / V.N. Kuleshov, S.A. Dovbysh, et al. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2017. Vol. 90. Issue 3. P. 389–392.

¹³ Polymeric Composite Diaphragms for Water Electrolysis with Alkaline Electrolyte / N.V. Kuleshov, V.N. Kuleshov, S.A. Dovbysh, et al. *Russ. J. of Appl. Chem.* 2016. Vol. 89. No. 4. P. 618–621.

¹⁴ Ved' M., Sakhnenko N., Yermolenko I., Yar-Mukhamedova G., Atchibayev R. Composition and Corrosion Behavior of Iron-Cobalt-Tungsten. *Eurasian Chemico-Technological Journal*. 2018. Vol. 20. P. 145–152.

¹⁵ Influence of the Contents of Refractory Components on the Corrosion Resistance of Ternary Alloys Based on Iron and Cobalt / Y.I. Sachanova, I.Y. Ermolenko, M.V. Ved, et al. *Mater. Sci.* 2019. Vol. 54. No. 4. P. 556–566.

¹⁶ Yermolenko I.Yu., Ved' M.V., Sakhnenko N.D. The kinetics peculiarities and the electrolysis regime effect on the morphology and phase composition of Fe-Co-W(Mo) coatings. Chapter 28. *Nanocomposites, Nanostructures, and Their Applications* / eds. O. Fesenko, L. Yatsenko. NANO 2018. *Springer Proceedings in Physics*. Vol. 221. Springer, Cham, Switzerland AG 2019. P. 403–423.

планарно розташовані прямокутні пластини з нержавіючої сталі 12X18H10T, співвідношення площини катоду й аноду $S_k : S_a = 1 : 10$. Хімічний склад осаджених покриттів визначали рентгенофлуоресцентним методом¹⁷ із наступною верифікацією результатів методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії із застосуванням електронно-зондового мікроаналізатора Oxford INCA Energy 350, інтегрованого в систему скануючого електронного мікроскопа (далі – SEM). Морфологію поверхні досліджували за допомогою SEM ZEISS EVO 40XVP. Обробку зображення проводили із застосуванням програмного середовища SmartSEM. Дослідження фазового складу покриттів проводили методом рентгеноструктурного аналізу із застосуванням рентгенівського дифрактометра ДРОН-2 у монохроматизованому випромінюванні Fe-K α ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) та Co-K α ($\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$). Розмір ділянок когерентного розсіювання (L) визначали з урахуванням напівширини ($P_{1/2}$) дифракційної лінії на малих кутах θ за рівнянням Селякова-Шерера¹⁸.

Під час електроосадження покриття Fe-Co-W потенціал катода змінюється від $-1,03 \text{ В}$ до $-1,31 \text{ В}$ у процесі збільшення густини струму від 3 А/дм^2 до 5 А/дм^2 (рис. 1.1). Саме за таких умов спостерігається максимум вмісту вольфраму в покритті, що пов'язане з перебігом хімічної реакції відновлення проміжних оксидів вольфраму ад-атомами водню. Подальше збільшення густини струму приводить не тільки до зменшення вмісту тугоплавкого компонента в покритті внаслідок інтенсифікації побічної реакції виділення водню, а й суттєвого зниження ефективності катодного процесу: вихід за струмом (далі – ВС) незалежно від концентрації електроліту не перевищує 45%, а підвищення густини струму до 7 А/дм^2 приводить до зниження ВС до 27% унаслідок збільшення внеску побічної реакції виділення водню¹⁹.

¹⁷ Mikhailov I.F., Baturin A.A., Mikhailov A.I., Fomina L.P. Perspectives of development of X-ray analysis for material composition. *Func. mater.* 2016. Vol. 23. No. 1. P. 5–14.

¹⁸ Барабаш О.М., Коваль Ю.Н. Кристаллическая структура металлов и сплавов. Киев : Наук. думка, 1986. 284 с.

¹⁹ Байрачная Т.Н., Ведь М.В., Сахненко Н.Д. Электролитические сплавы вольфрама. Получение и свойства : монография. Saarbrücken : LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013. 164 с.

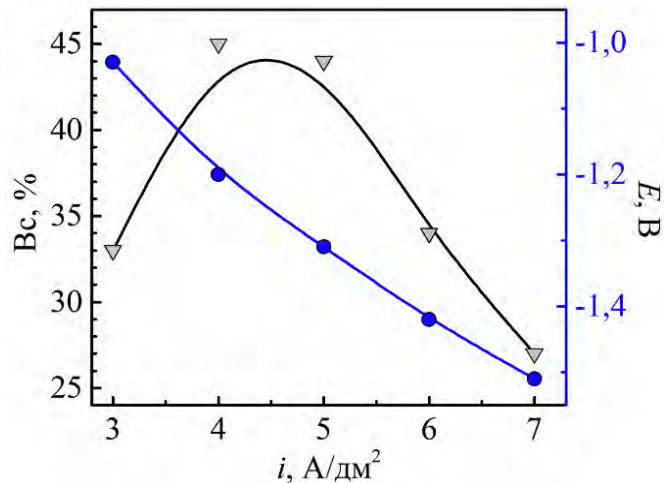


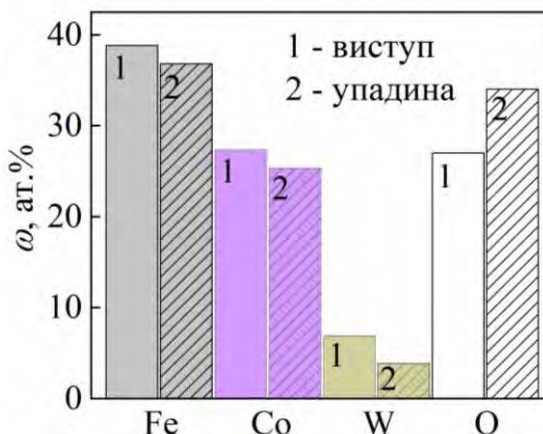
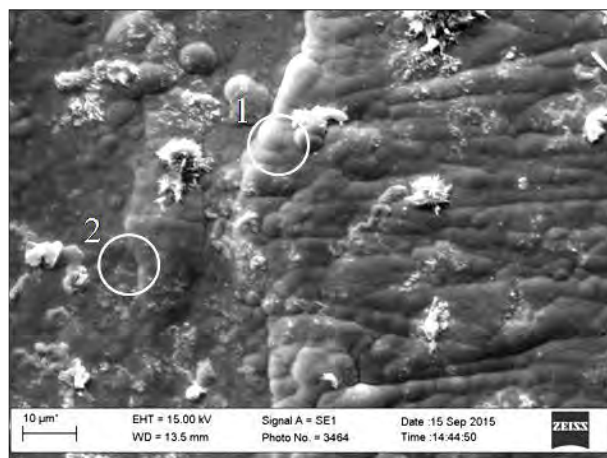
Рисунок 1.1. Вплив густини струму на вихід за струмом покриттів Fe-Co-W, осаджених у гальваностатичному режимі

Максимальна ефективність процесу осадження Fe-Co-Mo становить 55–60% і відповідає густині струму $i_k = 2 - 3 \text{ A/dm}^2$. З підвищенням густини струму поляризації в процесі осадження покриття Fe-Co-Mo з усіх досліджених електролітів відбувається закономірний зсув потенціалу катоду в негативному напрямку ($E_k = -1,18 \text{ В}$ у разі густини струму $2,5 \text{ A/dm}^2$, $E_k = -1,22 \text{ В}$ при 3 A/dm^2)²⁰, що зумовлює інтенсифікацію паралельної реакції виділення водню та прогнозовано призводить до зниження ефективності катодного процесу до 40% при $i_k = 6 \text{ A/dm}^2$.

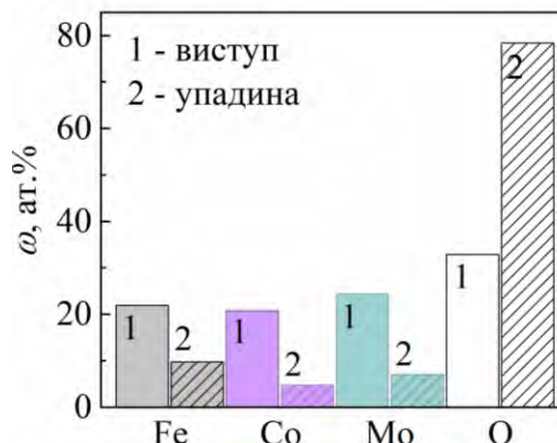
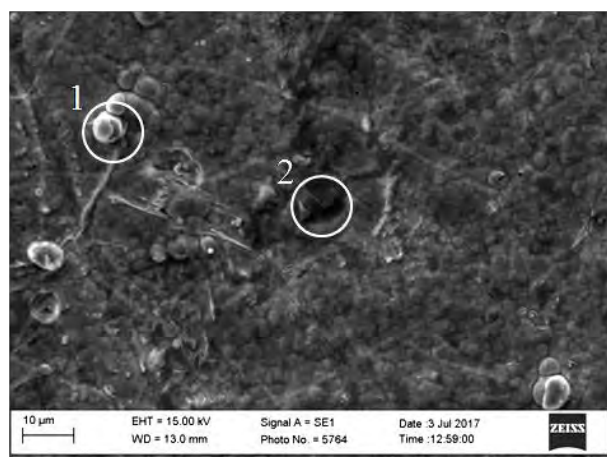
Морфологія поверхні покриттів Fe-Co-W, осаджених на постійному струмі, є мікроглобулярною, на ній візуалізуються зерна із середнім розміром 2–6 мкм (рис. 1.2, а), які утворюють агломерати більшого розміру. Морфологія покриттів Fe-Co-Mo змінюється від дрібнокристалічної до глобулярної з підвищенням густини струму, що пояснюється зміною співвідношення легуючих металів у сплаві. З підвищенням густини струму співвідношення кобальту й молібдену в сплаві змінюється в напрямі збільшення вмісту тугоплавкого компонента, за досягнення значень вмісту молібдену в покритті понад 20 ат. % спостерігається формування глобулярної

²⁰ Yermolenko I., Ved' M., Karakurkchi A., Proskurina V., Sknar I., Kozlov Ya., Sverdlivkova O., Sigunov O. Research into influence of the electrolysis modes on the composition of galvanic Fe-Co-Mo coatings. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. Materials Science*. Kharkiv, 2017. No. 3/12 (87). P. 9–15.

структури поверхні. Одержані результати цілком корелюють із результатами, отриманими в роботах^{21 22}.



а



б

Рисунок 1.2. Морфологія поверхні й склад на виступах (1) та в упадинах (2) покриттів Fe-Co-W (а) і Fe-Co-Mo (б), осаджених при $i = 3$ А/дм²; час осадження – 20 хв

Результати аналізу морфології поверхні свідчать про досить нерівномірний розподіл сплавотвірних компонентів по поверхні і високий вміст кисню в осаджених плівках, кількість якого суттєво збільшується в упадинах (рис. 1.2). Як для вольфрам-, так і для

²¹ Bobanova Zh., Dikusar A.I., Cesiulis H., Celis J.P., Prosycevas I. Micromechanical and Tribological Properties of Nanocrystalline Coatings of IronTung sten Alloys Electrodeposited from CitrateAmmonia Solutions. *Russ. J. Electrochem.* 2009. Vol. 45. P. 895–901.

²² Ковенский И.М., Венедиктов Н., Корешкова Е.В., Неупокоева А.А., Венедиктов А.Н. Конструктивная прочность металлических покрытий. *Известия вузов. Нефть и газ.* 2005. № 6. С. 113–116.

молібденвмісних покриттів на виступах рельєфу вміст тугоплавкого компонента закономірно переважає, а вміст кисню є меншим унаслідок локалізації більшої густини струму й більш повного відновлення проміжних оксидів вольфраму / молібдену ад-атомами гідрогену. Значне збільшення вмісту кисню в упадинах пов'язана, імовірно, з включенням у покриття оксидів вольфраму / молібдену змінної валентності, а також можливістю адсорбції в упадинах карбон (IV) оксиду через формування в гальваностатичному режимі поруватої поверхні. Ураховуючи той факт, що відновлення молібдату і вольфрамат-аніонів у процесі осадження в сплави є стадійним процесом і відбувається через утворення проміжних оксидів молібдену / вольфраму¹⁶, досить високий вміст кисню як в упадинах, так і на виступах свідчить про включення оксидів тугоплавких компонентів у металеву матрицю сплаву й формування покриттів складу Fe-Co-Mo(MoO_x) та Fe-Co-W(WO_x), що дозволяє віднести осаджені покриття до композитних матеріалів. Також не варто виключати ймовірність включення до структури покриттів кисню у вигляді неметалічної домішки, що разом із легуючими металами вольфрамом і молібденом сприятиме формуванню аморфної структури сплавів²².

На відміну від розподілу сплавотвірних компонентів за поверхнею покриття, який для сплавів Fe-Co-W та Fe-Co-Mo можна вважати аналогічним, розподіл сплавотвірних металів за товщиною покриттів має антибатний характер (рис. 1.3, 1.4). Аналіз розподілу металів за товщиною здійснювали на зразках покриттів, одержаних на підкладках із міді поетапним осадженням постійним струмом протягом 1, 3, 5, 7, 10 і 15 хвилин. Для покриттів Fe-Co-W спостерігається тенденція до зменшення вмісту тугоплавкого компонента в напрямі від підкладки до поверхні покриття впродовж перших п'яти хвилин осадження, після чого вміст вольфраму залишається сталим (рис. 1.3, *a*). Поверхня покриття збагачується кобальтом, а вміст заліза залишається незмінним. Зважаючи на те, що реакція відновлення гідрогену на міді перебігає з уповільненою стадією рекомбінації²³, логічним вбачається припущення, що максимум вмісту вольфраму на перших хвилинах осадження зумовлене взаємодією проміжних оксидів вольфраму з ад-атомами

²³ Ведь М.В., Єрмоленко І.Ю., Каракуркчі Г.В., Ільяшенко Т.О. Електрохімічне відновлення заліза з електродитів на основі Fe(III). *Вісник НТУ «ХП»*. Харків : НТУ «ХП», 2014. № 51 (1093). С. 16–24.

гідрогену. Зменшення вмісту вольфраму зі зростанням товщини покриття може бути пов'язане зі зміною механізму відновлення гідрогену на тернарному сплаві, водночас внесок хімічної реакції взаємодії адсорбованих атомів гідрогену з проміжними оксидами вольфраму в загальний катодний процес зменшується, а паралельної реакції виділення водню навпаки – зростає, про що свідчить екстремальний характер залежності виходу за струмом від тривалості процесу (рис. 1.3, б). Встановлений характер зміни складу покриття Fe-Co-W залежно від часу осадження дає підстави очікувати підвищену каталітичну активність одержаного сплаву в електрохімічній реакції відновлення водню.

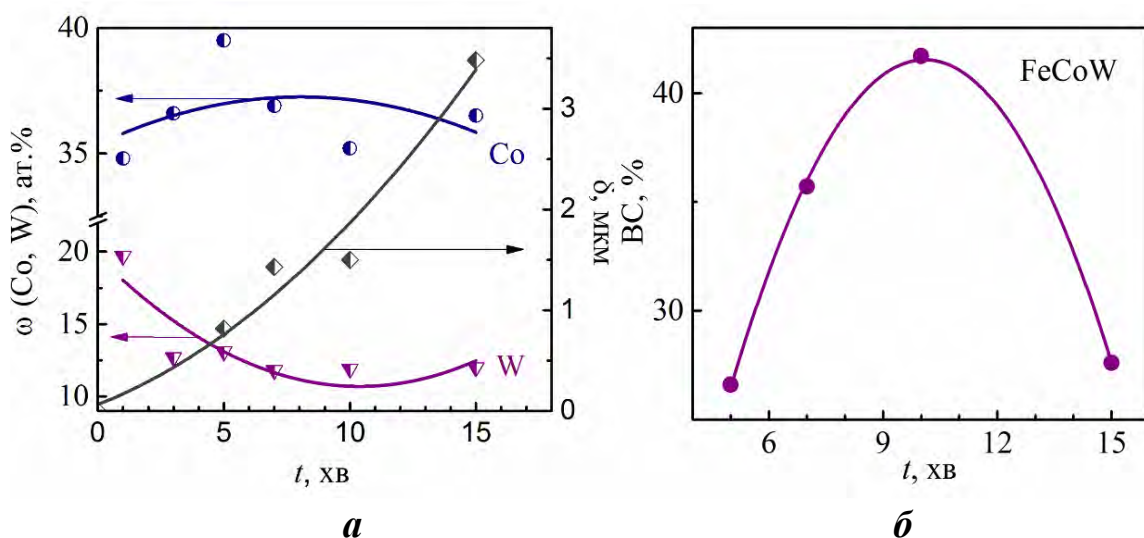


Рисунок 1.3. Залежність складу й товщини покриття Fe-Co-W (а), виходу за струмом (б) від тривалості електролізу

На відміну від сплаву Fe-Co-W, вміст молібдену в покритті Fe-Co-Mo збільшується зі зростанням товщини покриття (рис. 1.4, а), що також зумовлено наступною хімічною реакцією відновлення проміжних оксидів вольфраму ад-атомами $H_{ад}$. Але молібден має меншу за вольфрам спорідненість до гідрогену $E_{Mo-H} < E_{W-H}$ і більш позитивні потенціали відновлення. Отже, формування каталітично активної поверхні Мо-вмісного покриття сприяє електрохімічній десорбції водню, про що свідчить поступове зниження виходу за струмом у разі товщини осадженого сплаву понад 1 мкм (рис. 1.4, б). Вихід за струмом сплаву Fe-Co-Mo перевищує показники для Fe-Co-W, що вказує

на більшу каталітичну активність останнього в реакції виділення водню. За тривалості електролізу понад 7 хв приріст молібдену уповільнюється, а його вміст у покритті суттєво не змінюється, отже, швидкість відновлення гідрогену не критична для зменшення вмісту молібдену в покритті.

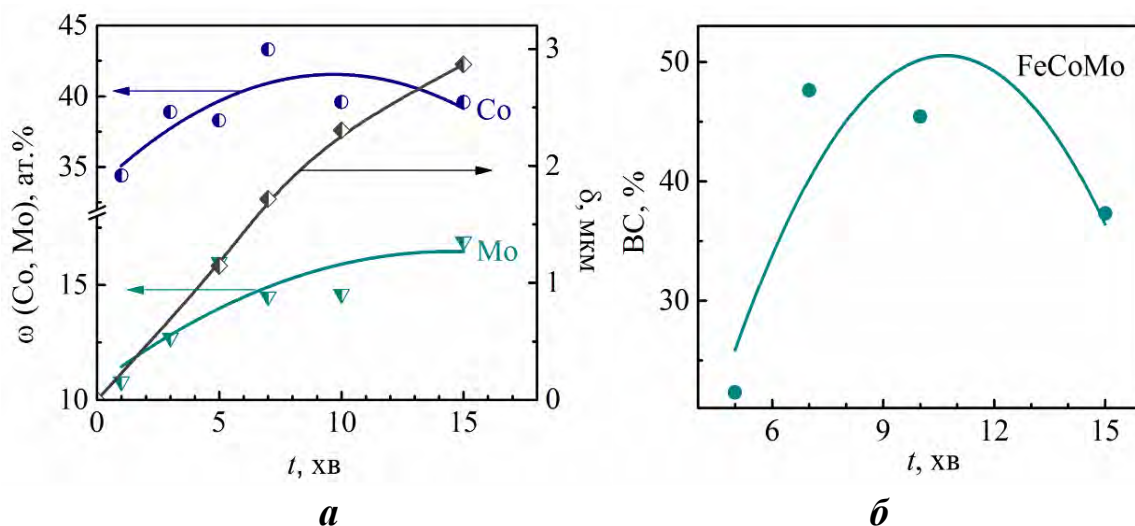


Рисунок 1.4. Залежність складу й товщини сплаву (а), виходу за струмом (б) від тривалості електролізу

Методом рентгеноструктурного аналізу було досліджено фазовий склад зразків із покриттям складу, ат. % (у перерахунку на метал): $\text{Fe}_{54}\text{Co}_{36}\text{W}_{10}$, $\text{Fe}_{51}\text{Co}_{36}\text{Mo}_{13}$ і $\text{Fe}_{31}\text{Co}_{31}\text{Mo}_{38}$ товщиною 10–20 мкм, осаджених на мідній підкладці²⁴. Ідентифікацію сполук (фаз) проводили шляхом порівняння міжплощинних відстаней (d , Å) і відносних інтенсивностей ($I \text{ отн-} I^0$) експериментальної залежності з даними електронної картотеки PCPDFWIN.

Дифракційні спектри сплаву Fe-Co-W характеризуються наявністю рефлексів підкладки (M1), $\alpha\text{-Fe}$ і цементиту Fe_3C і ліній, що відповідають фазам інтерметалевих сполук Co_7W_6 і Fe_7W_6 (рис. 1.5). На кутах 2θ 50–55° виявлено гало шириною 10°. Розмір ділянки когерентного розсіювання становить $L = 77 \text{ \AA}$.

²⁴ Єрмоленко І.Ю., Вєдь М.В., Сахненко М.Д., Каракуркчі Г.В. Гальванічні покриття тернарними сплавами заліза: формування, властивості : монографія. Харків: НТУ «ХП», 2019. 248 с.

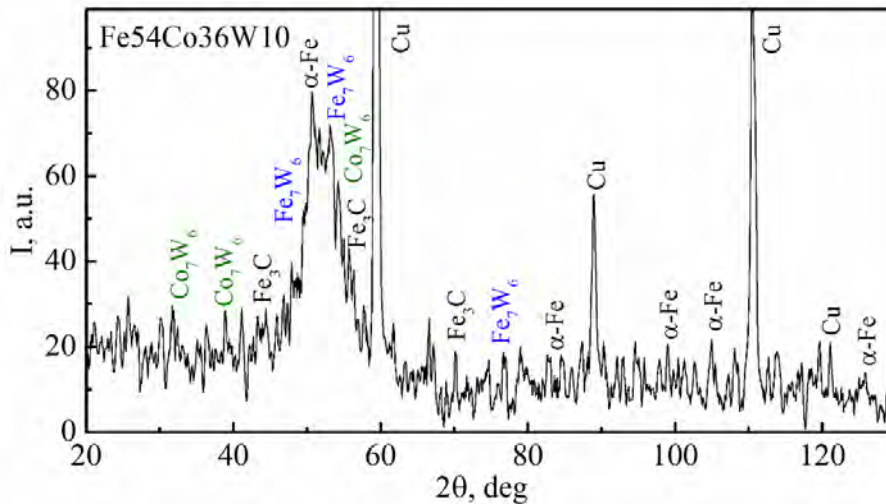


Рисунок 1.5. XRD-спектр покриття Fe-Co-W, осадженого постійним струмом густиною 4,0 А/дм²

Фазовий склад покриттів Fe-Co-Mo відрізняється від Fe-Co-W не тільки наявністю Mo-вмісних фаз, але й природою інтерметалідів. На дифракційних спектрах сплаву Fe-Co-Mo виявлені рефлекси фаз Fe₇Mo, Fe₇Co, FeCo, проте відсутні лінії інтерметалідів кобальту з тугоплавким компонентом (рис. 1.6, б). Розмір ділянки когерентного розсіювання становить $L = 66 \text{ \AA}$. Такий характер формування фазового складу покриттів зумовлено особливостями механізму співосадження металів у сплав, що полягає в конкурентному відновленні металів. Так, осадження сплаву Fe-Co-Mo відбувається за потенціалів, більш негативних за Fe-Co-W, що є передумовою, поперше, більш повної реалізації реакції відновлення іонів феруму (III, II) до металу, по-друге, формуванню інтерметалідів молібдену саме із залізом. З іншого боку, формуванню інтерметалідів Fe₇Mo у процесі осадження сплаву Fe-Co-Mo сприяє наявність однакових кристалічних ґраток у заліза й молібдену. Під час збільшення вмісту молібдену фазовий склад покриттів не змінюється, але зона когерентного розсіювання зменшується до 53 \AA (рис. 1.6, а), що вказує на змінення співвідношення фаз різного складу.

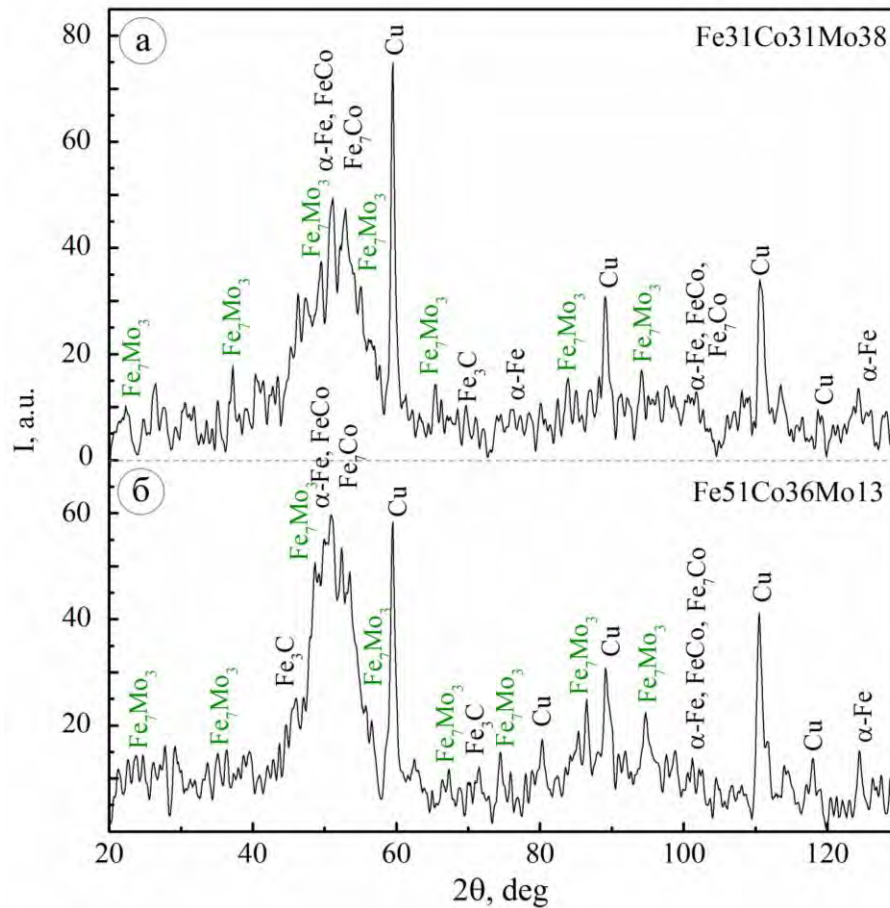


Рисунок 1.6. XRD спектр сплаву Fe-Co-Mo, осадженого постійним струмом, А/дм²: а – 2,5; б – 3,0

Таким чином, результати рентгеноструктурного аналізу свідчать про формування змішаної аморфно-кристалічної структури тернарних сплавів. Змінення вмісту металів у сплаві в процесі осадження покриттів за варійованих густин струму не змінює фазовий склад, проте відбивається на співвідношенні фаз різного складу, що впливатиме на властивості покриттів.

2. Каталітичні властивості покриттів Fe-Co-Mo(MoO_x) та Fe-Co-W(WO_x) в електрохімічній реакції виділення водню

Оцінку електрокаталітичних властивостей покриттів тернарними сплавами різного складу, осаджених постійним струмом на підкладку з низьковуглецевої сталі марки 08КП, здійснювали за кінетичними

параметрами модельної реакції виділення водню, оскільки для цих параметрів існує значна інформаційна база^{25,26}.

Таблиця 2.1

Кінетичні параметри електрохімічної реакції виділення водню на індивідуальних металах у лужному середовищі²⁵

Метал	$-a$, В	$-b$, В	$-lg i_H^0$, [А/см ²]
Pt	0,31	0,10	3,10
Fe	0,7	0,11	6,91
Co	0,6	0,14	4,29
Mo	0,67	0,14	4,79

Дослідження каталітичних властивостей осаджених покриттів здійснювали методом лінійної вольтамперометрії в модельних середовищах різної кислотності: 1М Na₂SO₄ (рН 7); 1М Na₂SO₄ + 0,001М NaOH (рН 11). Поляризаційні вимірювання проводили з використанням Потенціостат-гальваностата MTech PGP-550S у термостатованій комірці за триелектродною схемою. Як допоміжний використовували платиновий сітчастий електрод, електрод порівняння – насичений аргентум-хлоридний напівелемент ЕВЛ-1М1. У роботі всі потенціали перераховані й наведені відносно стандартного водневого електрода. Аналіз каталітичної активності покриттів різного складу проводили за показником густини струму обміну реакції електрохімічного відновлення водню $i_0(\text{H}_2)$, оскільки ця величина не залежить від потенціалу електроду. За допомогою екстраполяції лінійних ділянок катодної поляризаційної залежності в тафелівських координатах, віддалених від рівноважного потенціалу не менше ніж на 200–300 мВ, визначали $i_0(\text{H}_2)$. Коефіцієнт рівняння Тафеля b_k визначали за кутом нахилу лінійних ділянок залежностей, отриманих за даними паралельних вимірювань для того ж самого матеріалу в ідентичних умовах.

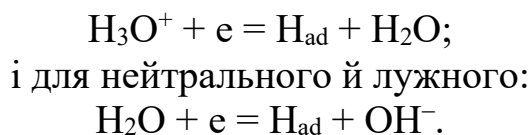
Нахил лінійних ділянок поляризаційних залежностей змінюється зі зміною природи металу й складу сплаву, що свідчить про зміну механізму виділення водню. Значення універсальної кінетичної характеристики процесу – густини струму обміну й коефіцієнтів рівняння Тафеля (a , b) – відбивають вплив природи електрода на кінетику реакцій²⁷.

²⁵ Антропов Л.І. Теоретична електрохімія. Київ : Либідь, 1993. 544 с.

²⁶ Gennero M.R., Chialvo A.C. Kinetics of hydrogen evolution reaction with Frumkin adsorption: Re-examination of the Volmer-Heyrovsky and Volmer-Tafel routes. *Electrochimica Acta*. 1998. Vol. 44. P. 841–851.

²⁷ Фрумкин А.Н. Избранные труды: Перенапряжение водовода. Москва : Наука, 1988. 240 с.

Як відомо²³, реакція відновлення водню на металах родини феруму відбувається за механізмом Фольмера-Гейровського ($b = 0,12$ В) з уповільненою стадією розряду (Фольмер), що описується для кислого середовища рівнянням:



Для молібдену й вольфраму притаманні аномально високі значення енергії зв'язку з гідрогеном ($E_{\text{Mo-H}} = 295,4$ кДж/моль, $E_{\text{W-H}} = 305,4$ кДж/моль), що зумовлює гальмування стадії рекомбінації та видалення молекул водню з поверхні металу ($b = 0,03$ В) унаслідок молізації:



Аналіз кінетичних параметрів модельної реакції виділення водню на тернарних покриттях різного складу свідчить про суттєві відмінності електрокаталітичних властивостей тернарних покриттів у порівнянні з індивідуальними металами й бінарними сплавами. Перенапряга виділення водню на досліджуваних сплавах змінюється не тільки в середовищах різної кислотності, а й залежить від складу досліджуваних покриттів. На вольтамперограмах виділення водню на тернарних сплавах, отриманих у разі швидкості розгортки потенціалу 2 мВ/с і побудованих у напівлогарифмічних координатах, наявні лінійні ділянки довжиною $\sim 0,5$ – $1,0$ порядку, що описуються рівнянням Тафеля:

$$\eta = a + b \cdot \lg i,$$

проте визначені експериментально значення констант a і b рівняння Тафеля суттєво відрізняються від «класичних».

Згідно з класичними уявленнями^{25 27} про залежність перенапряги реакції виділення водню від густини струму й матеріалу електрода константа a зменшується з розвиненням поверхні та її вивільненням від поверхневих оксидів. Величина a для покриттів Fe-Co-W і Fe-Co-Mo коливається в межах $1,0$ – $1,48$ В і $0,9$ – $1,38$ В відповідно (рис. 2.1–2.4). Зазначимо, що визначені за результатами атомно-силової мікроскопії значення середньоарифметичного R_a та середньоквадратичного R_q амплітудних параметрів шорсткості

поверхні становлять 0,42 і 0,58 для сплаву Fe-Co-W та 0,30 і 0,35 для Fe-Co-Mo у порівнянні з матеріалом підкладки (сталь 08КП, $R_a = 0,033$, $R_q = 0,043$) і свідчать про формування розвиненої поверхні тернарних покриттів²⁸. Отже, досить високі значення константи a можна пояснити як наявністю поверхневих оксидів унаслідок окиснення киснем повітря, так і включенням проміжних оксидів вольфраму й молібдену в склад покриттів. На користь останнього припущення свідчить той факт, що менші значення a спостерігаються на сплавах із меншим вмістом вольфраму / молібдену.

Зміна тафельівського кута нахилу вольтамперограм свідчить про зміну механізму процесу виділення водню, але для сплавів спостерігається відхилення значень константи b від «класичних» 0,03 В і 0,12 В. Причин такого відхилення є декілька. Ю.С. Японцева¹⁰ зі співавторами показала, що на сплавах CoRe CoWRe константи b мають проміжні значення 0,06–0,09 В і пов'язані зі зміною поверхні сплавів після електроосадження та в процесі електровідновлення водню, що викликає викривлення експериментальних даних під час зберігання механізму, який є характерним для кобальту. В.В. Кузнецов⁸ і С. Wang²⁹ зі співавторами пов'язують отримання середнього значення b із перебігом стадій Фольмера й Гейровського зі співставними швидкостями.

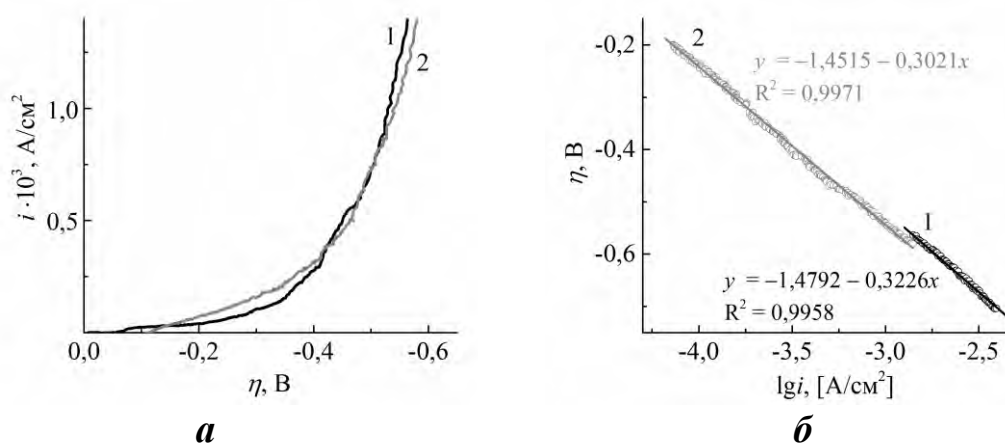
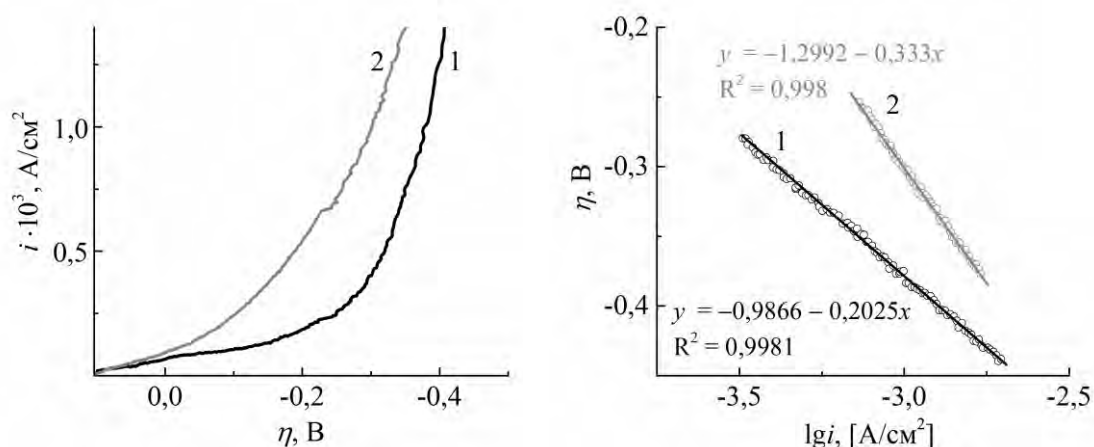


Рис. 2.1. Вольтамперограми реакції виділення водню (а) та лінійні ділянки в координатах Тафеля б

²⁸ Yermolenko I.Yu., Ved M.V., Sakhnenko N.D., Sachanova Y.I. Composition, Morphology, and Topography of Galvanic Coatings Fe-Co-W and Fe-Co-Mo. *Nanoscale Research Letters*. 2017. Vol. 12. P. 352.

²⁹ Wang C., Bilan H.K., Podlaha E.J. Electrodeposited Co-Mo-TiO₂ Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction. *J. Electrochemical Society*. 2019. Vol. 166. No. 10. P. F661–F669.

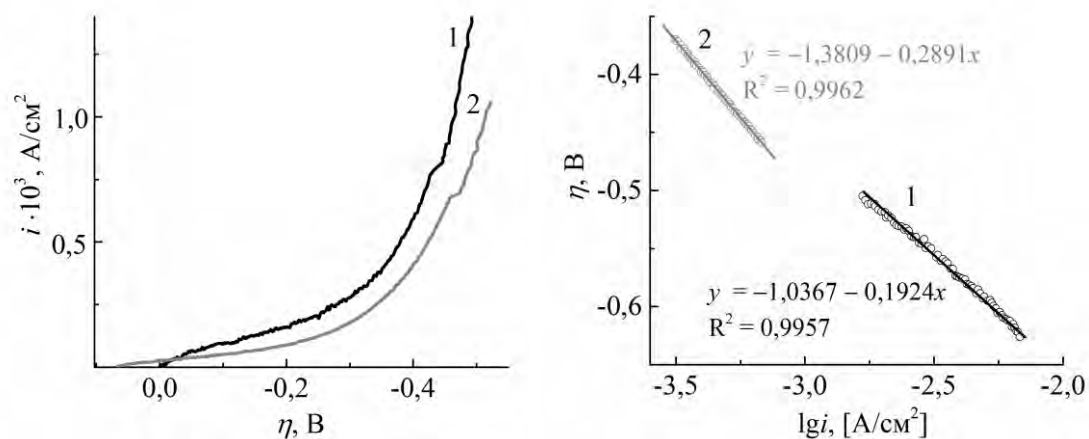
(б) на сплавах складу, ат. %: 1 – Fe₅₉Co₃₃W₈; 2 – Fe₅₄Co₃₆W₁₀
у нейтральному середовищі; $s = 2$ мВ/с



a

б

Рис. 2.2. Вольтамперограми реакції виділення водню (a) та лінійні ділянки в координатах Тафеля (б) на сплавах складу, ат. %: 1 – Fe₅₉Co₃₃W₈; 2 – Fe₅₄Co₃₆W₁₀ у лужному середовищі; $s = 2$ мВ/с



a

б

Рис. 2.3. Вольтамперограми реакції виділення водню (a) та лінійні ділянки в координатах Тафеля (б) на сплавах складу, ат. %: 1 – Fe₅₁Co₃₆Mo₁₃; 2 – Fe₅₁Co₃₁Mo₃₈ у нейтральному середовищі; $s = 2$ мВ/с

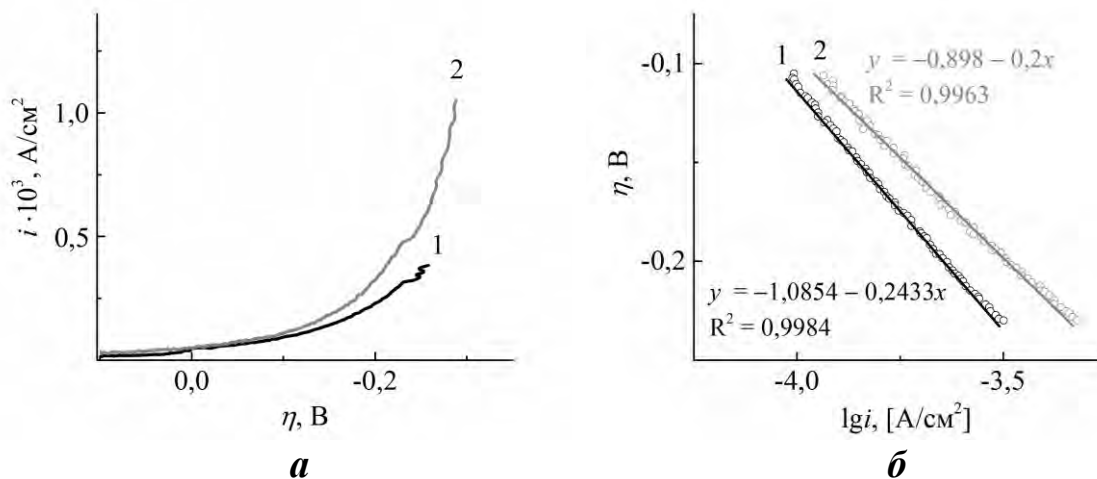


Рис. 2.4. Вольтамперограми реакції виділення водню (а) та лінійні ділянки в координатах Тафеля (б) на сплавах складу, ат. %: 1 – Fe₅₁Co₃₆Mo₁₃; 2 – Fe₃₁Co₃₁Mo₃₈ у лужному середовищі; $s = 2 \text{ мВ/с}$

Однак визначені константи b для РВВ на сплавах Fe-Co-W і Fe-Co-Mo значно перевищують 0,12 В (табл. 2.2), отже, механізм реакції виділення водню на досліджуваних сплавах не може бути описаний схемами Фольмера-Тафеля та Фольмера-Гейровського, відповідно до яких швидкість визначальною є стадія розряду.

Таблиця 2.2

Кінетичні параметри електрохімічної реакції виділення водню на сплавах

Електродний матеріал, вміст металу, ат. % (у перерахунку на метал)	Середовище					
	нейтральне			лужне		
	$-a,$ В	$-b,$ В	$-\lg i_{\text{H}}^0$ [A/cm ²]	$-a,$ В	$-b,$ В	$-\lg i_{\text{H}}^0$ [A/cm ²]
Fe ₅₉ Co ₃₃ W ₈	1,48	0,32	4,58	0,98	0,20	4,87
Fe ₅₄ Co ₃₆ W ₁₀	1,45	0,3	4,8	1,30	0,33	3,9
Fe ₅₁ Co ₃₆ Mo ₁₃	1,03	0,20	5,15	1,08	0,24	4,46
Fe ₃₁ Co ₃₁ Mo ₃₈	1,38	0,29	4,77	0,90	0,2	4,49

Відповідно до класичних уявлень про залежність перенапруги РВВ від густини струму й матеріалу електрода величина b може бути більша ніж 0,12 В для технічних та окислених металів. Тому для

пояснення такої значної відмінності значень тафелівського кута нахилу для досліджуваних сплавів необхідно врахувати такі фактори:

1) енергії зв'язку сплавотвірних металів із воднем E_{M-H} для заліза, кобальту, молібдену й вольфраму становлять 222,2; 238,5; 295,4 і 305,4 кДж/моль відповідно, що визначає їх високі спорідненість та адсорбційну здатність щодо водню й, імовірно, є причиною уповільнення стадії електрохімічної десорбції (гейрівський крок);

2) наявність у складі покриттів оксидів вольфраму / молібдену проміжних ступенів окиснення;

3) наявність фаз інтерметалевих сполук у складі покриття та варіативність їх співвідношення, що кардинально відрізняє досліджувані покриття від чистих металів і сплавів, які є твердими розчинами;

4) рельєф поверхні й розмірний фактор, вплив яких зростатиме під час збільшення шорсткості поверхні.

Для покриттів Fe-Co-W, що мають більш розвинену поверхню в порівнянні з Fe-Co-Mo, значення константи b у 1,5 рази більші ніж для сплавів Fe-Co-Mo для всіх модельних середовищ і різного кількісного складу сплавів, отже, рельєф поверхні й розмірний фактор мають не останнє значення у формуванні електрокаталітичних властивостей тернарних покриттів. Усе вище зазначене дає підстави вважати, що найбільш близьким до механізму реакції виділення водню на електродах, модифікованими сплавами Fe-Co-W і Fe-Co-Mo, є механізм Гейровського-Горіучі, який ґрунтується на припущенні, що стадія електрохімічної десорбції є швидкістю визначальною стадією та водночас найбільш ефективним способом видалення адсорбованого водню.

Дослідження каталітичної активності зразків із покриттям Fe-Co-Mo в кислому середовищі складу $1M Na_2SO_4 + 0,001M H_2SO_4$ (рН 3) виявили суттєве збільшення перенапруги реакції виділення водню (рис. 2.5) на поляризаційних залежностях реакції виділення водню на сплавах Fe-Co-Mo різного складу (рис. 2.5, а) і Fe-Co-W (рис. 2.6, а), унаслідок чого вже в разі густини струму $0,001 A/cm^2$ перенапруга виділення водню збільшується до 0,72 В на молібден- і 0,68 В на вольфрам-вмісних сплавах.

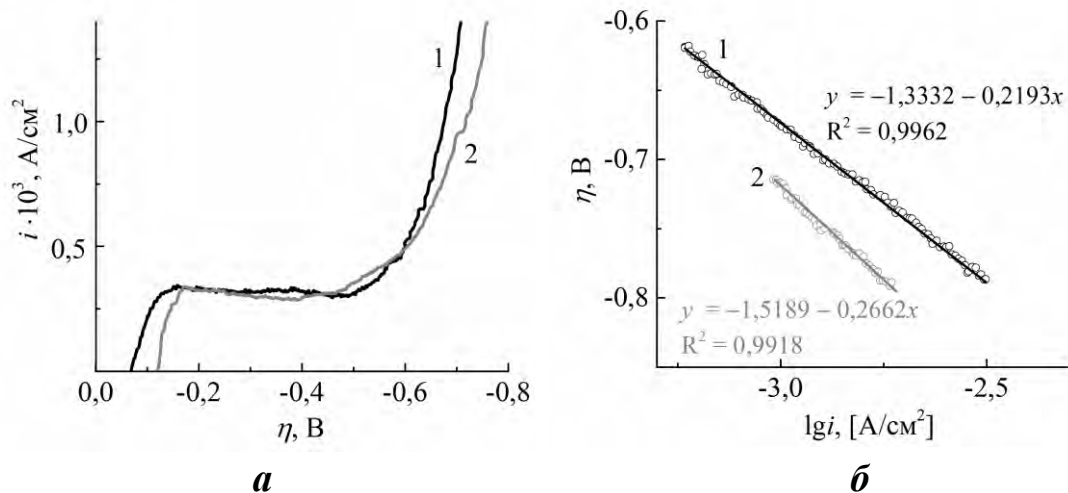


Рисунок 2.5. Вольтамперограми реакції виділення водню (а) та лінійні ділянки в координатах Тафеля (б) на сплавах складу, ат. %: 1 – $\text{Fe}_{51}\text{Co}_{36}\text{Mo}_{13}$; 2 – $\text{Fe}_{31}\text{Co}_{31}\text{Mo}_{38}$ у кислому середовищі; $s = 2 \text{ мВ/с}$

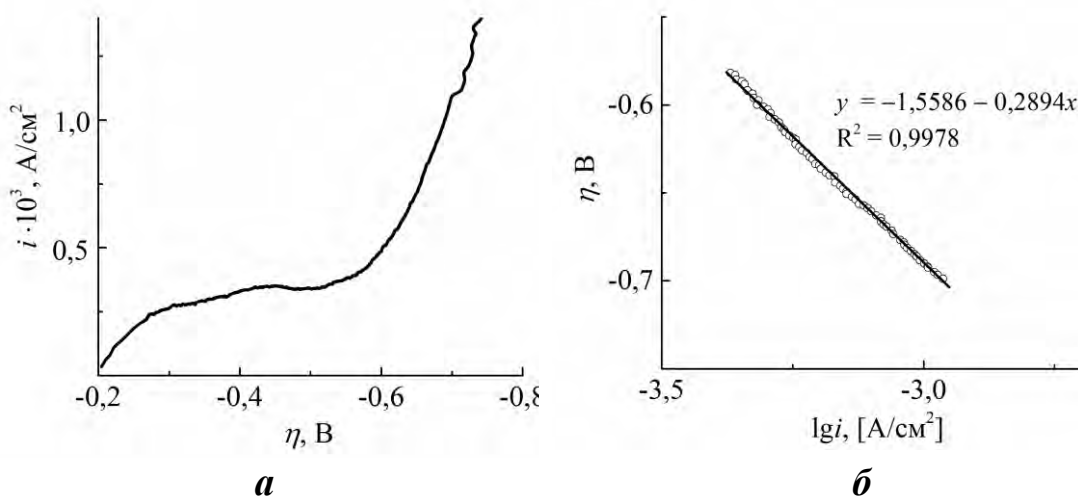
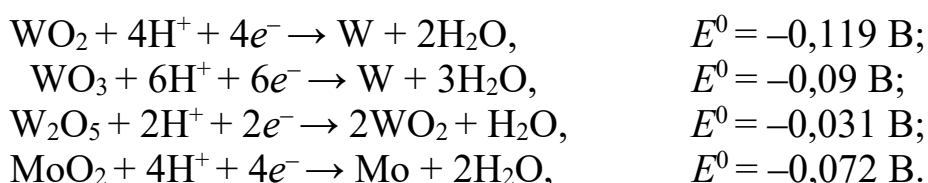


Рис. 2.6. Вольтамперограма реакції виділення водню (а) та лінійна ділянка в координатах Тафеля (б) на сплаві $\text{Fe}_{59}\text{Co}_{33}\text{W}_8$ (ат. %) у кислому середовищі

Така поведінка пов'язана з тим, що досліджувані сплави мають більш позитивні значення стаціонарних потенціалів у порівнянні з лужним і нейтральним середовищами, що створює умови для перебігу процесу електрохімічного відновлення оксидів вольфраму й молібдену змінної валентності за реакціями:



Густина струму обміну водню за такої умови становить $7,9 \cdot 10^{-7}$ А/см² для сплаву Fe-Co-Mo і $4,2 \cdot 10^{-6}$ А/см² для Fe-Co-W, що свідчить про низьку каталітичну активність досліджуваних покриттів у розчинах із низькими значеннями рН.

Аналіз представлених у табл. 2.3 даних показує, що значення густини струму обміну виділення водню на тернарних сплавах у нейтральних і лужних розчинах співставна з аналогічними показниками для біметалевих сплавів і платини, що підтверджує їх конкурентоздатність і можливість використання як електрокаталітичних матеріалів у виробництві електролітичного водню.

Таблиця 2.3

Густина струму обміну реакції виділення водню на металах, бінарних і тернарних сплавах у розчинах різної кислотності

Електродний матеріал	рН	i_{H}^0 , А/см ²	Електродний матеріал, вміст металу, ат. % (у перерахунку на метал)	рН	i_{H}^0 , А/см ²
Pt ²⁵	> 7	$7,9 \cdot 10^{-4}$	Fe ₅₉ Co ₃₃ W ₈	7	$2,6 \cdot 10^{-5}$
Fe ²⁵	> 7	$1,2 \cdot 10^{-7}$		11	$1,4 \cdot 10^{-5}$
Co ²⁵	> 7	$5,1 \cdot 10^{-5}$	Fe ₅₄ Co ₃₆ W ₁₀	7	$1,6 \cdot 10^{-5}$
Mo ²⁵	> 7	$1,6 \cdot 10^{-5}$		11	$1,3 \cdot 10^{-4}$
FeW ⁹	13,5	$1,9 \cdot 10^{-6}$ – $1,6 \cdot 10^{-5}$	Fe ₅₁ Co ₃₆ Mo ₁₃	7	$7,1 \cdot 10^{-6}$
CoW ⁹	13,5	$1,6 \cdot 10^{-5}$ – $2,3 \cdot 10^{-4}$		11	$3,5 \cdot 10^{-5}$
			Fe ₃₁ Co ₃₁ Mo ₃₈	7	$1,7 \cdot 10^{-5}$
				11	$3,2 \cdot 10^{-5}$

Високі показники каталітичної активності зумовлені співосадженням у сплав елементів, розташованих по різні боки лінії тренду залежності струму обміну водню від різниці енергії зв'язку «метал – гідроген» і «метал – кисень», впливом розмірного параметра й характеру рельєфу поверхні тернарних сплавів, що забезпечує формування синергетичної системи, близької за властивостями до платини й паладію.

ВИСНОВКИ

Із цитратних комплексних електролітів на основі заліза (III) осаджені тернарні покриття Fe-Co-W і Fe-Co-Mo з вмістом вольфраму 8–10 ат. % та молібдену 13 – 38 ат. %.

Осаджені сплави характеризуються нерівномірним розподілом елементів за поверхнею та високим вмістом кисню в складі покриття, що пов'язане з включенням оксидів тугоплавких компонентів у металеву матрицю сплаву й формуванням покриттів складу Fe-Co-Mo(MoO_x) та Fe-Co-W(WO_x), що дозволяє віднести їх до композитних матеріалів.

Розподіл вмісту тугоплавких компонентів за товщиною покриттів Fe-Co-W(Mo) має нелінійний характер і змінюється симбатно до товщини у випадку Mo і антибатно у випадку W.

Визначені методом лінійної вольтамперометрії значення констант *a* і *b* рівняння Тафеля для сплавів Fe-Co-W(Mo) коливаються в межах 0,9–1,5 В і 0,20–0,33 В відповідно, що пояснюється впливом нестехіометричних оксидів вольфраму й молібдену в складі сплаву, розмірного параметра й характеру рельєфу поверхні на електрокаталітичні властивості досліджуваних сплавів.

За показниками густини струму обміну електрохімічної реакції виділення водню тернарні сплави й композити Fe-Co-Mo(MoO_x) і Fe-Co-W(WO_x) у нейтральних і лужних розчинах співвідносяться з бінарними сплавами й металами родини платини, що підтверджує їх конкурентоздатність і можливість використання як електрокаталітичних матеріалів у виробництві електролітичного водню.

АНОТАЦІЯ

Методом аналізу поляризаційних залежностей визначені кінетичні параметри електрохімічної реакції виділення водню (РВВ) на електродах, модифікованих гальванічними покриттями Fe-Co-Mo(MoO_x) та Fe-Co-W(WO_x). Показано, що значення констант *a* та *b* рівняння Тафеля на досліджуваних покриттях вище, ніж відомі за класичними уявленнями. Константа *a* коливається в межах 0,9–1,5 В, що пов'язане з вмістом у складі сплавів інтерметалевих сполук і включенням у металеву матрицю покриття нестехіометричних оксидів молібдену й вольфраму. Показано, що значення тафелівських кутів нахилу вольтамперограм змінюються від 0,2 В до 0,3 В залежно від вмісту тугоплавкого компонента, розмірного параметра й рельєфу поверхні, що вказує на перебіг реакції виділення водню за механізмом Гейровського-Горіучі. Густина струму обміну водню на сплавах Fe-Co-Mo(MoO_x) та Fe-Co-W(WO_x) у нейтральних і лужних розчинах

становить $1,7 \cdot 10^{-5} - 1,3 \cdot 10^{-4}$ А/см², що співвідноситься з показниками $i_0(\text{H}_2)$ на бінарних сплавах і платини, а це свідчить про їх конкурентоздатність і можливість використання як електрокаталітичні матеріали у виробництві електролітичного водню.

Література

1. Sun X., Ohta S., Nakao A. Hydrogen Molecular Biology and Medicine. *Springer Science + Business Media Dordrecht*. 2015. 117 p.
2. Ge L., Yang M., Yang N.-N., Yin X.-X., Song W.-G. Molecular hydrogen: a preventive and therapeutic medical gas for various diseases. *Oncotarget*. 2017. Vol. 8. No. 60. P. 102653–102673.
3. Ishibashi T. Therapeutic Efficacy of Molecular Hydrogen: A New Mechanistic Insight. *Curr. Pharm. Des.* 2019. Vol. 25. Issue 9. P. 946–955.
4. Nakao A., Toyoda Y., Sharma P., Evans M., Guthrie N. Effectiveness of hydrogen rich water on antioxidant status of subjects with potential metabolic syndrome – an open label pilot study. *J. Clin. Biochem. Nutr.* 2010. Vol. 46. Issue 2. P. 140–149.
5. Ведь М.В., Сахненко М.Д. Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей : монографія. Харків : НТУ «ХП», 2010. 272 с.
6. Vernickaitė E., Bersirova O., Cesiulis H., Tsyntaru, N. Design of Highly Active Electrodes for Hydrogen Evolution Reaction Based on Mo-Rich Alloys Electrodeposited from Ammonium Acetate Bath. *Coatings*. 2019. Vol. 9. Issue 2. P. 85.
7. Casciano P.N.S., Benevides R.L., Santana R.A.C., Correia A.N., de Lima-Neto P. Factorial design in the electrodeposition of Co–Mo coatings and their evaluations for hydrogen evolution reaction. *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 723. P. 164–171.
8. Kuznetsov V.V., Gamburg Yu.D., Zhulikov V.V., Krutskikh V.M., Filatova E.A., Trigub A.L., Belyakova O.A. Electrodeposited NiMo, CoMo, ReNi, and electroless NiReP alloys as cathode materials for hydrogen evolution reaction. *Electrochimica Acta*. 2020. Vol. 354.
9. Vernickaite E., Tsyntaru N., Sobczak K., Cesiulis H. Electrodeposited tungsten-rich Ni-W, Co-W and Fe-W cathodes for efficient hydrogen evolution in alkaline medium. *Electrochimica Acta*. 2019. Vol. 318. P. 597–606.
10. Yarpontseva Y., Maltseva T., Kublanovsky V. Electrocatalysis of the hydrogen evolution reaction on core, CoWRe superalloys deposited from citrate electrolyte. *Ukrainian Chemistry Journal. Physical chemistry*. 2020. Vol. 86. Issue 9. P. 28–38.

11. Yunhua Liu, Zhaoyu Jin, Xianqing Tian, Xiaoqing Li, Qian Zhao, Dan Xiao. Core-shell copper oxide @ nickel / nickel-iron hydroxides nanoarrays enabled efficient bifunctional electrode for overall water splitting. *Electrochimica Acta*. 2019. Vol. 318. P. 695–702.

12. High-performance composite cathodes for alkaline electrolysis of water / V.N. Kuleshov, S.A. Dovbysh, et al. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2017. Vol. 90. Issue 3. P. 389–392.

13. Polymeric Composite Diaphragms for Water Electrolysis with Alkaline Electrolyte / N.V. Kuleshov, V.N. Kuleshov, S.A. Dovbysh, et al. *Russ. J. of Appl. Chem.* 2016. Vol. 89. No. 4. P. 618–621.

14. Ved' M., Sakhnenko N., Yermolenko I., Yar-Mukhamedova G., Atchibayev R. Composition and Corrosion Behavior of Iron-Cobalt-Tungsten. *Eurasian Chemico-Technological Journal*. 2018. Vol. 20. P. 145–152.

15. Influence of the Contents of Refractory Components on the Corrosion Resistance of Ternary Alloys Based on Iron and Cobalt / Y.I. Sachanova, I.Y. Ermolenko, M.V. Ved', et al. *Mater. Sci.* 2019. Vol. 54. No. 4. P. 556–566.

16. Yermolenko I.Yu., Ved' M.V., Sakhnenko N.D. The kinetics peculiarities and the electrolysis regime effect on the morphology and phase composition of Fe-Co-W(Mo) coatings. Chapter 28. *Nanocomposites, Nanostructures, and Their Applications* / eds. O. Fesenko, L. Yatsenko. NANO 2018. *Springer Proceedings in Physics*. Vol. 221. Springer, Cham, Switzerland AG 2019. P. 403–423.

17. Mikhailov I.F., Baturin A.A., Mikhailov A.I., Fomina L.P. Perspectives of development of X-ray analysis for material composition. *Func. mater.* 2016. Vol. 23. No. 1. P. 5–14.

18. Барабаш О.М., Коваль Ю.Н. Кристаллическая структура металлов и сплавов. Киев : Наук. думка, 1986. 284 с.

19. Байрачная Т.Н., Ведь М.В., Сахненко Н.Д. Электролитические сплавы вольфрама. Получение и свойства : монография. Saarbrücken : LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013. 164 с.

20. Yermolenko I., Ved' M., Karakurkchi A., Proskurina V., Sknar I., Kozlov Ya., Sverdlikovska O., Sigunov O. Research into influence of the electrolysis modes on the composition of galvanic Fe-Co-Mo coatings. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. Materials Science*. Kharkiv, 2017. No. 3/12(87). P. 9–15.

21. Bobanova Zh., Dikusar A.I., Cesiulis H., Celis J.P., Prosycevas I. Micromechanical and Tribological Properties of Nanocrystalline Coatings of Iron-Tungsten Alloys Electrodeposited from Citrate-Ammonia Solutions. *Russ. J. Electrochem.* 2009. Vol. 45. P. 895–901.

22. Ковенский И.М., Венедиктов Н., Корешкова Е.В., Неупокоева А.А., Венедиктов А.Н. Конструктивная прочность металлических покрытий. *Известия вузов. Нефть и газ*. 2005. № 6. С. 113–116.
23. Ведь М.В., Єрмоленко І.Ю., Каракуркчі Г.В., Ілляшенко Т.О. Електрохімічне відновлення заліза з електролітів на основі Fe(III). *Вісник НТУ «ХПІ»*. Харків : НТУ «ХПІ», 2014. № 51 (1093). С. 16–24.
24. Єрмоленко І.Ю., Ведь М.В., Сахненко М.Д., Каракуркчі Г.В. Гальванічні покриття тернарними сплавами заліза: формування, властивості : монографія. Харків : НТУ «ХПІ», 2019. 248 с.
25. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія. Київ : Либідь, 1993. 544 с.
26. Gennero M.R., Chialvo A.C. Kinetics of hydrogen evolution reaction with Frumkin adsorption: Re-examination of the Volmer-Heyrovsky and Volmer-Tafel routes. *Electrochimica Acta*. 1998. Vol. 44. P. 841–851.
27. Фрумкин А.Н. Избранные труды: Перенапряжение водовода. Москва : Наука, 1988. 240 с.
28. Yermolenko I.Yu., Ved M.V., Sakhnenko N.D., Sachanova Y.I. Composition, Morphology, and Topography of Galvanic Coatings Fe-Co-W and Fe-Co-Mo. *Nanoscale Research Letters*. 2017. Vol. 12. P. 352.
29. Wang C., Bilan H.K., Podlaha E.J. Electrodeposited Co-Mo-TiO₂ Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction. *J. Electrochemical Society*. 2019. Vol. 166. No. 10. P. F661–F669.

Information about the authors:

Yermolenko Iryna Yuriyivna,

Doctor of Technical Sciences,

Associate Professor at the Physical Chemistry Department
National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”
2, Kyrpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine

Sakhnenko Mykola Dmytrovych,

Doctor of Technical Sciences,

Head of the Physical Chemistry Department
National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”
2, Kyrpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine