

ЗАКОНОМІРНОСТІ ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ З ЛУЖНОГО РОЗЧИНУ НА КАТОДАХ, СПЕЧЕНИХ ІЗ ПОРОШКІВ НІКЕЛЮ, ВОЛЬФРАМУ ТА СИЛІЦИДУ ВОЛЬФРАМУ

Ф. Д. Манілевич*, Ю. К. Пірський, А. К. Богданова, А. В. Куций

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна
*e-mail: fedor@ionc.kiev.ua

У роботі виготовлено і досліджено композиційні катоди, спечені з сумішей двох ($\text{Ni} + \text{WSi}_2$) та трьох ($\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$) порошків для виділення водню з лужного розчину. Встановлено, що в процесі спікання сумішей порошків утворилося кілька нових фаз, а поверхня отриманих електродних матеріалів була дуже розвиненою і мікроструктурованою. Перенапруга виділення водню з 30 % розчину КОН на катоді на основі трьох порошків була меншою, ніж на катоді на основі двох порошків, і суттєво зменшувалася за підвищення температури. Крім того, електрод на основі $\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$ мав більший струм обміну і меншу енергію активації виділення водню, ніж електрод на основі $\text{Ni} + \text{WSi}_2$. Швидкість виділення водню на обох катодах було контрольовано кінетичними обмеженнями, а кутові коефіцієнти прямолінійних ділянок тафелевих залежностей мали близькі значення, які свідчили про однаковий стадійний механізм електродного процесу з лімітуючою електрохімічною стадією утворення адсорбованих атомів водню. Враховуючи низьку вартість, високу хімічну стійкість і доволі високу активність катода на основі $\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$ в реакції виділення водню з лужного розчину за підвищених температур, можна вважати його перспективним для практичного застосування.

Ключові слова: генерування водню, електроліз лужного розчину, композиційні катоди.

ВСТУП. Водень є енергоємним і екологічно безпечним енергоносієм і активним відновником, тому він необхідний для розвитку як енергетики майбутнього, так і багатьох галузей промисловості. Серед відомих методів генерування водню електрохімічне розщеплення води є привабливою

технологією, яка не забруднює навколишнє середовище оксидами вуглецю, дозволяє отримувати продукт високої чистоти і може використовувати дешеву енергію з відновлюваних джерел (вітрову, сонячну) та накопичувати її у вигляді енергоємного продукту. Крім того, коли на катодах

виділяється водень, на анодах утворюється інший корисний продукт – кисень, а сировиною для генерування цих продуктів є доступна та дешева вода [1, 2]. Однак шляхом електролізу виробляється лише близько 4 % від загального об'єму його виробництва, оскільки така технологія потребує значних затрат електроенергії і тому є недостатньо економічно ефективною [1, 2].

Для електрохімічного розщеплення води на водень і кисень можна використовувати як кислоти, так і лужні електроліти. Зазвичай застосовують лужні електроліти із-за складнощів у підборі недорогих анодів, стійких у кислих розчинах. При цьому напруга на клеммах електролізерів, як правило, складає 1.8–2.0 В, що значно перевищує теоретичне значення напруги розкладання води, яке становить 1.229 В [1, 2]. Основну частину різниці між цими значеннями складає перенапруга електродних процесів. Тому одним із очевидних шляхів зниження затрат електроенергії на електроліз води і підвищення його економічної ефективності є створення та застосування каталітично активних катодів, на яких водень виділяється з низькою перенапругою за високого струму обміну. Крім того, перспективу практичного застосування мають катоди, які не містять дорогоцінних металів і мають високу хімічну стійкість у розчині електроліту.

Як катодні матеріали при електролізі водних розчинів лугів (зазвичай КОН) найчастіше використовують нікель, у тому числі нікель Ренея, та матеріали на їхній основі завдяки високій каталітичній активності в реакції виділення водню, хімічній стійкості та невисокій вартості [1, 2]. У праці [3] показано, що вольфрам також можна розгля-

дати як перспективний катодний матеріал для електролізу лужного розчину. Виконані в ній поляризаційні вимірювання показали, що виділення водню на ньому з 0.5 М розчину КОН відбувається за меншої перенапруги, ніж на платині. При цьому вольфрам хімічно стійкий в такому розчині. Високу активність як катод при електролізі 6 М розчину КОН проявив також електролітичний сплав NiW (73/25 %), осаджений на поверхню м'якої сталі [2, 4].

На електрохімічну активність полікристалічних металевих електродів можуть значно впливати неметали. Протягом останніх десятиліть велику увагу приділяли розробленню пористих бінарних електрокаталізаторів катодного виділення водню на основі перехідних металів та низки неметалів, а саме: карбідів, нітридів, халькогенідів, силіцидів, фосфідів, боридів, оксидів, гідроксидів [5–9]. Силіциди перехідних металів мають високу електропровідність та металічний блиск і за цими властивостями схожі на метали. Крім того, вони хімічно і корозійно стійкі при катодному виділенні на них водню як із кислих, так і з лужних розчинів [5, 9]. Виконані в роботі [9] систематичні дослідження катодного виділення водню з 1 М розчину КОН на силіцидах багатьох металів показали, що серед силіцидів неблагородних металів найбільш активним у цьому процесі є дисиліцид кобальту. Силіциди вольфраму та молібдену в цій праці не досліджували. Пізніше в роботі [8] встановлено, що активність дисиліциду молібдену, який містив включення силіцену та ізоморфного з ним дисиліциду вольфраму, безпрецедентно зростала при тривалому катодному виділенні на них водню з 1 М розчину КОН.

Спостерігали також збільшення струму виділення водню більше, ніж на порядок при перенапрузі 0.4 В.

У цій роботі виготовлено, досліджено і застосовано для виділення водню з 30 % розчину КОН спечені катода на основі порошків нікелю, вольфраму та дисиліциду вольфраму. Було передбачено отримання композиційних електродів із неоднорідною і високорозвиненою поверхнею, утворюваною речовинами, каталітично активними в цьому процесі.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для виготовлення електродів використали порошки карбонільного нікелю "ПНК" (ГОСТ 9722-97, вміст нікелю 99.9 %, розмір частинок >10 мкм), вольфраму "ПВН" (ТУ 48-19-72-92, вміст вольфраму 99.9 %, розмір частинок 3.5–6.0 мкм) і дисиліциду вольфраму "ч" (ТУ 6-09-03-376-74, вміст WSi_2 99.9 %, розмір частинок 10–40 мкм), які змішували у співвідношеннях, вказаних в табл. 1. Додавали до сумішей порошків 4 % розчин натурального каучуку SVR-3L у розчиннику "Нефрас С2 80/120" і перемішували до утворення в'язкої маси. Як носій і струмопідвід катодів використали плетену сітку з дроту діаметром 0.15 мм із нержавіючої сталі X18H10T. Розмір отворів сітки становив 0.5×0.5 мм. Підготовлену в'язку масу наносили на обидві сторони носія катодів площею 1 см^2 . Сушку катодів проводили за 150°C упродовж 5 годин, після чого 7 годин спікали катода за 1200°C в атмосфері аргону. Товщина отриманих катодів знаходилася в межах 1.0 ± 0.1 мм.

Фазовий склад катодних матеріалів, подрібнених до та після поляризаційних вимірювань, дослідили за допомогою рентгенофазового аналізу із застосуванням диф-

рактометра «ДРОН-4-07» (Cu $K\alpha$ -випромінювання) в інтервалі $2\theta = 10\text{--}80^\circ$ із кроком зміни кута 0.04° та експозицією в кожній точці впродовж 3 с. Морфологію поверхні виготовлених катодів оцінили за допомогою растрового електронного мікроскопа «РЕМ-101».

Таблиця 1
Вміст порошків у їхніх вихідних сумішах

Table 1.
Content of powders in their initial mixtures.

№ п/п	Порошок	Вміст, мас. %
1	Ni	50.45
	WSi_2	49.55
2	Ni	21.60
	W	34.00
	WSi_2	44.40

Для дослідження електрокаталітичних властивостей отриманих електродних матеріалів у реакції виділення водню з 30 % розчину КОН знімали на них потенціодинамічні (2 мВ/с) катодні поляризаційні криві із застосуванням потенціостата «ПІ-50-1», програматора «ПР-8» та компенсаційного двокоординатного реєструючого приладу «ЛКД 4-003». Потенціали електродів вимірювали відносно насиченого хлорид-срібного електрода порівняння і перерахували відносно стандартного водневого електрода, а як допоміжний електрод застосували платинову фольгу. Для приготування лужного розчину використали КОН марки "ч. д. а" та воду, двічі перегнану в кварцовому апараті. Деаерацію розчину КОН у

скляній термостатованій електрохімічній комірці здійснювали високочистим аргонном. Значення густини струму розраховували на геометричну площу поверхні катодів.

За даними рентгенофазового аналізу створено композиційні електродні матеріали, які окрім залишків вихідних нікелю та

вольфраму містили також поліметалічний силіцид NiWSi , нижчий силіцид вольфраму складу W_5Si_3 , карбід кремнію SiC та твердий розчин вольфраму в нікелі NiW , які утворилися в процесі спікання електродних матеріалів (рис.1).

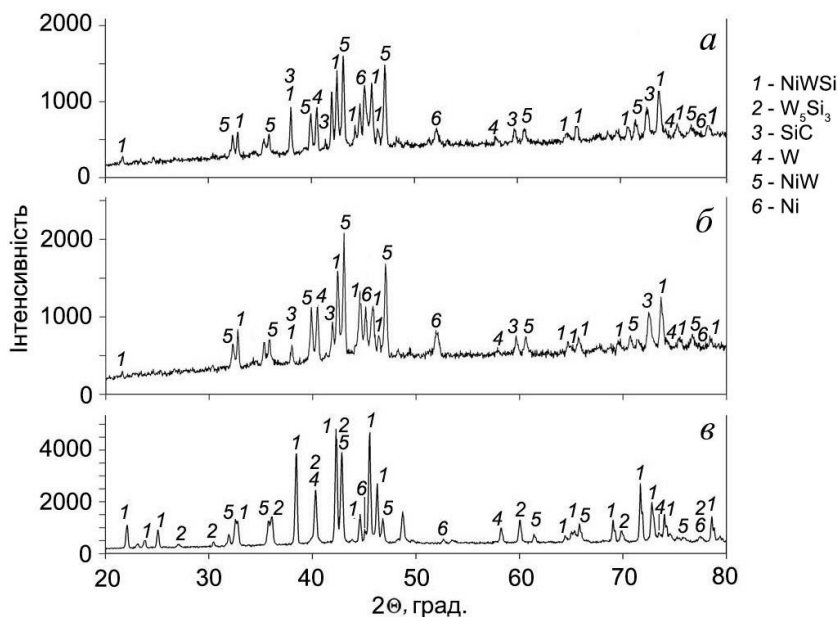


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми спечених катодних матеріалів на основі:
а - $\text{Ni} + \text{WSi}_2$ після спікання; б - $\text{Ni} + \text{WSi}_2$ після поляризаційних вимірювань;
в - $\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$ після спікання

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of sintered cathode materials based on:
a - $\text{Ni} + \text{WSi}_2$ after sintering; б - $\text{Ni} + \text{WSi}_2$ after polarization measurements;
c - $\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$ after sintering.

У катодному матеріалі, синтезованому з дисиліциду вольфраму та нікелю, було ідентифіковано всі вказані фази, окрім фази нижчого силіциду вольфраму W_5Si_3 (рис. 1а і 1б). За температури синтезу, вочевидь, відбувалася карбонізація пластифікатора (розчину натурального каучуку), а атомарний вуглець, який при цьому утворювався, відновлював вольфрам із його

дисиліциду і утворював карбід кремнію за наступною реакцією:



Крім того, відбувалося утворення поліметалічного силіциду NiWSi .

Порівняння дифрактограм, представлених на рис. 1а та 1б, свідчить, що протягом катодного виділення водню на електроді,

спеченому з порошків WSi_2 та Ni , суттєвих змін у його складі не відбулося.

У складі катодного матеріалу, отриманого при спіканні трьох компонентів ($\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$), (рис. 1б), виявлено нижчий силіцид вольфраму W_5Si_3 , утворення якого могло відбуватися за наступною реакцією:



Водночас у цьому матеріалі не виявлено карбіду кремнію.

Дослідження морфології поверхні виготовлених спечених катодів, виконані за допомогою електронного мікроскопа, показали, що поверхня таких катодів була дуже розвиненою та мікроструктурованою. Для прикладу – на рис. 2 наведено мікрофотографію катода на основі порошків дисиліциду вольфраму та нікелю.

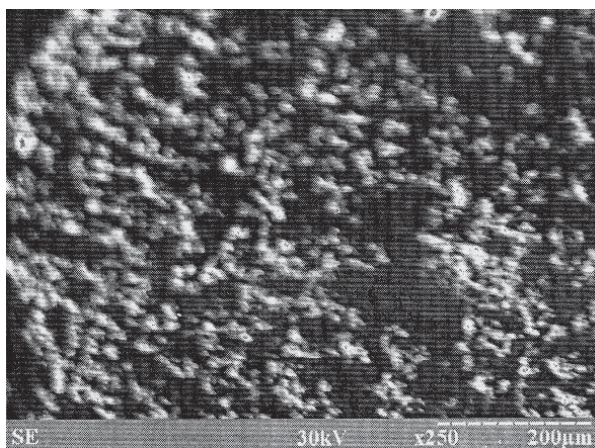


Рис. 2. Мікрофотографія поверхні катода на основі $\text{Ni} + \text{WSi}_2$

Fig. 2. Micrograph of the surface of a $\text{Ni} + \text{WSi}_2$ based cathode.

Катодні поляризаційні криві, отримані в 30 % розчині KOH на електродах на основі $\text{Ni} + \text{WSi}_2$ та $\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$ за температур електроліту 26 та 70 °C, наведено на

рис. 3. Із них слідує, що електрод на основі $\text{Ni} + \text{WSi}_2$ є менш активним у реакції катодного виділення водню з лужного розчину, ніж електрод на основі $\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$, оскільки значення перенапруги виділення водню (η) на першому більші, ніж на другому за однакових значень густини струму і температури. Видно також, що підвищення температури електроліту призвело до значного зниження перенапруги виділення водню на обох катодах. При густині струму 50 mA/cm^2 і температурі електроліту 26 °C η становила -0.424 В на електроді на основі $\text{Ni} + \text{WSi}_2$ та -0.378 В на електроді на основі $\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$, тоді як за 70 °C вона знижувалася до -0.316 та -0.249 В відповідно (див. табл. 2). Різниця в значеннях η на таких електродах за густини струму 50 mA/cm^2 і температурі 26 °C складала 0.046 В, а за температури 70 °C вона зросла до 0.067 В. Отже, підвищення температури справило активуючу дію на обидва катода, однак при використанні катода на основі $\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$ ця дія була більшою, ніж при використанні катода на основі $\text{Ni} + \text{WSi}_2$.

Стаціонарні потенціали неполяризованих електродів за підвищення температури зміщувалися в сторону більш негативних значень від -0.880 В за 26 °C до -0.897 В за 70 °C на електроді на основі $\text{Ni} + \text{WSi}_2$ та від -0.882 В за 26 °C до -0.918 В за 70 °C на електроді на основі $\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$, що також свідчить про активуючу дію підвищення температури на обидва електроди.

Для визначення кінетичних параметрів виділення водню поляризаційні криві обох катодів, отримані за кількох температур електроліту, надали в напівлогарифмічних тафелевих координатах (див. рис. 4). Розраховані значення кінетичних параметрів

виділення водню підтвердили, що катод на основі $\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$ був більш активним у цьому процесі, ніж катод на основі $\text{Ni} + \text{WSi}_2$, особливо за підвищених температур (див. табл. 2). Струми обміну (i_0) зростали при підвищенні температур від $1.2 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ за 26°C до $2.6 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ за 70°C на електроді на основі $\text{Ni} + \text{WSi}_2$ та від $3.6 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ за 26°C до $6.6 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ за 70°C на електроді на основі $\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$.

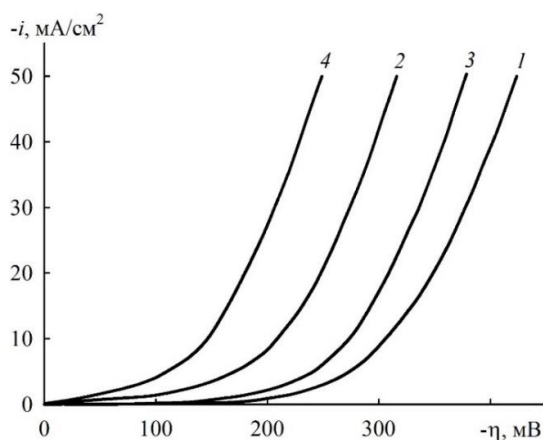


Рис. 3. Поляризаційні криві виділення водню з 30 % розчину KOH на катодах на основі $\text{Ni} + \text{WSi}_2$ (1, 2) та $\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$ (3, 4) за температур ($^\circ\text{C}$): 1, 3 – 26; 2, 4 – 70

Fig. 3. Polarization curves of hydrogen evolution from a 30 % KOH solution on cathodes based on $\text{Ni} + \text{WSi}_2$ (1, 2) and $\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$ (3, 4) at temperatures ($^\circ\text{C}$): 1, 3 – 26; 2, 4 – 70.

Значення реальної енергії активації (A_0) виділення водню на досліджених катодах розраховували за температурними залежностями їхніх струмів обміну, побудованими в координатах $\lg i_0 - 1/T$, де T – абсолютна температура (див. рис. 5). Встановили, що енергія активації виділення водню на катоді на основі $\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$ (56.8 кДж/моль) дещо менша, ніж на катоді на основі $\text{Ni} + \text{WSi}_2$ (59.7 кДж/моль). Отримані значен-

ня A_0 свідчать про кінетичний контроль швидкості виділення водню на обох катодах, з яких активнішим є катод на основі $\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$. Отже, введення порошку вольфраму в суміш порошків нікелю та дисиліциду вольфраму викликало суттєве збільшення активності отриманого спеченого композиційного катодного матеріалу в реакції виділення водню з лужного розчину.

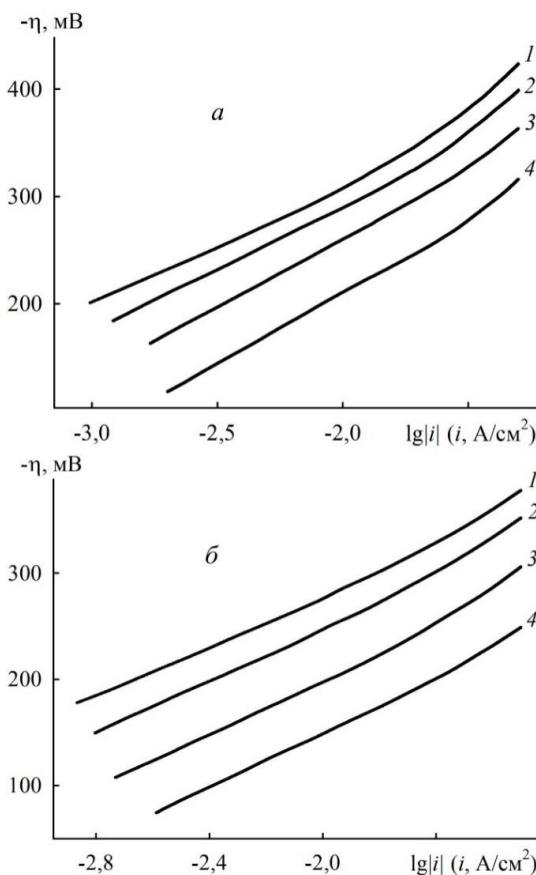


Рис. 4. Тафеліві залежності при виділенні водню з 30 % розчину KOH на катодах на основі $\text{Ni} + \text{WSi}_2$ (а) та $\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$ (б) за температур ($^\circ\text{C}$): 1 – 26; 2 – 40; 3 – 55; 4 – 70

Fig. 4. Tafel dependences for hydrogen evolution from a 30 % KOH solution on cathodes based on $\text{Ni} + \text{WSi}_2$ (a) and $\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$ (b) at temperatures ($^\circ\text{C}$): 1 – 26; 2 – 40; 3 – 55; 4 – 70.

Значення кутового тафелевого коефіцієнта (b) прямолінійних ділянок усіх кривих, наведених на рис. 4, були близькі до $-2.303 \frac{RT}{\alpha F}$ при $\alpha \approx 0.5$, де R – універсальна газова константа, α – коефіцієнт переносу, F – константа Фарадея (див. також табл. 2). Такі значення b та підтверджений кінетичний режим виділення водню свідчать про стадійний механізм виділення водню на обох катодах, лімітуючою стадією якого було утворення адсорбованих атомів водню за одноелектронною електрохімічною реакцією Фольмера:



де M – доступна поверхня матеріалу катода. Подальші швидкі перетворення адсорбованих атомів водню можуть відбуватися за реакцією рекомбінації (реакцією Тафеля) або за реакцією електрохімічної десорбції

(реакцією Гейровського). Використовуючи для опису адсорбції атомів водню лінійну ізотерму адсорбції Ленгмюра і враховуючи, що активність води в розчині лугу практично дорівнює одиниці, кінетичне рівняння, яке описує швидкість реакції (3) і всього електродного процесу, можна навести наступним чином:

$$i = k a_{\text{OH}^-}^{-1} (1 - \theta) \exp\left(-\frac{\alpha F \eta}{RT}\right), \quad (4)$$

де k – константа швидкості реакції (3), a_{OH^-} – активність OH^- -іонів, θ – ступінь заповнення поверхні катода адсорбованими атомами водню. Логарифмування рівняння (4) дає лінійну залежність $\lg i$ від η , кутовий коефіцієнт якої дорівнює $-2.303 \frac{RT}{\alpha F}$, що відповідає значенням кутового коефіцієнта прямолінійних ділянок експериментальних тафелевих залежностей при $\alpha \approx 0.5$.

Таблиця 2

Кінетичні параметри виділення водню на досліджених спечених катодах із 30 % розчину КОН за кількох температур

Table 2.

Kinetic parameters of hydrogen evolution on the studied sintered cathodes from 30 % KOH solution at several temperatures.

Катод	$t, ^\circ\text{C}$	$-\eta, \text{В при } 50 \text{ мА/см}^2$	$-a, \text{В}$	$-b, \text{В}$	$i_o, \text{А/см}^2$	$A_o, \text{кДж/моль}$
Ni + WSi ₂	26	0.424	0.519	0.105	$1.2 \cdot 10^{-5}$	59.7
	40	0.399	0.515	0.115	$3.0 \cdot 10^{-5}$	
	55	0.363	0.511	0.126	$8.6 \cdot 10^{-5}$	
	70	0.316	0.477	0.133	$2.6 \cdot 10^{-4}$	
Ni + W + WSi ₂	26	0.378	0.498	0.112	$3.6 \cdot 10^{-5}$	56.8
	40	0.352	0.486	0.120	$8.9 \cdot 10^{-5}$	
	55	0.307	0.442	0.123	$2.5 \cdot 10^{-4}$	
	70	0.249	0.402	0.126	$6.6 \cdot 10^{-4}$	

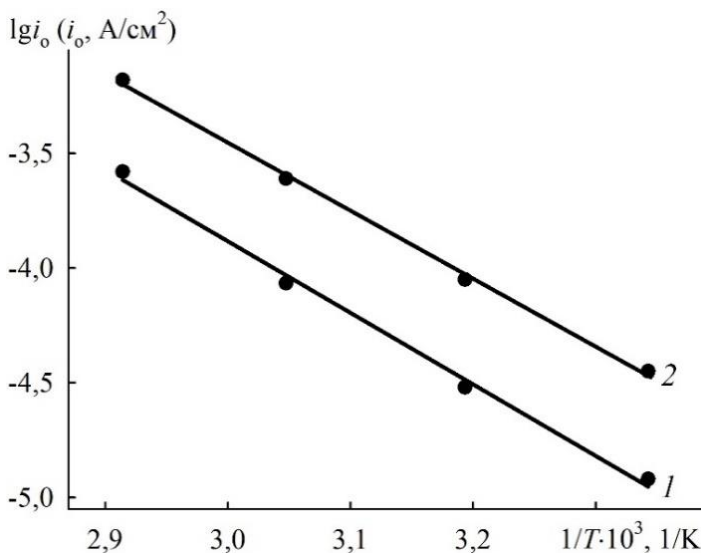


Рис. 5. Залежності $\lg i_0 - 1/T$ при виділенні водню на катодах на основі Ni + WSi₂ (1) та Ni + W + WSi₂ (2)

Fig. 5. Dependences $\lg i_0 - 1/T$ during hydrogen evolution on cathodes based on Ni + WSi₂ (1) and Ni + W + WSi₂ (2).

ВИСНОВКИ. Досліджені композиційні електроди, спечені з двох (Ni + WSi₂) та трьох (Ni + W + WSi₂) порошків, мають мікроструктуровану і дуже розвинену поверхню та хімічно стійкі в розчині лугу. Перенапруга катодного виділення водню на таких електродах з 30 % розчину KOH суттєво зменшується за підвищення температури, особливо на катоді на основі Ni + W + WSi₂. Струм обміну такого електрода більший, ніж електрода на основі Ni + WSi₂, і зростає за підвищення температури. Енергія активації виділення водню на обох катодах має високі значення, які свідчать про кінетичний контроль швидкості процесу, однак на катоді на основі Ni + W + WSi₂ вона є меншою, ніж на катоді на основі Ni + WSi₂. Близькі значення кутового коефіцієнта прямолінійних ділянок тафелевих залежностей, отриманих при виділенні водню на досліджених катодах, вказують на однаковий стадійний механізм електродного процесу з лімітуючою електрохімічною

стадією утворення адсорбованих атомів водню.

Таким чином, композиційний катод, спечений з трьох порошків (Ni + W + WSi₂), виявився активнішим в реакції виділення водню з лужного розчину, ніж катод, спечений лише з двох порошків (Ni + WSi₂), особливо за підвищеної температури. Взявши до уваги також низьку вартість та високу хімічну стійкість катоду на основі трьох порошків, можна рекомендувати його для практичного застосування при виділенні водню з лужного розчину за підвищених температур.



Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України в рамках держбюджетної теми № 326 Е «Хімічний дизайн функціональних матеріалів для фторидйонних батарей, паливних комірок та генераторів водню». Державний реєстраційний номер роботи 0123U100606.

REGULARITIES OF HYDROGEN EVOLUTION FROM ALKALINE SOLUTION AT CATHODES SINTERED FROM NICKEL, TUNGSTEN AND TUNGSTEN SILICIDE POWDERS.

**F.D. Manilevich*, Yu.K. Pirskeyy,
A.K. Bogdanova, A.V. Kutsyi**

*V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic
Chemistry of National Academy of Sciences of
Ukraine,*

*32/34 Academic Palladin Ave, 03142 Kyiv,
Ukraine*

**e-mail: fedor@ionc.kiev.ua*

Among the known methods of hydrogen generation, electrochemical water splitting is an attractive technology that does not pollute the environment with carbon oxides and allows obtaining a high-purity product. However, it requires significant energy resources and is therefore not cost-effective enough. One of the obvious ways to eliminate this drawback is the creation and use of catalytically active cathodes on which hydrogen is evolved with a low overpotential at a high exchange current. In addition, cathodes that do not contain precious metals and have high chemical resistance in an electrolyte solution have potential for practical application.

In this work, composite cathodes sintered from mixtures of two ($\text{Ni} + \text{WSi}_2$) and three ($\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$) powders were manufactured, studied, and used to evolve hydrogen from a 30% KOH solution. It was found that new phases (NiWSi , W_5Si_3 , SiC , NiW) were formed during powder sintering at 1200 C, and the resulting

electrode materials had a highly developed and microstructured surface. The overpotential of hydrogen evolution from 30 % KOH solution at 26 °C on the cathode based on three powders was lower than on the cathode based on two powders, and it significantly decreased with increasing temperature to 70 °C. In addition, the electrode based on $\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$ had a higher exchange current and lower activation energy of hydrogen evolution than the electrode based on $\text{Ni} + \text{WSi}_2$. Therefore, the cathode based on three powders was more active in the hydrogen evolution reaction than the cathode based on two powders. At the same time, the rate of hydrogen evolution on both cathodes was controlled by kinetic limitations, as evidenced by high activation energy values (59.7 kJ/mol on $\text{Ni} + \text{WSi}_2$ based cathode and 56.8 kJ/mol on $\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$ based cathode). The angular coefficients of the linear sections of the Tafel dependences of hydrogen evolution on both

cathodes had close values ($b = -2.303 \frac{RT}{\alpha F}$

at $\alpha \approx 0.5$), from which a conclusion was made about the same stage mechanism of the electrode process on such cathodes with a limiting electrochemical stage of formation of adsorbed hydrogen atoms.

Considering the low cost, high chemical resistance and sufficiently high activity of $\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$ based cathode in the reaction of hydrogen evolution from an alkaline solution at elevated temperatures, it can be considered promising for practical application.

Keywords: hydrogen generation, electrolysis of alkaline solution, composite cathodes.

ЛІТЕРАТУРА

1. Kozin L.H., Volkov S.V., Skryptun I.N. Modern Hydrogen Energetics and Ecology. Kyiv: Akademperiodyka, 2019. 364 p. DOI: <https://doi.org/10.15407/akademperiodyka.392.364>.
2. Zeng K., Zhang D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2010. 36(3). P. 307–326. DOI: 10.1016/j.pecs.200911.002.
3. Badawy W.A., Abd El-Hafez G.M., Nady H. Electrochemical performance of tungsten electrode as cathode for hydrogen evolution in alkaline solutions. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015. 40(19). P. 6276–6282. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.061>.
4. Arul Raj I. Nickel-based, binary-composite electrocatalysts for the cathodes in the energy-efficient industrial production of hydrogen from alkaline-water electrolytic cell. *J. Mater. Sci.*, 1993. 28(16). P. 4375–4382. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01154945>.
5. Wirth S., Harnisch F., Weinmann M., et al. Comparative study of IVB-VIB transition metal compound electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Appl. Catalysis B: Environmental*, 2012, 126. P. 225–230. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.07.023>.
6. Sun H., Yan Z., Liu F., et al. Self-Supported Transition-Metal-Based Electrocatalysts for Hydrogen and Oxygen Evolution. *Adv. Mater.*, 2020. 32(3). 1806326. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201806326>.
7. Eid K., Ozoemena K.I., Varma R.S. Unravelling the structure-activity relationship of porous binary metal-based electrocatalysts for green hydrogen evolution reaction. *Coord. Chem. Reviews*, 2025. 523. 216238. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.216238>.
8. Zhuang Z., Li Y., Huang L., et al. Sisyphus effects in hydrogen electrochemistry on metal silicides enabled by silicene subunit edge. *Sci. Bull.*, 2019. 64(9). P. 617–624. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scib.2019.04.005>.
9. Vijn A.K., Bélanger G., Jacques R. Electrolysis of water on silicides of some transition metals in alkaline solutions. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1992. 17(7). P. 479–483. DOI: [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(92\)90146-N](https://doi.org/10.1016/0360-3199(92)90146-N).
10. Popczyk M., Budniok A., Łągiewka E. Structure and corrosion resistance of nickel coatings containing tungsten and silicon powders. *Mater. Char.*, 2007. 58(4). P. 371–375. DOI: 10.1016/j.matchar.2006.06.002.

REFERENCES

1. Kozin L.H., Volkov S.V., Skryptun I.N. Modern Hydrogen Energetics and Ecology. Kyiv: Akademperiodyka. 2019. 364p. DOI: <https://doi.org/10.15407/akademperiodyka.392.364>.
2. Zeng K., Zhang D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Prog. Energy Combust. Sci.* 2010. 36(3): 307–326. DOI: 10.1016/j.pecs.200911.002.
3. Badawy W.A., Abd El-Hafez G.M., Nady H. Electrochemical performance of tungsten electrode as cathode for hydrogen evolution in alkaline solutions. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2015. 40(19): 6276–6282. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.061>.
4. Arul Raj I. Nickel-based, binary-composite electrocatalysts for the cathodes in the energy-efficient industrial production of hydrogen from alkaline-water electrolytic cell. *J. Mater. Sci.* 1993. 28(16): 4375–4382. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01154945>.
5. Wirth S., Harnisch F., Weinmann M., et al. Comparative study of IVB-VIB transition metal compound electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Appl. Catalysis B: Environmental*. 2012. 126: 225–230.

- DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.07.023>.
6. Sun H., Yan Z., Liu F., et al. Self-Supported Transition-Metal-Based Electrocatalysts for Hydrogen and Oxygen Evolution. *Adv. Mater.* 2020. **32**(3):1806326.
DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201806326>.
7. Eid K., Ozoemena K.I., Varma R.S. Unravelling the structure-activity relationship of porous binary metal-based electrocatalysts for green hydrogen evolution reaction. *Coord. Chem. Reviews.* 2025. **523**: 216238.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.216238>.
8. Zhuang Z., Li Y., Huang L., et al. *Sisyphus* effects in hydrogen electrochemistry on metal silicides enabled by silicene subunit edge. *Sci. Bull.* 2019. **64**(9): 617–624.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scib.2019.04.005>.
9. Vijn A.K., Bélanger G., Jacques R. Electrolysis of water on silicides of some transition metals in alkaline solutions. *Int. J. Hydrogen Energy.* 1992. **17**(7): 479–483.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(92\)90146-N](https://doi.org/10.1016/0360-3199(92)90146-N).
10. Popczyk M., Budniok A., Łagiewka E. Structure and corrosion resistance of nickel coatings containing tungsten and silicon powders. *Mater. Char.* 2007. **58**(4): 371–375.
DOI: [10.1016/j.matchar.2006.06.002](https://doi.org/10.1016/j.matchar.2006.06.002).

Стаття надійшла 14.02.2024.