

# Устөрөгч ялгарах процесст ашиглах никель суурьт катализаторын судалгаа

Б.Номин, Э.Сарангэрэл, Б.Болормаа, Б.Бумаа\*, Г.Сэвжидсүрэн

*Шинжлэх ухааны академи, Физик, технологийн хүрээлэн, Материал судлалын салбар,  
Дэвшилтэт энергийн материалын лаборатори*

*Шинжлэх ухааны академийн нэгдсэн цогцолбор, Цагдаагийн академийн өргөн чөлөө,  
Улаанбаатар хот, Монгол улс, 13260*

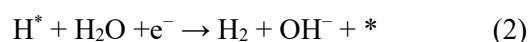
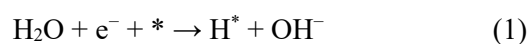
**Хураангуй:** Энэхүү судалгааны ажилд устөрөгч ялгарах процессын (HER) катализатороор ашиглах никель (Ni), никель-зэс (Ni-Cu), никель-фосфор (Ni-P) хайлшуудыг химийн тунадасжих аргаар гарган авч бүтэц, морфологи, гадаргуугийн шинж чанарыг рентген дифрактометр (XRD), сканнинг электрон микроскоп (SEM), гадаргуугийн талбайн анализатор (BET), каталитик шинж чанарыг циклик вольтамперметр (CV), шугаман алхамт вольтамперметр (LSV), цахилгаан химийн импеданс (EIS) аргуудаар тус тус тодорхойлов. Ni, Ni-Cu, Ni-P хайлшуудын цахилгаан химийн идэвхт гадаргуугийн талбайг (ECSA) тооцоолоход тус бүр 18, 201, 38 см<sup>2</sup> байсан нь Cu болон P – оор хольцоход цахилгаан химийн идэвхт төвийн тоо нэмэгдсэнийг харуулж байна. Мөн LSV болон EIS хэмжилтээр хэт потенциал (250-аас 124 мВ), Тафелийн налалт (150-аас 118 мВ дец<sup>-1</sup>), цэнэг шилжилтийн эсэргүүцэл (55.3 – аас 2.0 Ом) буурсан нь хольцын нөлөөгөөр HER процессын каталитик идэвх сайжирсан болохыг харуулж байна.

**Түлхүүр үгс:** Никель-зэс, Никель-фосфор, каталитик шинж чанар

## I. УДИРТГАЛ

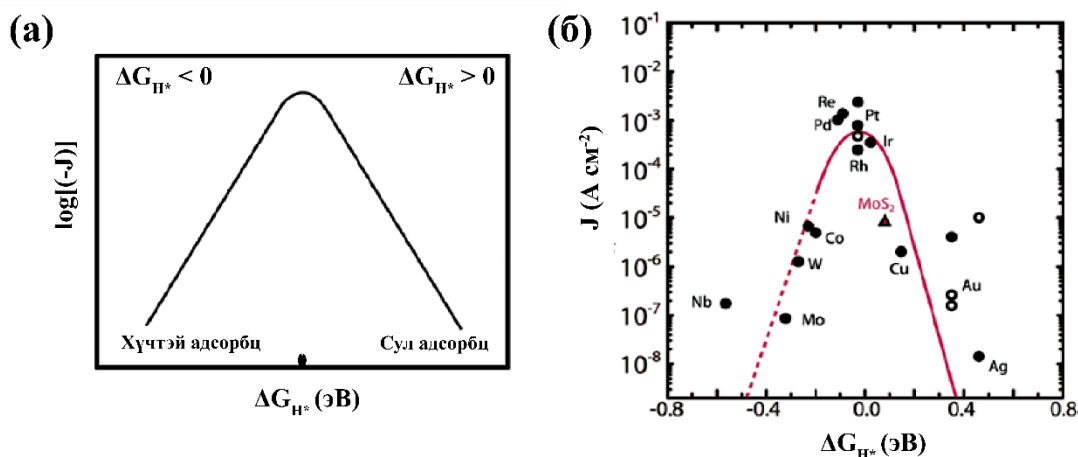
Устөрөгч нь өндөр энергийн нягттай, шаталтын үед зөвхөн ус ялгардаг тул чулуужсан түлшийг орлох ирээдүйтэй, цэвэр эрчим хүчний эх үүсвэрт тооцогддог. Иймээс устөрөгчийг үр ашигтайгаар гарган авах технологиуд болон цахилгаан химийн аргаар устөрөгч үйлдвэрлэх судалгаа сүүлийн жилүүдэд эрчимтэй хөгжиж байна [1-3]. Устөрөгч ялгарах процесс (HER) нь устөрөгчийн эерэг цэнэг бүхий ионыг (H<sup>+</sup>) ангижруулан устөрөгчийн молекул (H<sub>2</sub>) үүсгэдэг цахилгаан химийн урвал юм. Энэхүү урвал нь усны электролиз, түлшний элемент зэрэг тогтвортой эрчим хүчний технологийн суурь процесс болдог [4,5]. HER урвал Волмер, Хейровский болон Тафель гэсэн үндсэн үе шатуудаар явагддаг. Эхний үе

шат болох Волмерын урвалд усны молекул электрон авч задарснаар катализаторын гадаргуу дээр адсорбцлогдсон устөрөгчийн ион (H<sup>\*</sup>) үүсдэг (тэгшитгэл 1). Үүний дараа адсорбцлогдсон устөрөгч нь электрон болон усны молекултай харилцан үйлчилж устөрөгчийн молекул (H<sub>2</sub>) үүсгэхийг Хейровскийн үе шат гэнэ (тэгшитгэл 2). Харин хоёр адсорбцлогдсон устөрөгч хоорондоо нэгдэн (H<sub>2</sub>) үүсгэх процессыг Тафелийн үе шат гэж тодорхойлдог (тэгшитгэл 3) [6,7].



---

\* bumaab@mas.ac.mn



Зураг 1. Волкано хавтгай буюу потенциалын барьер [8]

HER урвалын идэвх нь катализаторын гадаргуу дээрх устөрөгчийн адсорбцын чөлөөт энерги ( $\Delta G_{H^*}$ ) буюу металл – устөрөгчийн (M-H) холбоосын энергиэс ихээхэн хамаардаг. Катализаторын гадаргуу устөрөгчийг хэт сул баривал  $H^+$  ион хангалттай адсорбцлогдохгүй ( $\Delta G_{H^*} > 0$ ), харин хэт хүчтэй баривал үүссэн  $H_2$  молекул десорбцлогдож чадахгүй болдог ( $\Delta G_{H^*} < 0$ ). Иймээс HER урвалд катализаторын M-H холбоосын энерги 0 рүү дөхсөн ( $\Delta G_{H^*} \approx 0$ ) байх нь хамгийн тохиромжтой байдаг. Энэхүү хамаарлыг Зураг 1- т үзүүлсэн HER-ийн “Волкано хавтгай буюу потенциалын барьер” – аар илэрхийлдэг [9,10].

Үүнээс үзвэл HER процессын хамгийн өндөр каталитик идэвхийг цагаан алт (Pt) зэрэг үнэт металлын катализаторууд үзүүлдэг боловч олноц багатай, өртөг өндөр зэрэг сул талтай. Иймээс өртөг багатай, олноц ихтэй, цахилгаан дамжуулалт сайтай, хүчил шүлтийн орчинд тогтвортой зэрэг давуу талуудтай шилжилтийн металлын катализаторуудыг өргөнөөр судалж байна [11-13].

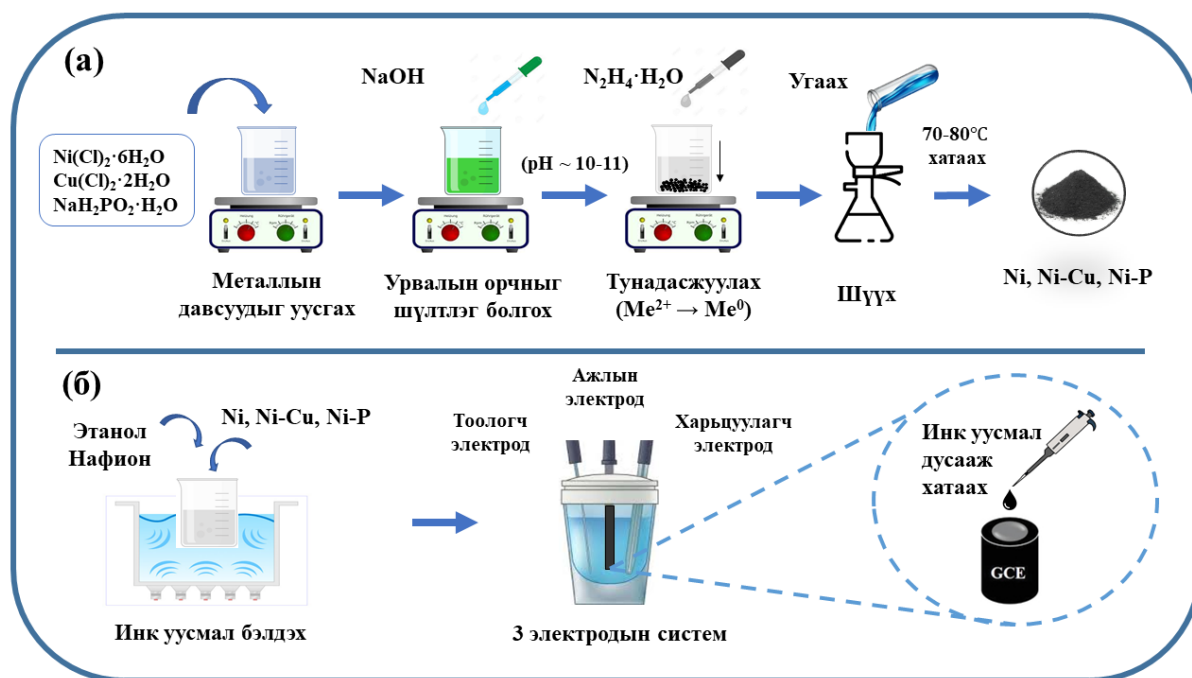
Эдгээрээс никель (Ni) нь HER процессын хувьд харьцангуй өндөр идэвхтэй металлд тооцогддог. Гэсэн хэдий ч устөрөгчийг хүчтэй адсорбцолдог тул ( $\Delta G_{H^*} < 0$ ) үүссэн устөрөгчийн молекулын десорбц удааширч, HER урвалын кинетикийг хязгаарладаг.

Ni – ийг металл болон металл биш элементүүдээр хольцолж хайлш болгосноор устөрөгчийн адсорбцын энергийг бууруулах, гадаргуугийн идэвхтэй төвүүдийн тоог нэмэгдүүлж, HER процессын каталитик идэвхийг сайжруулж болно [4,14,15].

Зэс (Cu) нь үелэх системд Ni – ийн дараа эрэмбэлэгддэг хөрш элемент бөгөөд атомын радиус ойролцоо учир никель-зэс (Ni-Cu) хайлш болгоход оронд торд гажилт үүсгэдэггүйгээс гадна M-H холбоосын энерги багатай учир Ni – ийн d-орбиталын электрон түвшинг бууруулж, M-H холбоосыг сулруулснаар HER процессын кинетикийг сайжруулах боломжтой байдаг [16,17].

Никель-фосфор (Ni-P) системд P атомууд никелийн оронд тор дахь үндсэн атомуудын хоорондох завсрын байрлалд сууж, Ni-P холбоос үүсгэснээр Ni – ийн оронд торонд гажилт үүсгэдэг. Ингэснээр никелийн гадаргуугийн цэнэгийн нягт буурч, M-H холбоос сулардаг. Иймээс Ni-Cu болон Ni-P нь дан Ni – тэй харьцуулахад илүү өндөр каталитик идэвх үзүүлж, HER процессыг хөнгөвчлөх боломжтой гэж үздэг [18].

Энэхүү судалгааны ажлын хүрээнд бид Ni – ийг Cu болон P – оор тус тус хольцолж Ni-Cu, Ni-P хайлшуудыг гарган авсан бөгөөд тэдгээрийн устөрөгч ялгарах процессын каталитик шинж чанарыг бүтцээс нь хамааруулан судалсан.



Зураг 2. (а) Никель хайлшуудын химийн тунадасжуулах синтезийн схем, (б) Цахилгаан химийн хэмжилтийн арга зүй

## II. СУДАЛГААНЫ АРГА ЗҮЙ

**Дээж гарган авах:** Ni, Ni-Cu, Ni-P хайлшуудыг химийн тунадасжуулах аргаар гарган авсан. Ni – ийг гарган авахдаа 1M никелийн хлоридыг ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) усанд уусган  $60-70^\circ\text{C}$  болтол халааж 1 цагийн турш тогтмол хурдтайгаар хутгасан. Үүний дараа pH-ийг 10-11 болтол 0.1M натрийн гидроксид, 2.5M гидразин гидрат нэмж тунадас үүсгэв. Үүссэн тунадсыг шүүж, ус болон этанолаар хэд хэдэн удаа угаасны дараа  $80-90^\circ\text{C}$  – т 30 минут хатаасан. Ni-Cu, Ni-P хайлшийг гарган авахдаа 1M  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – оос гадна 0.1M зэсийн хлорид ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) болон 0.1M натрийн гипофосфит гидратыг ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) тус тус нэмсэн. Өмнөх судалгаануудад Ni-ийг Cu, P-оор хольцлох хольцлолын молийн харьцаа 10:1 байх нь хамгийн өндөр каталитик идэвх үзүүлдэг болохыг тогтоосон [19,20]. Дээж гарган авах синтезийн схемийг Зураг 2а – д үзүүлэв.

**Судалгааны аргууд:** Гарган авсан хайлшуудын кристалл бүтцийг рентген туяаны дифрактометрээр (XRD, Maxima\_X7000) тодорхойлж, Fullprof Suite программ ашиглан Ритвельдийн боловсруулалт хийв. Морфологийг сканнинг

электрон микроскопоор (SEM, LEO 1420), сүвэрхэг шинж чанарыг гадаргуугийн талбайн анализатораар (BET, Horiba SA-9600) тус тус судлав. Цахилгаан химийн хэмжилтийг эргэдэг диск электрод (RDE) бүхий Epsilon Eclipse потенциостатаар гүйцэтгэв. Хэмжилтэд харьцуулагч электродоор 3.5M  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , тоологч электродоор цагаан алт (Pt), ажлын электродоор 3 мм диаметртэй шилэн нүүрстөрөгч (GCE) электродыг ашигласан. Хэмжилтийн потенциалыг устөрөгчийн электродын (RHE) потенциалд тэгшитгэл 4 – өөр шилжүүлэв.

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} + 0.205 + 0.059 \times \text{pH} \quad (4)$$

Энд: 0.205 В нь  $25^\circ\text{C}$  – т 3.5M  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  электродын стандарт потенциал бөгөөд 1M KOH уусмалын  $\text{pH} \approx 14$  гэж үзэв.

Ажлын электродод зориулсан инк уусмалыг бэлтгэхдээ 0.02 г нунтаг никель хайлшуудыг 2 мл этанол болон 20 мкл Нафион уусмалтай хольж, 30 минутын турш усан баннанд хийв. Бэлтгэсэн инк уусмалаас ажлын электродын гадаргуу дээр 40 мкл – ийг дусаан хатаасны дараа цахилгаан химийн

хэмжилтийг 3 электродын системд 1М КОН электролит уусмалд гүйцэтгэв. Хэмжилтийн арга зүйг зураг 2б – д үзүүлэв.

Устөрөгч ялгарах процессын (HER) каталитик идэвхийг шугаман алхамт вольтамперметр (LSV) аргаар үнэлж, хэмжилтийг 5 мВ сек<sup>-1</sup> алхмын хурдтайгаар гүйцэтгэв. Хэмжилтийн үр дүнгээс хэт потенциал болон Тафелийн налалтыг тэгшитгэл 5-аар тодорхойлов.

$$\eta = a + b \quad (5)$$

Энд:  $\eta$  – Хэт потенциал (мВ),  $a$  – Х тэнхлэгийг огтлох утга,  $b$  – Тафелийн налалт (мВ дец<sup>-1</sup>),  $J$  – Гүйдлийн нягт (мА см<sup>-2</sup>)

Цахилгаан химийн идэвхт гадаргуугийн талбайг (ECSA) цахилгаан цэнэгийн хос үеийн багтаамж ( $C_{dl}$ )-аас тооцоолов.  $C_{dl}$  – ийг Фарадейн бус мужид циклик вольтамперметрийн (CV) аргаар, 10–100 мВ сек<sup>-1</sup> алхмын хурдтайгаар хэмжиж катодын болон анодын гүйдлийн нягтын ялгаврын хагас ( $\Delta J = (J_a - J_c)/2$ ) болон хэмжилтийн алхмын хурдын шугаман хамаарлын графикын налалтаас  $C_{dl}$  – ийг тооцоолов.

$$\Delta J = C_{dl} \cdot v \quad (6)$$

Дараа нь ECSA – г дараах тэгшитгэлээр тооцоолов.

$$ECSA = C_{dl}/C_s \quad (7)$$

Энд:  $\Delta J$  – Гүйдлийн нягтын ялгавар (мА см<sup>-2</sup>),  $J_a$  – Анодын гүйдэл (мА см<sup>-2</sup>),  $J_c$  – Катодын гүйдэл (мА см<sup>-2</sup>),  $v$  – Алхмын хурд (мВ сек<sup>-1</sup>),  $C_s$  – Хувийн цахилгаан багтаамж ба 0.04 мФ см<sup>-2</sup> байдаг.

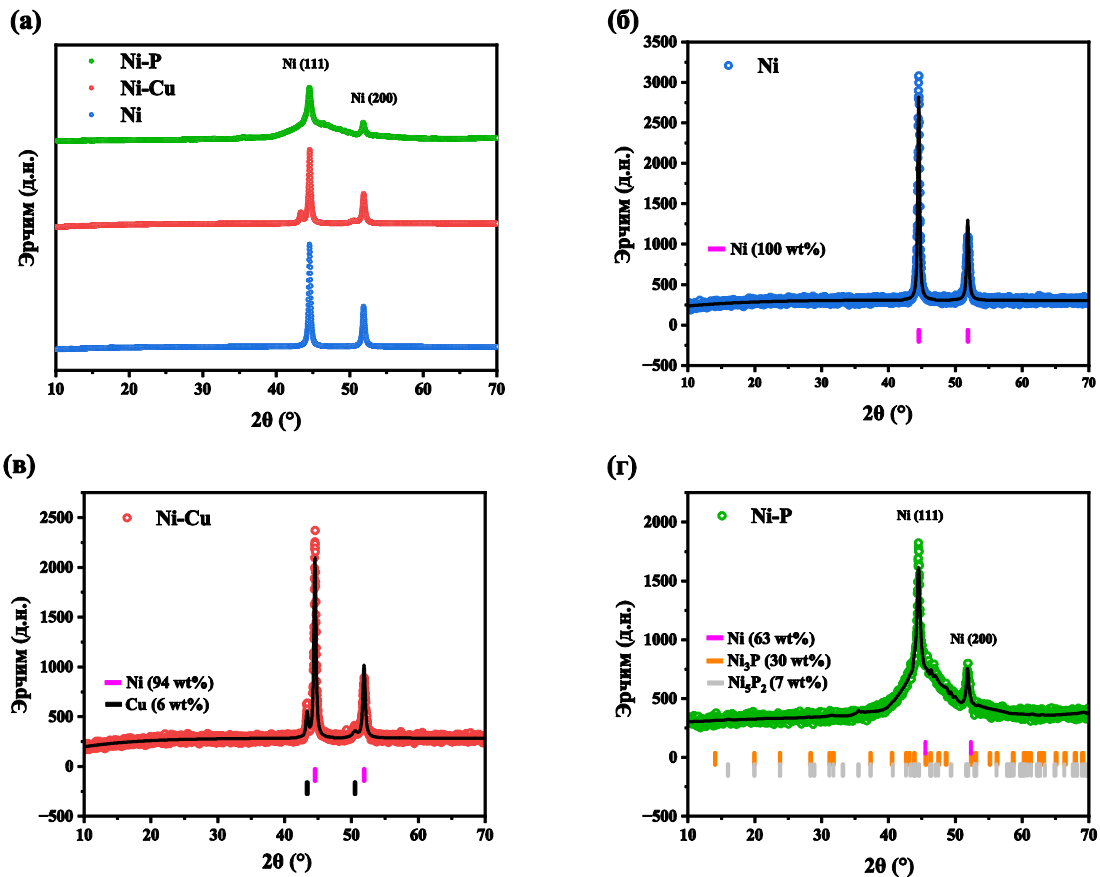
Цахилгаан химийн импеданс спектроскопийн (EIS) хэмжилтийг 0.1~10 кГц давтамжийн мужид 10 мВ хувьсах хүчдэлийн

далайцтайгаар (ас) хийж, хэмжилтийн үр дүнг EC-Lab программ ашиглан боловсруулав.

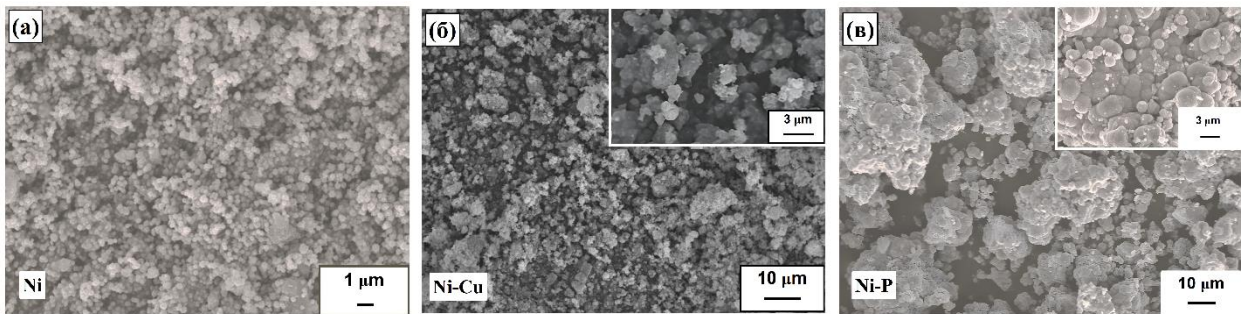
### Ш. ҮР ДҮН, ХЭЛЭЛЦҮҮЛЭГ

Зураг 3а-д Ni, Ni–Cu болон Ni–P хайлшуудын рентген дифракцын үр дүнг харьцуулан үзүүлэв. Зураг 3б-д дан Ni дээжийн XRD дифрактограммыг харуулсан бөгөөд үр дүнгээс дээж нь талдаа төвтэй куб (FCC) бүтэцтэй болох нь тогтоогдов. 44.5° болон 51.8°-ын дифракцын пикүүд нь Ni-ийн (111) ба (200) хавтгайд харгалзах стандарт пикүүдтэй (JCPDS 04-850) тохирч байгаа бөгөөд пикийн эрчим өндөр байгаа нь өндөр талстжилттай байгааг илтгэнэ. Зураг 3в-д Ni–Cu хайлшийн XRD үр дүнг үзүүлэв. Дан Ni–тэй харьцуулахад дифракцын пикүүд бага өнцөг рүү шилжсэн нь Cu атомын радиус (0.128 нм) Ni-ийнхаас (0.124 нм) том байгаатай холбоотойгоор талст тор тэлснийг харуулж байна. Зураг 3г-д Ni–P хайлшийн XRD үр дүнг үзүүлэв. Энэ дээжийн хувьд дифракцын пикүүдийн эрчим буурч, өргөссөн нь P атом Ni-ийн талст торонд нэвтэрч, Ni–Ni холбооны тодорхой хэсгийг Ni–P холбоогоор сольсноор торын гажилт үүсэж, холын эрэмбэ алдагдсантай холбоотой. Үүний үр дүнд Ni<sub>3</sub>P болон Ni<sub>5</sub>P<sub>2</sub> фазууд үүссэн байна. Ийм олон фазат бүтэц нь гадаргуугийн дефект болон идэвхтэй төвүүдийн тоог нэмэгдүүлж, цахилгаан химийн идэвхийг сайжруулах боломжтой.

Ритвельдийн боловсруулалтын үр дүнгээр Ni–Cu хайлш нь Ni (94 wt.%) болон Cu (6 wt.%) фазуудаас бүрдэх бол Ni–P хайлш нь Ni (63 wt.%), Ni<sub>3</sub>P (30 wt.%) болон Ni<sub>5</sub>P<sub>2</sub> (7 wt.%) фазуудтай болохыг тогтоов. Энэхүү үр дүн нь Cu –ээр хольцлох нь никелийн үндсэн бүтцийг хадгалж байхад P – оор хольцлох нь никелийн фосфидын шинэ фазууд үүсгэн бүтэц, фазын бүрэлдэхүүнийг өөрчилж байгааг харуулж байна.



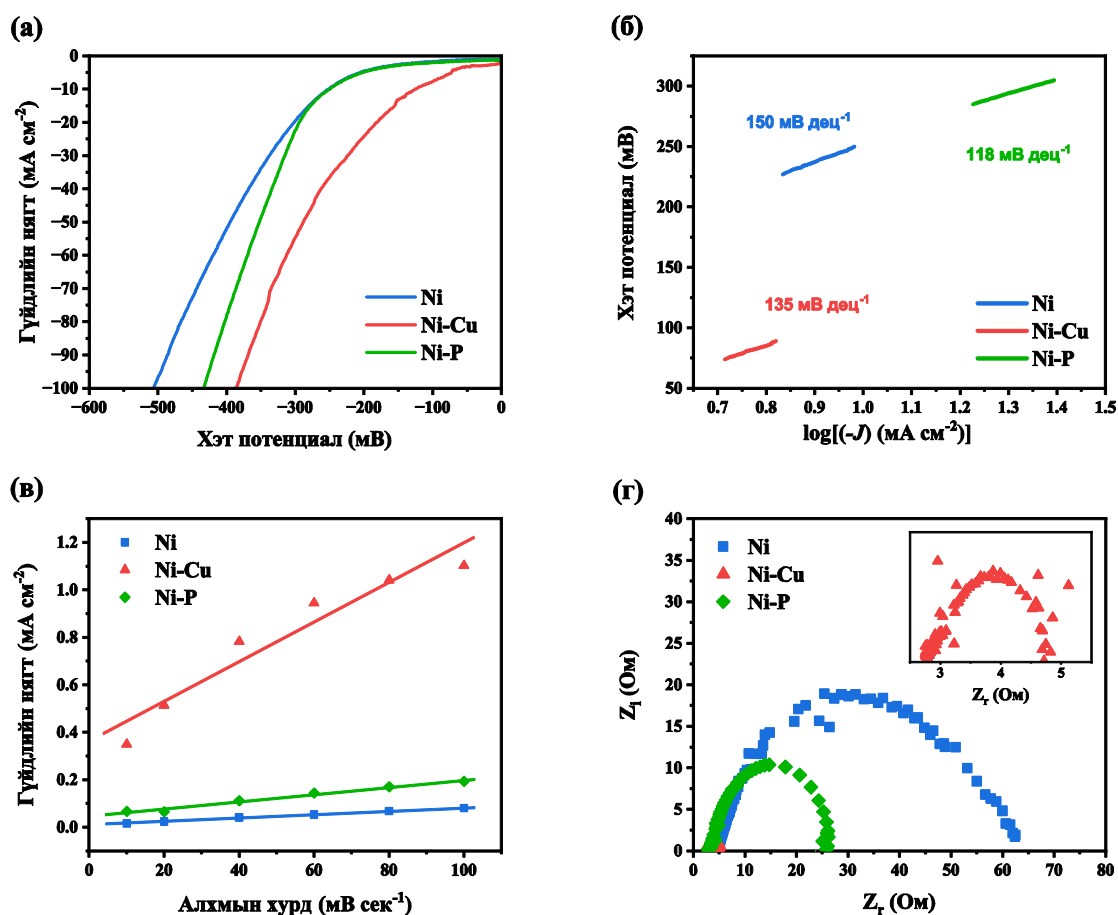
Зураг 3. (а) Ni, Ni–Cu, Ni–P хайлиуудын рентген дифрактограм, (б) Ni, (в) Ni–Cu, (г) Ni–P хайлиуудын Ритвельдийн боловсруулалт болон фазын эзлэх хувийн үр дүн.



Зураг 4. (а) Ni, (б) Ni–Cu, (в) Ni–P хайлиуудын сканнинг электрон микроскопийн (SEM) зураг

Зураг 4а – д харуулсан SEM – ийн зургаас Ni нь жигд, бөмбөлөг хэлбэртэй, харьцангуй гөлгөр гадаргуутай байв. Ni–P дээж нь бөөгнөрсөн бүтэцтэй байсан (Зураг 4в) бол Ni–Cu нь илүү барзгар, сүвэрхэг морфологи үүсгэсэн бөгөөд энэ нь электролитийн нэвтрэлт болон идэвхтэй төвийг нэмэгдүүлнэ (Зураг 4б). ВЕТ анализын үр дүнгээс цэвэр Ni дээжийн хувийн

гадаргуугийн талбай  $3.6 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$  байсан. Cu – ээр хольцлоход хувийн гадаргуугийн талбай  $20.2 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$  болж өссөн нь сүвэрхэг морфологи үүссэнтэй холбоотой. Харин P – оор хольцлоход хувийн гадаргуугийн талбай  $0.7 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$  болж буурч байгаа нь бөөгнөрсөн морфологи үүссэнтэй холбоотой гэж үзэж байна.



Зураг 5. Ni, Ni-Cu, Ni-P хайлшуудын (а) LSV муруй, (б) Тафелийн муруй, (в) Цахилгаан цэнэгийн хос үеийн багтаамж, (г) EIS спектр

Зураг 5 – д Ni, Ni–Cu болон Ni–P хайлшуудын HER процессын цахилгаан химийн шинж чанарыг харьцуулан үзүүлэв. Зураг 5а – д үзүүлсэн LSV муруйгаас харахад Ni–Cu электрод  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  болон  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ -д хамгийн бага хэт потенциал ( $\eta = 124 \text{ mV}$ ,  $386 \text{ mV}$ ) үзүүлсэн нь Ni ( $\eta = 250 \text{ mV}$ ,  $507 \text{ mV}$ ) болон Ni–P ( $\eta = 249 \text{ mV}$ ,  $433 \text{ mV}$ ) хайлшаас бага байв. Энэ нь Ni–Cu хайлш бүх гүйдлийн нягтын мужид хамгийн сайн HER идэвхтэй байгааг харуулж байна. Зураг 5б-д үзүүлсэн Тафелийн муруйгаас үзвэл Ni–P хайлш нь Ni ( $b = 150 \text{ mV dec}^{-1}$ ) болон Ni–Cu ( $b = 135 \text{ mV dec}^{-1}$ ) хайлштай харьцуулахад бага Тафелийн налалттай ( $b = 118 \text{ mV dec}^{-1}$ ) байсан нь процессын кинетик сайжирсныг илтгэнэ. Зураг 5в – д харуулсан  $C_{dl}$  үр дүнгээс тэгшитгэл 7 – г ашиглан ECSA – г тооцоолов. ECSA нь катализаторын гадаргуу дээрх процесст оролцох боломжтой идэвхтэй

төвүүдтэй шууд хамааралтай бөгөөд ECSA нэмэгдэх нь цахилгаан химийн идэвхтэй төвүүд нэмэгдсэнийг илтгэдэг [21,22]. Ni ( $18 \text{ cm}^2$ ) болон Ni–P ( $38 \text{ cm}^2$ ) хайлштай харьцуулахад Ni–Cu хайлш хамгийн өндөр ( $201 \text{ cm}^2$ ) ECSA-тай байсан нь HER процесс явагдах идэвхтэй төвүүд нэмэгдсэнтэй холбоотой. Зураг 5г – д үзүүлсэн EIS спектрийн дүнгээс Ni–Cu электрод хамгийн бага цэнэг шилжилтийн эсэргүүцэл ( $R_{ct} = 2.01 \text{ Ohm}$ ) үзүүлсэн нь шүргэлцэх зааг дахь электрон дамжуулалт сайжирсныг харуулж байна. Харин Ni–P ( $R_{ct} = 22.71 \text{ Ohm}$ ) нь Ni–Cu – тэй харьцуулахад цэнэг шилжилтийн эсэргүүцэл өндөр боловч дан Ni ( $R_{ct} = 55.3 \text{ Ohm}$ )-тэй харьцуулахад мэдэгдэхүйц буурсан байна. Никель хайлшуудын каталитик идэвхийн параметруудийг Хүснэгт 1 – т харуулав.

Хүснэгт 1. Устөрөгч ялгарах урвалын каталитик идэвхийн параметрууд

Параметрууд	Ni	Ni-Cu	Ni-P
$\eta_{10}$ , (мВ)	250	124	249
$\eta_{100}$ , (мВ)	507	386	433
$b$ , (мВ дец <sup>-1</sup> )	150	135	118
$R_{ct}$ (Ом)	55	2	23
ECSA (см <sup>2</sup> )	18	201	38

Энд:  $\eta_{10}$  – 10 мА см<sup>-2</sup> гүйдлийн нягтад харгалзах хэт потенциал (мВ),  $\eta_{100}$  – 100 мА см<sup>-2</sup> гүйдлийн нягтад харгалзах хэт потенциал (мВ),  $b$  – Тафелийн налалт (мВ дец<sup>-1</sup>),  $R_{ct}$  – Цэнэг шилжилтийн эсэргүүцэл (Ом), ECSA – Цахилгаан химийн идэвхт талбай (см<sup>2</sup>)

#### IV. ДҮГНЭЛТ

HER процесст ашиглах Ni, Ni-Cu болон Ni-P хайлшуудын бүтэц, морфологи болон каталитик шинж чанарыг харьцуулан судаллаа. XRD болон SEM шинжилгээний үр дүнгээс Cu болон P хольцлолт нь Ni-ийн кристалл бүтэц болон морфологид мэдэгдэхүйц өөрчлөлт оруулж байгааг тогтоов. Ni-Cu хайлш нь илүү сүвэрхэг, барзгар морфологи болон өндөр гадаргуугийн талбайтай байсан бол Ni-P хайлшийн хувьд бүтцийн гажилтын улмаас Ni<sub>5</sub>P<sub>2</sub> болон Ni<sub>3</sub>P фазауд шинээр үүссэн, ба бөөгнөрсөн морфологи ажиглагдсан.

Цахилгаан химийн хэмжилтийн үр дүнгээр Ni-Cu электрод хамгийн бага хэт потенциал, хамгийн өндөр цахилгаан химийн идэвхт гадаргуугийн талбай болон хамгийн бага цэнэг шилжилтийн эсэргүүцэл үзүүлсэн нь HER процессын идэвх өндөр байгааг харууллаа. Харин Ni-P электрод нь хамгийн бага Тафелийн налалттай байсан нь процессын кинетик сайжирсныг илтгэв.

Эцэст нь Ni-Cu хайлшийн каталитик шинж чанар сайжирсан нь хувийн гадаргуугийн талбай, морфологийн өөрчлөлтөөс улбаатай гадаргуугийн идэвхжил болон катализатор-электролитын шүргэлцэх зааг дахь электрон шилжилт сайжирсантай холбоотой бол Ni-P хайлшийн каталитик шинж чанар сайжирсан нь цэнэгийн нягтын өөрчлөлтөөс үүдэлтэй каталитик идэвхийн өсөлттэй холбоотой байна. Никелийг Cu болон P – оор хольцлоход Ni-ийн HER процессын каталитик идэвхийг сайжруулж

байгааг энэхүү судалгааны үр дүн харуулж байна.

#### V. ТАЛАРХАЛ

Энэхүү судалгааг Монгол Улсын Үндэсний Шинжлэх Ухаан, Технологийн Сангаас Монгол-Беларусийн хамтарсан төслийн (BLR-2023/01) хүрээнд санхүүжүүлсэн болно.

#### VI. АШИГЛАСАН МАТЕРИАЛ

- [1] M. A. Qadeer, X. Zhang, M. A. Farid, et al., “A review on fundamentals for designing hydrogen evolution electrocatalyst,” J. Power Sources 613, 234856 (2024). 10.1016/j.jpowsour.2024.234856
- [2] S. Xu, P. Zhang, L. Li, et al., “Challenges and emerging trends in hydrogen energy industrialization: from hydrogen evolution reaction to storage, transportation, and utilization,” Small 21, 2502000 (2025). 10.1002/smll.202502000
- [3] S. Sen, A. Chatterjee, P. K. Maji, “Hydrogen evolution reaction: mechanistic insights and emerging design strategies for efficient catalysis,” Adv. Sustainable Syst. 10, e00959 (2026). 10.1002/adsu.202500959
- [4] A. Krishnan, A. Ajith, A. V. Krishnan, et al., “Ni-based electro/photo-catalysts in HER—a review,” Surf. Interfaces 36, 102619 (2023). 10.1016/j.surfin.2022.102619
- [5] V. Vij, S. Sultan, A. M. Harzandi, et al., “Nickel-based electrocatalysts for energy-related applications: oxygen reduction, oxygen evolution, and hydrogen evolution reactions,”

- ACS Catal. 7, 7196–7225 (2017). 10.1021/acscatal.7b01800
- [6] B. E. Conway, B. V. Tilak, “Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of H<sub>2</sub>, and the role of chemisorbed H,” *Electrochim. Acta* 47, 3571–3594 (2002). 10.1016/S0013-4686(02)00329-8
- [7] J. Kibsgaard, T. F. Jaramillo, F. Besenbacher, “Building an appropriate active-site motif into a hydrogen-evolution catalyst with thiomolybdate [Mo<sub>3</sub>S<sub>13</sub>]<sup>2-</sup> clusters,” *Nat. Chem.* 6, 248–253 (2014). 10.1038/nchem.1853
- [8] J. Zhu, L. Hu, P. Zhao, et al., “Recent advances in electrocatalytic hydrogen evolution using nanoparticles,” *Chem. Rev.* 120, 851–918 (2019). 10.1021/acs.chemrev.9b00248
- [9] J. K. Nørskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl, C. H. Christensen, “Towards the computational design of solid catalysts,” *Nat. Chem.* 1, 37–46 (2009). 10.1038/nchem.121
- [10] Y. Jiao, Y. Zheng, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, “Design of electrocatalysts for oxygen- and hydrogen-involving energy conversion reactions,” *Chem. Soc. Rev.* 44, 2060–2086 (2015). 10.1039/C4CS00470A
- [11] B. Wang, F. Yang, L. Feng, “Recent advances in Co-based electrocatalysts for hydrogen evolution reaction,” *Small* 19, 2302866 (2023). 10.1002/sml.202302866
- [12] R. Wu, X. Liu, Z. Li, et al., “Electronic mechanism for the enhanced hydrogen evolution reaction activity of Cu alloys,” *Acta Mater.* 284, 120644 (2025). 10.1016/j.actamat.2024.120644
- [13] W. Hua, H.-H. Sun, F. Xu, et al., “A review and perspective on molybdenum-based electrocatalysts for hydrogen evolution reaction,” *Rare Met.* 39, 335–351 (2020). 10.1007/s12598-020-01384-7
- [14] I. Poimenidis, M. Konsolakis, “Monometallic nickel as a tunable electrocatalyst for alkaline hydrogen evolution: a critical review,” *J. Mater. Chem. A* (2026). 10.1039/D6TA00813E
- [15] Y. Deng, W. Lai, B. Xu, “A mini review on doped nickel-based electrocatalysts for hydrogen evolution reaction,” *Energies* 13, 4651 (2020). 10.3390/en13184651
- [16] C. Wei, Y. Sun, G. G. Scherer, et al., “Surface composition dependent ligand effect in tuning the activity of nickel–copper bimetallic electrocatalysts toward hydrogen evolution in alkaline,” *J. Am. Chem. Soc.* 142, 7765–7775 (2020). 10.1021/jacs.9b12005
- [17] J. Wang, S. Xin, Y. Xiao, et al., “Manipulating the water dissociation electrocatalytic sites of bimetallic nickel-based alloys for highly efficient alkaline hydrogen evolution,” *Angew. Chem. Int. Ed.* 61, e202202518 (2022). 10.1002/anie.202202518
- [18] A. Shahroudi, M. Esfandiari, S. Habibzadeh, “Nickel sulfide and phosphide electrocatalysts for hydrogen evolution reaction: challenges and future perspectives,” *RSC Adv.* 12, 29440–29468 (2022). 10.1039/D2RA04897C
- [19] X. Tian, H. Yidong, et al., “Effect of Cu doping on the catalytic performance of Ni-Cu electrodes for alkaline water electrolysis,” *J. Alloys. Compd* (2026): 188346. 10.1016/j.jallcom.2026.188346
- [20] Z. D. Wei, A. Z. Yan, Y. C. Feng., “Study of hydrogen evolution reaction on Ni–P amorphous alloy in the light of experimental and quantum chemistry,” *Electrochem. Commun* 9, no. 11 (2007): 2709–2715. 10.1016/j.elecom.2007.09.006
- [21] C. C. L. McCrory, J. Suho, M.F. Ivonne, et al., “Benchmarking hydrogen evolving reaction and oxygen evolving reaction electrocatalysts for solar water splitting devices,” *J. Am. Chem. Soc.* 137, no. 13 (2015): 4347–4357. 10.1021/ja510442p
- [22] P. Connor, S. Jona et al., “The determination of electrochemical active surface area and specific capacity revisited for the system MnOx as an oxygen evolution catalyst,” *Z. Phys. Chem.* 234, no. 5 (2020): 979–994. 10.1515/zpch-2019-1514

## Study of Nickel-based catalysts for hydrogen evolution reaction

Nomin B, Sarangerel E, Bolormaa B, Bumaab B<sup>†</sup>, Sevjidsuren G

*Mongolian Academy of Sciences, Institute of Physics and Technology, Department of Materials Science,  
Laboratory of Advanced Energy Materials*

*The Complex of Mongolian Academy of Sciences, Police Academy Avenue, Ulaanbaatar city, Mongolia, 13260*

**Abstract:** In this study, nickel (Ni), nickel–copper (Ni–Cu), and nickel–phosphorus (Ni–P) alloys were prepared via chemical deposition as catalysts for the hydrogen evolution reaction (HER). Their structure, morphology, and surface properties were characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area analysis, while their catalytic performance was evaluated by cyclic voltammetry (CV), linear sweep voltammetry (LSV), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), respectively. The electrochemically active surface areas (ECSA) of Ni, Ni–Cu, and Ni–P alloys were calculated to be 18, 201, and 38 cm<sup>2</sup>, respectively, indicating an increase in the number of electrochemically active sites. Electrochemical measurements further demonstrated a significant improvement in catalytic performance, as evidenced by decreases in overpotential (from 250 to 124 mV), Tafel slope (from 150 to 118 mV dec<sup>-1</sup>), and charge-transfer resistance (from 55.3 to 2.01 Ohm). These results confirm that elemental incorporation effectively enhances the catalytic activity of Nickel electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction.

**Keywords:** Nickel-copper, Nickel-phosphorus, electrocatalytic properties

---

<sup>†</sup> bumaab@mas.ac.mn