

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения  
Российской академии наук

На правах рукописи

**Ощепков Александр Геннадьевич**

**Исследование водородных электродных реакций на никелевых  
электрокатализаторах в щелочной среде**

02.00.15 – Кинетика и катализ

Диссертация на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

Научный руководитель

Доктор химических наук, академик

Пармон Валентин Николаевич

Новосибирск – 2017

# СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ.....	2
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	12
1.1. Водородные электродные реакции .....	12
1.1.1. Кинетика ВЭР.....	12
1.1.2. Катализаторы ВЭР .....	16
1.2. Электрохимические свойства катализаторов на основе никеля .....	20
1.2.1. Электрохимическое поведение никеля в щелочном электролите .....	20
1.2.2. Определение электрохимически активной площади поверхности никеля .....	28
1.3. Электрокаталитические свойства катализаторов на основе никеля в ВЭР.....	31
1.3.1. Анализ значений энергий адсорбции активных интермедиатов ВЭР .....	31
1.3.2. Активность монометаллических никелевых катализаторов в ВЭР .....	33
1.3.3. Активность биметаллических катализаторов на основе никеля в ВЭР.....	37
1.3.4. Стабильность катализаторов на основе никеля в ВЭР .....	39
1.3.5. Механизм ВЭР на поверхности никелевых катализаторов .....	41
1.4. Выводы к Главе 1.....	44
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	46
2.1. Приготовление электрокатализаторов и электродов.....	46
2.1.1. Поликристаллические никелевые стержень и пластина .....	46
2.1.2. Синтез наноструктурированных электрокатализаторов Ni <sub>30</sub> /Cu и Ni <sub>30</sub> /C.....	46
2.1.3. Синтез биметаллических электрокатализаторов NiCu/C.....	47
2.1.4. Синтез биметаллического электрокатализатора NiMo/C.....	47
2.2. Физико-химические методы исследования электрокатализаторов.....	48
2.2.1. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), Просвечивающая растровая электронная микроскопия (ПРЭМ) и Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС).....	48
2.2.2. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).....	49
2.2.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) .....	49
2.2.4. Рентгенофазовый анализ (РФА) .....	52
2.2.5. Изучение хемосорбции СО .....	52
2.2.6. Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС).....	53
2.3. Электрохимические измерения.....	53
2.3.1. Материалы .....	53
2.3.2. Оборудование для электрохимических измерений.....	54
2.3.3. Подготовка рабочего электрода .....	55
2.3.4. Методика электрохимических измерений .....	56
2.4. Кинетическое моделирование .....	62
ГЛАВА 3. ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ НИКЕЛЬ .....	64
3.1. Введение.....	64
3.2. Свойства поверхности никелевых электродов .....	65

3.2.1. Установление пределов циклирования в щелочном электролите.....	65
3.2.2. Влияние поверхностных (гидр)оксидов никеля на электрохимическое поведение никелевых электродов в щелочной среде .....	68
3.2.3. Исследование обратимости процесса окисления Ni в области низких потенциалов.....	70
3.2.4. Исследование поверхности Ni электродов физико-химическими методами .....	73
3.3. Кинетика ВЭР на никелевых электродах .....	77
3.3.1. Влияние предобработки поверхности электрода на кинетику ВЭР.....	77
3.3.2. Влияние температуры на кинетику ВЭР.....	83
3.3.3. Кинетическое моделирование ВЭР в приближении среднего поля .....	86
3.4. Выводы к Главе 3.....	94
<b>ГЛАВА 4. НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ НИКЕЛЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ.....</b>	<b>96</b>
4.1. Введение.....	96
4.2. Никель, электроосажденный на непористый СУ носитель.....	97
4.2.1. Выбор параметров электроосаждения и исследование приготовленных образцов физико-химическими методами.....	97
4.2.2. Электрохимические свойства Ni <sub>30</sub> /СУ электрокатализаторов .....	101
4.2.3. Кинетика ВЭР на Ni <sub>30</sub> /СУ электрокатализаторах.....	103
4.3. Никель, электроосажденный на пористый углеродный носитель XC-72 .....	105
4.3.1. Выбор параметров электроосаждения и исследование приготовленных образцов физико-химическими методами.....	105
4.3.2. Электрохимические свойства Ni <sub>30</sub> / XC-72 электрокатализаторов.....	108
4.3.4. Кинетика ВЭР на Ni <sub>30</sub> /XC-72 электрокатализаторах .....	111
4.4. Выводы к Главе 4.....	114
<b>ГЛАВА 5. БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ .....</b>	<b>116</b>
5.1. Введение.....	116
5.2. Биметаллические NiCu/С электрокатализаторы .....	116
5.2.1. Исследование NiCu/С электрокатализаторов с помощью физико-химических методов .....	117
5.2.2. Электрохимические свойства NiCu/С электрокатализаторов.....	121
5.2.3. Кинетика ВЭР на NiCu/С электрокатализаторах .....	124
5.3. Биметаллический NiMo/С электрокатализатор.....	126
5.3.1. Исследование NiMo/С электрокатализатора с помощью физико-химических методов .....	126
5.3.2. Электрохимические свойства NiMo/С электрокатализатора .....	129
5.3.3. Кинетика ВЭР на NiMo/С электрокатализаторе .....	130
5.4. Выводы к Главе 5.....	133
<b>ВЫВОДЫ .....</b>	<b>135</b>
<b>СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>137</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ .....</b>	<b>154</b>
<b>БЛАГОДАРНОСТИ.....</b>	<b>157</b>

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

### Принятые в работе сокращения

ВЭР	Водородный электродный реакции
ИСП-АЭС	Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой
КР	Комбинационное рассеивание
ОВЭ	Обратимый водородный электрод
ПК	Поликристаллический
ПРЭМ	Просвечивающая растровая электронная микроскопия
ПЭМ	Просвечивающая электронная микроскопия
ПЭМВР	Просвечивающая электронная микроскопия с высоким разрешением
РРСЭ	Ртуть-ртутьсульфатный электрод
РФА	Рентгенофазовый анализ
РФЭС	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
СУ	Стеклоуглерод
СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия
ТПЩТЭ	Твёрдополимерный щелочной топливный элемент
ТЭ	Топливный элемент
ТЭТПЭ	Топливный элемент с твёрдым протон-проводящим электролитом
Хим. активированный	Химически активированный
ЦВА	Циклическая вольтамперограмма
ЭДС	Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
ЭО	Электроосажденный
ЭХ активированный	Электрохимически активированный
DFT	Теория функционала плотности (Density Functional Theory)

## Принятые в работе обозначения

Обозначение	Определение	Размерность
$S_{ЭХ}$	Электрохимически активная площадь поверхности	$\text{см}^2$
$S_{CO}$	Площадь поверхности, определенная методом хемосорбции CO	$\text{см}^2$
$S_{\text{геом}}$	Геометрическая площадь поверхности электрода	$\text{см}^2$
$j_0$	Плотность тока обмена после нормировки на $S_{ЭХ}$ или $S_{CO}$	$\mu\text{А см}^{-2}_{\text{Ni}}$
	Плотность тока обмена после нормировки на $S_{\text{геом}}$	$\mu\text{А см}^{-2}_{\text{геом}}$
$i_0$	Удельная активность на единицу массы	$\text{А г}^{-1}_{\text{Ni}}$
		$\text{А г}^{-1}_{\text{Me}}$
$j_k$	Плотность кинетического тока, нормированная на единицу поверхности	$\mu\text{А см}^{-2}_{\text{Ni}}$
$i_k$	Плотность кинетического тока, нормированная на единицу массы	$\text{А г}^{-1}_{\text{Ni}}$
$C_{dl}$	Ёмкость двойного электрического слоя	$\mu\text{Ф см}^{-2}$
$\Delta_{ad}G_H$	Энергия Гиббса для адсорбированных атомов водорода	эВ
$N_{ad}$	Адсорбированные (индекс 'ad') атомы водорода	
$E$	Потенциал	В
$\eta$	Перенапряжение процесса ( $E - E_{eq}$ )	В
$I$	Ток	А
$j$	Плотность тока, нормированная на единицу поверхности	$\mu\text{А см}^{-2}$
$i$	Плотность тока, нормированная на единицу массы	$\text{А г}^{-1}$
$m$	Масса	г
$M$	Молярная концентрация	Моль $\text{л}^{-1}$
$\alpha$	Коэффициент переноса заряда	
$E_a$	Энергия активации	кДж моль $^{-1}$
$k$	Константа скорости реакции	
$\theta$	Степень покрытия поверхности	
$T$	Температура	К, °С
$P$	Давление	Па
$F$	Постоянная Фарадея	96485
		Кл моль $^{-1}$
$R$	Универсальная газовая постоянная	8.314 Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$

## ВВЕДЕНИЕ

В течение последних десятилетий наблюдается постоянный рост потребностей человечества в энергии и увеличение темпов расходования ископаемых энергетических ресурсов, что стимулирует повышенный интерес к возобновляемым и нетрадиционным источникам энергии. Водород рассматривается как один из перспективных вторичных энергоносителей в связи с присущей ему высокой (на единицу массы) плотностью энергии (примерно в 3 раза выше по сравнению с бензином). Технология топливных элементов (ТЭ) позволяет конвертировать химическую энергию водорода в электрическую с высоким коэффициентом полезного действия и нулевым выбросом вредных веществ (единственным продуктом окисления водорода является вода), что оказывается дополнительным преимуществом использования водорода. Существенно, что водород может быть получен с использованием возобновляемых источников энергии, таких как солнце и ветер, путем электролиза воды, что в сочетании с ТЭ, помимо прочего, позволяет нивелировать нестабильный характер функционирования ветряных и солнечных электростанций. Среди водородных ТЭ наибольшего прогресса к настоящему времени достигла технология топливных элементов с твёрдыми протон-проводящими электролитами (ТЭТПЭ). В результате десятилетий исследований было достигнуто значительное сокращение содержания металлов платиновой группы в электродах ТЭТПЭ. Тем не менее необходимость использования таких металлов по-прежнему является одной из причин высокой стоимости ТЭТПЭ, что препятствует их широкому коммерческому применению. Один из перспективных подходов к уменьшению стоимости ТЭ, бурно развивающийся в последние десять лет, основан на переходе из кислой среды в щелочную путем замены протонпроводящего электролита анионообменной мембраной и производстве твердополимерных щелочных ТЭ (ТПЩТЭ). Основным преимуществом ТЭ со щелочным электролитом является возможность использования катализаторов на основе более доступных и дешевых неблагородных металлов, которые являются нестабильными в кислой среде.

Среди неблагородных металлов одним из наиболее перспективных кандидатов для производства анодных электрокатализаторов ТПЩТЭ считается никель, который обладает низкой стоимостью, удовлетворительной коррозионной стабильностью в щелочном электролите и, среди неблагородных металлов, проявляет относительно высокую активность в реакции электрохимического *выделения водорода* (т. е. реакции, обратной

окислению водорода на аноде ТЭ). Вследствие использования никеля в процессе щелочного электролиза воды, в литературе имеется значительное число публикаций, посвященных исследованию никеля в реакции катодного выделения водорода в щелочной среде. Однако в опубликованных данных наблюдаются серьезные расхождения относительно электрокаталитической активности никеля, что можно объяснить двумя основными причинами. Во-первых, активность во многих работах нормировали на геометрическую площадь поверхности электрода, в то время как реальная площадь поверхности может существенно отличаться от геометрической. Вторая причина предположительно связана с различием способов подготовки никелевых электродов, которые использовались и используются в различных лабораториях. Между тем никель склонен к образованию гидридов при катодной поляризации и поверхностных оксидов при анодной поляризации и/или контакте с кислородом воздуха. Влияние гидридов никеля, образующихся на катоде в процессе электролиза воды, было изучено довольно подробно. В то же время, несмотря на неоднократно отмеченную важность влияния окисления поверхности никеля на его активность в водородных электродных реакциях (ВЭР), систематических исследований в этом направлении не проводилось.

Активность никеля в ВЭР высока по сравнению с другими неблагородными металлами, но тем не менее существенно уступает активности платины. Из литературных данных следует, что введение второго металла (например, Co, Zn, Fe, Cu, Mo, Cr и т.д.) в состав никелевых электрокатализаторов позволяет существенно увеличить их активность в катодной реакции *выделения водорода*. В последние годы начали появляться работы, в которых би- и полиметаллические композиции исследованы также в реакции *анодного окисления водорода*. Однако значения электрокаталитической активности, приводимые разными авторами, часто противоречивы (что также можно отнести к вышеуказанным трудностям определения истинной поверхности электрода и получения воспроизводимого состояния поверхности), а причины наблюдаемого улучшения свойств никелевых электрокатализаторов в результате введения второго металла до сих пор недостаточно изучены и являются предметом дискуссии.

Таким образом, можно сделать вывод, что опубликованные к настоящему времени литературные данные, посвященные исследованию никелевых электрокатализаторов в реакции *выделения водорода*, нередко противоречат друг другу, затрудняя тем самым

сопоставление результатов, полученных в различных лабораториях. Более того, в литературе практически отсутствуют работы по исследованию процесса *анодного окисления водорода* на никелевых и никель-содержащих электродах, а также влияния их состава и состояния поверхности на активность. Между тем понимание данных явлений необходимо как для объяснения природы изменения каталитической активности при введении второго компонента в биметаллических катализаторах на основе никеля, так и для разработки более активных электрокатализаторов для ТПЦТЭ.

**Цель настоящей работы** – выявление основных факторов, определяющих величину электрокаталитической активности никеля в реакции окисления водорода в щелочной среде, и разработка эффективных моно- и биметаллических никелевых электрокатализаторов для этого процесса.

Для достижения поставленной цели были определены следующие **задачи**:

1. Определение удельной электрокаталитической активности поликристаллического никеля в ВЭР в щелочной среде, в том числе в зависимости от температуры;
2. Выяснение зависимости удельной электрокаталитической активности никеля в ВЭР от степени окисленности его поверхности;
3. Разработка математической модели, позволяющей удовлетворительно описать экспериментальные данные по кинетике ВЭР на моно- и биметаллических никелевых электрокатализаторах, в том числе в присутствии поверхностных (гидр)оксидов;
4. Синтез и физико-химическое исследование нанесенных на пористый углеродный носитель наноструктурированных никелевых электрокатализаторов, а также определение их удельной активности в ВЭР, в том числе в зависимости от состояния поверхности;
5. Определение удельной электрокаталитической активности в ВЭР биметаллических NiMo/C и NiCu/C электрокатализаторов, выяснение оптимального состава NiCu/C электрокатализатора и установление влияния второго компонента на физико-химические свойства никеля.

**Научная новизна** диссертационной работы состоит в следующем:

Впервые проведено систематическое исследование реакций выделения и окисления водорода на никелевом катализаторе в зависимости от способа предобработки его

поверхности. Изучено влияние окисления поверхности никеля на его удельную активность в ВЭР в щелочной среде, определена энергия активации для данного процесса на поликристаллическом никеле.

Предложена кинетическая модель, которая способна одновременно описать особенности реакций как выделения, так и окисления водорода на никелевых электрокатализаторах вблизи потенциала обратимого водородного электрода в интервале температур от 298 до 338 К. Найдено, что увеличение электрокаталитической активности никеля в присутствии поверхностных (гидр)оксидов и/или второго металла (молибден) в рамках модели можно объяснить снижением энергии адсорбции атомов водорода на поверхности никеля.

Впервые методом электроосаждения синтезирован и исследован в ВЭР наноструктурированный никелевый электрокатализатор на основе пористого углеродного носителя Вулкан XC-72 с высоким содержанием активного компонента. Удельная массовая активность полученного электрокатализатора в реакции окисления водорода в щелочной среде существенно превышает значения, опубликованные к настоящему времени для электрокатализаторов на основе благородных металлов.

Впервые в реакции окисления и выделения водорода исследованы нанесенные на углерод электрокатализаторы NiCu/C и NiMo/C, а также изучено влияние состава электрокатализатора NiCu/C на его активность в ВЭР. Установлено влияние меди на состояние поверхности никеля, а также его активность в ВЭР.

### **Практическая значимость работы**

Полученные в работе результаты являются частью проводимых в различных лабораториях мира исследований, направленных на разработку эффективных и недорогих электрокатализаторов анодного процесса окисления водорода в щелочной среде. Проведенный анализ литературы и выявленные факторы, влияющие на активность Ni в ВЭР, позволили объяснить противоречивость литературных данных относительно значений активности и механизма ВЭР на никелевых электрокатализаторах. Разработана методика повышения активности никелевых электрокатализаторов в ВЭР путем частичного окисления их поверхности.

Разработанная кинетическая модель позволяет оценить вклад отдельных стадий в механизме ВЭР и на основании данных о скорость-определяющей стадии предсказать возможные пути повышения активности никелевых электрокатализаторов в ВЭР.

Показано, что добавление Cu или Mo в состав никелевых электрокатализаторов позволяет существенно увеличить их удельную активность в ВЭР по сравнению с монометаллическим никелевым образцом, полученным аналогичным методом.

Показана эффективность использования метода электроосаждения для синтеза высокодисперсных нанесенных на углерод никелевых электрокатализаторов, удельная массовая активность которых в реакции окисления водорода после активации их поверхности согласно разработанным методикам приближается к активности коммерческого 20 % Pd/C катализатора.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Взаимосвязь между составом поверхности никелевых катализаторов и их электрокаталитическими свойствами в реакциях окисления и выделения водорода;
2. Механизм реакций электрокаталитического окисления и выделения водорода в зависимости от состава поверхности никеля и его математическая модель;
3. Методика приготовления высокодисперсных нанесенных на углерод наноструктурированных никелевых электрокатализаторов;
4. Особенности влияния меди на электрохимические свойства никеля и его удельную активность в ВЭР в щелочной среде;
5. Уменьшение энергии адсорбции атомов водорода на никеле и увеличение его удельной активности в реакции окисления водорода в присутствии молибдена.

#### **Личный вклад автора**

Автор принимал участие в постановке задач и определении способов их решения, проводил анализ научной литературы, самостоятельно разрабатывал методики проведения измерений, проводил исследование электрохимических и электрокаталитических свойств использованных в работе катализаторов, обрабатывал результаты испытаний. Самостоятельно готовил катализаторы методом электроосаждения. Принимал участие в разработке кинетической модели и интерпретации полученных результатов. Представлял результаты на научных конференциях и совместно с соавторами и научным руководителем готовил статьи для публикации.

### **Апробация работы**

Основные результаты работы докладывались: на Международной конференции «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (Черноголовка, Россия, 2014), на Международной конференции «GDR 3652 HySPàC Hydrogène, Systèmes et Piles à Combustible» (Пуатье, Франция, 2014), на Международном симпозиуме «Ambitious Leader's Program for Fostering Future Leaders to Open New Frontiers in Materials Science» (Саппоро, Япония, 2014), на Международном конгрессе по катализу «EuropaCat-XII» (Казань, Россия, 2015), на 67-ом ежегодном митинге международного электрохимического общества (Гаага, Нидерланды, 2016), на 24-ом ежегодном Французском конгрессе «GECOM-CONCOORD» (Оберне, Франция, 2016), на 4-ой международной конференции «Боресковские чтения» (Новосибирск, Россия, 2017).

### **Публикации**

Основные результаты опубликованы в 3 статьях в рецензируемых зарубежных журналах и 7 тезисах докладов на международных конференциях.

### **Структура и объем диссертации**

Работа изложена на 157 странице, состоит из 5 глав и содержит 60 рисунков, 11 таблиц, 3 приложения и 298 библиографические ссылки.

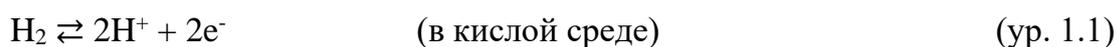
# ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1. Водородные электродные реакции

Водородные электродные реакции (ВЭР), которые включают в себя процессы катодного выделения и анодного окисления водорода, являются одними из наиболее изученных к настоящему времени электрокаталитических процессов [1,2]. Относительная простота их механизма позволила использовать ВЭР в качестве модельных реакций в электрохимии. Уже в 1905 г. И. Тафель во время проведения экспериментов по электрохимическому выделению водорода установил линейную зависимость между логарифмом скорости данного процесса и потенциалом электрода [3]. Позднее, в 1930 г., М. Фольмер и Т. Эрдей-Груз впервые указали на замедленность электрохимической стадии разряда ионов водорода в реакции выделения водорода [4,5], тогда как Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов продемонстрировали влияние энергии адсорбции атомов водорода ( $H_{ad}$ ) на кинетику данного процесса [6]. Впоследствии, вдохновленные изучением реакции выделения водорода, Н. И. Кобозев и В. В. Монбланова предложили использование термина «электрокатализ» для описания явления каталитического действия материала электрода на кинетику электродной реакции. При этом разработка и развитие метода полярографии Я. Гейровским [7–9], а также развитие термодинамической теории поверхностных явлений на границе раздела фаз и теории двойного электрического слоя А. Н. Фрумкиным [10–12] обеспечили дальнейшее стремительное развитие электрохимической кинетики.

### 1.1.1. Кинетика ВЭР

В общем виде реакции анодного окисления (прямой процесс) и катодного выделения (обратный процесс) водорода в кислой и щелочной средах могут быть записаны следующим образом:



Несмотря на свою относительную простоту, по сравнению с электродными реакциями, протекающими по внешнесферному механизму, ВЭР осложнены адсорбцией с образованием поверхностного интермедиата – адсорбированных атомов водорода  $H_{ad}$ . При

этом ВЭР могут протекать в соответствии с механизмом Гейровского-Фольмера или Тафеля-Фольмера. Уравнения упомянутых стадий могут быть записаны в кислой среде как



или в щелочной среде как



Особенностью электрокатализа по сравнению с катализом является зависимость скорости реакции от потенциала электрода. Рассмотрим вначале влияние потенциала на скорость внешнесферной реакции, не осложненной адсорбцией, с переносом одного электрона:



где как окисленная (O), так и восстановленная форма (R) находятся в растворе. Скорость реакции может быть записана следующим образом [2]:

$$v = \vec{k}C_{\text{R}}^{\text{s}} - \bar{k}C_{\text{O}}^{\text{s}} \quad (\text{ур. 1.10})$$

где  $\vec{k}$  и  $\bar{k}$  – это гетерогенные константы скорости (в см с<sup>-1</sup>) анодной и катодной реакций соответственно,  $C_{\text{O}}$  и  $C_{\text{R}}$  – концентрации (в моль см<sup>-3</sup>) реагирующих веществ вблизи поверхности (индекс ‘s’).

Измеряемый общий ток (в амперах (A)) может быть выражен как:

$$I = \vec{I} - \bar{I} = vFA = \vec{k}FAC_{\text{R}}^{\text{s}} - \bar{k}FAC_{\text{O}}^{\text{s}} \quad (\text{ур. 1.11})$$

где  $F$  – это константа Фарадея (в Кл·моль<sup>-1</sup>),  $A$  – площадь поверхности электрода (в см<sup>2</sup>).

В соответствии с теорией активированного комплекса константа скорость  $k$  экспоненциально зависит от стандартной энергии активации Гиббса ( $\Delta G^{\#}$ ) как

$$k = k' \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (\text{ур. 1.12})$$

В то же время в электрохимических реакциях зависимость  $\Delta G^\ddagger$  для катодного ( $\Delta \vec{G}^\ddagger$ ) и анодного ( $\Delta \tilde{G}^\ddagger$ ) процессов от потенциала  $E$  может быть представлена как [2]:

$$\Delta \vec{G}^\ddagger = \Delta \vec{G}^{\ddagger,0} - (1 - \alpha)F(E - E^{0'}) \quad (\text{ур. 1.13a})$$

$$\Delta \tilde{G}^\ddagger = \Delta \tilde{G}^{\ddagger,0} + \alpha F(E - E^{0'}) \quad (\text{ур. 1.13b})$$

где  $E^{0'}$  обозначает формальный потенциал электрода, а  $\alpha$  – коэффициент переноса заряда.

Подставляя ур-я 1.12 и 1.13 в ур. 1.11 и вводя значение стандартной константы скорости  $k^0$ , которая достигается в случае равновесия между объемными концентрациями окислителя и восстановителя ( $C_O^b = C_R^b$ ), можно получить уравнение для выражения общей плотности тока:

$$i = \frac{I}{A} = C_R^s F k^0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)F(E-E^{0'})}{RT}\right) - C_O^s F k^0 \exp\left(\frac{-\alpha F(E-E^{0'})}{RT}\right) \quad (\text{ур. 1.14})$$

В случае достижения равновесия в системе ( $i = 0$ ) плотности частичных анодного и катодного токов равны и соответствуют плотности тока обмена ( $i_0$ ). Считая, что в равновесных условиях концентрации веществ на поверхности электрода и в объеме электролита также равны ( $C^s = C^b$ ),  $i_0$  может быть выражена как:

$$i_0 = F k^0 C_O^{b(1-\alpha)} C_R^{b\alpha} \quad (\text{ур. 1.15})$$

Наконец, предполагая быстрый массоперенос веществ (т. е. что реакция контролируется только кинетикой процесса) при равных объемных концентрациях окислителя и восстановителя, а также используя величину перенапряжения ( $\eta = E - E_{\text{eq}}$ , где  $E_{\text{eq}}$  обозначает равновесное значение потенциала электрода) вместо потенциала, можно получить хорошо известное уравнение Батлера-Фольмера [2]:

$$i = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{(1-\alpha)F\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha F\eta}{RT}\right) \right\} \quad (\text{ур. 1.16})$$

Уравнение 1.16 можно упростить в области «малых» ( $\eta < \frac{RT}{\alpha F}$ ) и «больших» ( $\eta \gg \frac{RT}{\alpha F}$ ) потенциалов. При малых значениях  $\eta$  в так называемой области микрополяризации ( $|\eta| \leq 10$  мВ при  $T = 298$  К) экспоненты в ур. 1.16 могут быть разложены в ряды Тейлора, приводя к линейной зависимости между плотностью тока и перенапряжением:

$$i = \frac{i_0 F}{RT} \eta \quad (\text{ур. 1.17})$$

При достаточно больших значениях  $\eta$  ( $|\eta| \geq 50$  мВ при  $T = 298$  К) одна из экспонент в ур. 1.16 становится существенно меньше по сравнению с другой, и ею можно пренебречь, в результате чего ур. 1.16 может быть записано при больших катодных (1.18а) или больших анодных (1.18б) перенапряжениях как:

$$|i| = i_0 \exp\left(\frac{-\alpha F \eta}{RT}\right) \quad (\text{ур. 1.18а})$$

$$|i| = i_0 \exp\left(\frac{(1-\alpha) F \eta}{RT}\right) \quad (\text{ур. 1.18б})$$

Построение уравнений 1.18 в логарифмической шкале при достаточно высоких перенапряжениях дает линейную зависимость, известную как формула Тафеля [3]:

$$\eta = a + b \cdot \log(i) \quad (\text{ур. 1.19})$$

где  $a$  и  $b$  называются константами Тафеля. Определение Тафелевского наклона  $b$  позволяет рассчитать  $\alpha$ , в то время как экстраполяция линейного участка кривой  $i/\eta$  до равновесного потенциала ( $\eta = 0$ ) позволяет определить величину  $i_0$ . Кривые Тафеля очень полезны при обсуждении кинетики электродных процессов.

Следует заметить, что, в отличие от внешнесферных, электрокаталитические процессы осложнены образованием адсорбированных интермедиатов, что существенно осложняет описание их кинетики. В частности, в уравнение Батлера-Фольмера следует включить степени заполнения поверхности адсорбированными интермедиатами (см. Раздел 2.4), которые, как правило, также являются функцией потенциала электрода. Это затрудняет интерпретацию Тафелевских наклонов для электрокаталитических реакций, таких как реакции выделения (при отрицательных  $\eta$ ) или окисления (при положительных  $\eta$ ) водорода.

Теоретически было показано, что величина Тафелевского наклона в области потенциалов реакции выделения водорода зависит от скорость-определяющей стадии процесса [13,14] и составляет 120 мВ для лимитирующей стадии Фольмера, 30 мВ для стадии Тафеля и 40 мВ для стадии Гейровского. Однако определенный экспериментально Тафелевский наклон для большинства материалов приблизительно равняется 120 мВ, что обусловлено либо замедленной стадией разряда ионов водорода, либо медленной десорбцией атомов водорода с поверхности электрода [13,14]. Между тем Тафелевский наклон равный 30 мВ наблюдался преимущественно при исследовании благородных

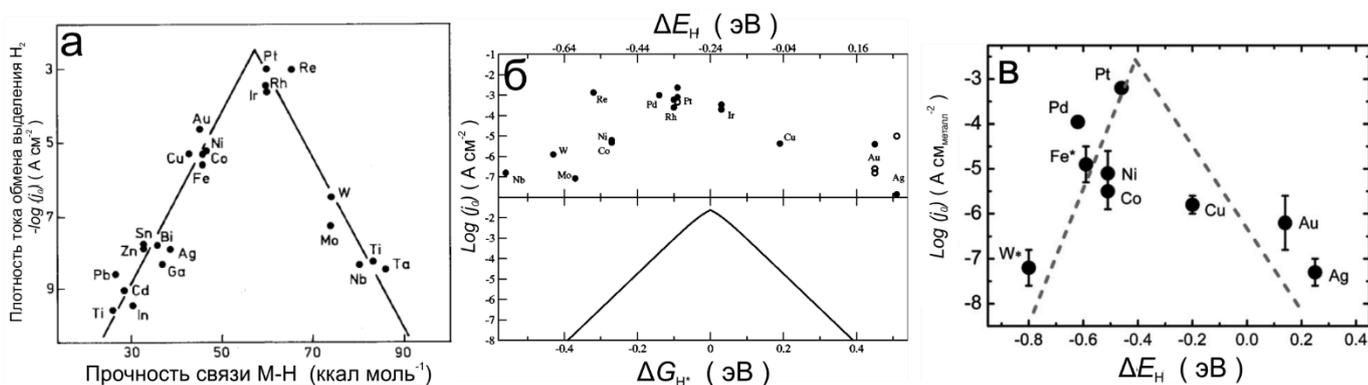
металлов и только в кислой среде, когда скорость реакции Фольмера чрезвычайно высока (являясь одной из наиболее быстрых элементарных реакций). В частности, на Pt электроде при значении pH близком к 0 её скорость составляет  $\sim 0.42 \text{ A cm}^{-2}$  [15]. Следует отметить, что в некоторых случаях исследователи получали сопоставимые скорости для различных стадий ВЭР [16,17], вследствие чего использование Тафельевского наклона для определения скорость-определяющей стадии процесса может быть некорректным. Кроме того, для объяснения наблюдаемого в ряде случаев Тафельевского наклона в 60 мВ было выдвинуто предположение, что адсорбция атомов водорода протекает в соответствии с изотермой Тёмкина, а не Лэнгмюра, обычно используемой для расчётов [13].

Активности различных электродных материалов в ВЭР можно сравнить, используя величины плотности тока обмена, определенные в одинаковых экспериментальных условиях, и нормированные либо на площадь поверхности, либо на массу активного компонента. Однако следует обращать внимание на величину Тафельевского наклона. В случае его существенного отличия для разных материалов ряд активностей может различаться в разных областях  $\eta$  [2].

### 1.1.2. Катализаторы ВЭР

Изучение различных материалов в ВЭР показало, что значения активностей могут различаться до шести порядков в зависимости от природы электрода (катализатора). Многие исследователи предпринимали попытки связать физико-химические свойства материалов с их активностью в ВЭР [18]. Среди возможных корреляций наиболее распространенной в настоящее время является зависимость плотности тока обмена ВЭР от величины свободной энергии адсорбции атомов водорода ( $H_{ad}$ ) на поверхности катализатора  $\Delta_{ad}G_H$  (или от величины энергии связи металл-водород  $M-H_{ad}$ ). Данное наблюдение в первую очередь базируется на том факте, что адсорбированные атомы  $H_{ad}$  являются ключевым интермедиатом ВЭР, согласно уравнениям 1.3 – 1.8. При этом наблюдаемая зависимость имеет «вулканоподобную» форму (Рис. 1.1) в соответствии с хорошо известным в гетерогенном катализе принципом Сабатье, согласно которому наибольшую активность проявляют катализаторы не с высокими и низкими, а со средними величинами энергий адсорбции, участвующих в процессе интермедиатов [19,20]. Как можно заметить из Рис. 1.1, максимум активности в ВЭР наблюдается для металлов платиновой группы (Pt, Pd, Ir, Rh), для которых значение  $\Delta_{ad}G_H$  близко к нулю, что хорошо согласуется с расчётами Parsons

[21]. Некоторые различия, наблюдаемые для зависимостей, построенных разными авторами, во многом обусловлены использованием разных подходов для определения величины  $\Delta_{ad}G_H$ , а именно: измерение энергии связи  $M-H_{ad}$  в соответствующих гидридах металлов (в более ранних работах, Рис. 1.1а), либо расчеты с помощью метода теории функционала плотности (DFT, в современных работах, Рис. 1.1б, в) [18,22,23]. Несмотря на наблюдаемые корреляции, «вулканоподобная» зависимость ВЭР нередко подвергается критике, вследствие того, что она не учитывает возможную разницу в механизмах реакций выделения и окисления водорода на одном и том же катализаторе, а также возможность присутствия нескольких типов адсорбированного водорода с различными значениями энергий адсорбции [24,25]. Имеются и другие осложнения, например, существенные расхождения в значениях энергии связи  $M-H_{ad}$  и величинах тока обмена для благородных металлов могут быть связаны с влиянием оксидов, которые обычно присутствуют на их поверхности [26]. Тем не менее, несмотря на существующие ограничения, данная модель была успешно использована в ряде случаев, когда сплавы металлов, расположенных на противоположных ветвях кривой, показывали более высокую активность в ВЭР по сравнению с отдельными компонентами [27,28]. Помимо использования энергии адсорбции  $\Delta_{ad}G_H$  для построения корреляций с активностью катализатора в ВЭР также использовались значения работы выхода электрона, температуры плавления металла и некоторые другие свойства [14,25,29–31].



**Рис. 1.1** Зависимость логарифма плотности тока обмена реакции выделения водорода (в кислой (а, б) или щелочной (в) средах) от энергии связи  $M-H_{ad}$  (а) [18], или свободной энергии адсорбции атомов водорода на поверхности катализатора (б, в) [22,23]

#### Сравнение ВЭР в кислой и щелочной среде

Как отмечалось ранее, активность платины в ВЭР в кислой среде очень высока [32–34] и даже небольшого её количества достаточно для катализа протекания реакций выделения

и окисления водорода. Однако при переходе в щелочную среду электрокаталитическая активность металлов платиновой группы в ВЭР уменьшается приблизительно на два порядка [33]. В частности, плотность тока обмена поликристаллической платины или высокодисперсного катализатора Pt/C в ВЭР в щелочной среде находится в диапазоне 0.55 – 0.69 мА см<sup>-2</sup> [32,35]. Исходя из того, что активность Pt, Pd и Ir изменяется практически в одинаковое количество раз при переходе из кислой в щелочную среду, Durst с соавт. предположили, что энергия адсорбции атомов водорода является основным фактором, влияющим на активность металлов в ВЭР и определяющим различия в активности в зависимости от pH [33]. Данное предположение согласуется с наблюдениями Zheng и соавт., которые обнаружили линейную зависимость между значениями энергии связи атомов водорода (оцененной из потенциала пика десорбции  $H_{upd}^a$  на циклической вольтамперограмме (ЦВА)) и pH [36]. При этом для нанесенных катализаторов Pt/C, Pd/C, Ir/C и Rh/C был найден практически одинаковый наклон вышеуказанной зависимости. Кроме того, было установлено, что логарифм плотности тока обмена линейно уменьшается при увеличении pH и энергии связи M-H<sub>ad</sub> [36]. Sheng и соавт. [37] пришли к аналогичному выводу в результате исследования поликристаллической платины при различных значениях pH, в предположении, что положение пиков в «водородной» области потенциалов ( $H_{upd}$ ) определяется прочностью связи Pt-H<sub>ad</sub>. Однако, недавно Koreg и соавт. [38] показали, что потенциал этих пиков также зависит от потенциала адсорбции кислородсодержащих соединений на поверхности Pt.

Markovic и соавт. предположили, что помимо энергии адсорбции атомов водорода для понимания зависимости скорости ВЭР от pH необходимо также учитывать природу их предшественников (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> или H<sub>2</sub>O) и присутствие на поверхности металла различных адсорбатов [39]. Авторами была выдвинута гипотеза, согласно которой в щелочной среде для протекания ВЭР необходимо наличие двух типов центров на поверхности электрода, обеспечивающих адсорбцию как H<sub>ad</sub>, так и OH<sub>ad</sub> (последний образуется посредством реакции OH<sup>-</sup> ↔ OH<sub>ad</sub> + e<sup>-</sup>), тогда как в кислой среде ключевым интермедиатом является H<sub>ad</sub> [39,40]. При этом Markovic и соавт. показали, что активность грани Ir (111) в ВЭР в щелочной среде выше по сравнению с гранями Au (111) и Pt (111), что авторы связали с

---

<sup>a</sup>  $H_{upd}$  соответствует адсорбции/десорбции водорода в области потенциалов, превышающих потенциал обратимого водородного электрода

бóльшей прочностью адсорбции  $\text{OH}_{\text{ad}}$  на поверхности Ir [39,40]. Однако данное заключение было сделано на основе анализа первого цикла ЦВА, тогда как сравнение стабильных кривых, проведенное Durst с соавт. [33] свидетельствует о том, что активность в ВЭР уменьшается в ряду  $\text{Pt/C} > \text{Ir/C} > \text{Pd/C}$ . Markovic и соавт. также предложили бифункциональный механизм для объяснения повышения активности платины в ВЭР после добавления рутения, в соответствии с которым адсорбция  $\text{OH}_{\text{ad}}$  происходит на атомах Ru, тогда как атомы  $\text{H}_{\text{ad}}$  адсорбируются на поверхности Pt [39]. Тем не менее, как было показано позднее, увеличение активности в системе PtRu происходит главным образом вследствие уменьшения прочности связи Pt- $\text{H}_{\text{ad}}$  в присутствии Ru [41]. Кроме того, было установлено, что адсорбция  $\text{OH}_{\text{ad}}$  на металлах платиновой группы происходит при меньших потенциалах при увеличении pH [36,42,43]. Исходя из этого, если бы  $\text{OH}_{\text{ad}}$  действительно являлся интермедиатом реакции окисления водорода в щелочной среде, то ее скорость должна была бы увеличиваться при повышении pH, однако на практике наблюдается обратная тенденция [36].

Помимо упомянутой выше реакции между адсорбированными  $\text{H}_{\text{ad}}$  и  $\text{OH}_{\text{ad}}$ , Markovic и соавт. также предположили, что наличие низкокоординированных атомов или гидроксидов переходных металлов на поверхности благородных металлов должно способствовать ускорению стадии Фольмера, которая часто является скоростью-определяющей для анодного процесса окисления водорода [39,40,44–46]. Альтернативное объяснение увеличения активности Pt в ВЭР в щелочной среде после добавления  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  было предложено Koreg и соавт. [47], в соответствии с которым присутствие  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  на поверхности платины приводит к уменьшению энергетического барьера при реорганизации молекул воды в двойном электрическом слое и, тем самым, к ускорению переноса гидроксид-ионов  $\text{OH}^-$  [47]. Авторы высказали предположение, что в кислой среде, в случае переноса протонов  $\text{H}^+$ , энергетический барьер является незначительным, но увеличивается в щелочной среде, что и может быть причиной уменьшения активности в ВЭР при увеличении pH [47]. Согласно Wang с соавт., добавление к платине переходных металлов (таких как Ru или Ni) может также смещать потенциал адсорбции  $\text{OH}_{\text{ad}}$  на поверхности платины в сторону больших значений, способствуя увеличению общей скорости процессов ВЭР [41].

На основе представленного анализа можно заключить, что активность металлов платиновой группы в ВЭР при изменении pH в первую очередь определяется величиной энергии связи  $\text{M-H}_{\text{ad}}$ , тогда как присутствие поверхностных соединений (например,

гидроксидов переходных металлов) может приводить к изменению прочности адсорбции атомов водорода, а также влиять на адсорбцию молекул воды, тем самым влияя на протекание стадии Фольмера.

## 1.2. Электрохимические свойства катализаторов на основе никеля

Неблагородные металлы на протяжении многих лет используются в качестве катализаторов катодного процесса выделения водорода при щелочном электролизе воды. Причем исторически сначала использовалось железо, затем сталь, тогда как в последнее время интерес сместился в сторону применения катализаторов на основе никеля. Это во многом обусловлено большей коррозионной устойчивостью никеля в щелочных растворах по сравнению со сталью, даже несмотря на то, что его активность несколько ниже [48].

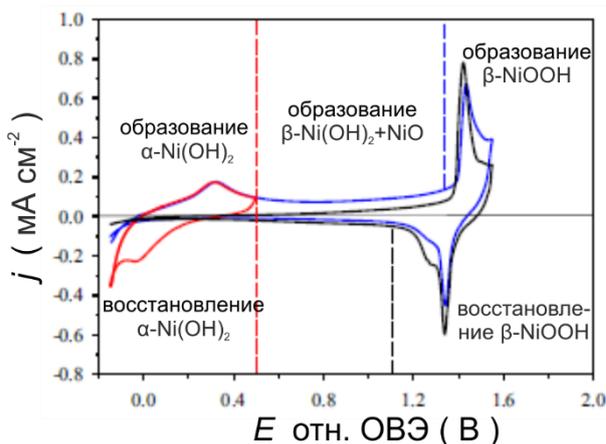
Изучение электрохимических свойств никелевых электродов ведется на протяжении практически 100 лет, начиная, вероятно, с работ Емельяновой [49], Фрумкина и соавт. [50,51], Легран и Левиной [52], Conway и соавт. [53–60], Breiter и соавт. [61,62], Vockris и Potter [63], а также многих других исследователей. Недавно наиболее значимые результаты, полученные в щелочной среде, были обобщены в обзорах Hall и соавт. [64,65] и Jerkiewicz и соавт. [66–68], где основное внимание было посвящено обсуждению различных процессов, которые протекают на поверхности Ni электродов в зависимости от их потенциала. Однако некоторые вопросы, например, влияние степени окисленности поверхности, практически не обсуждались, и по-прежнему остаются спорные вопросы, требующие более детального изучения.

### 1.2.1. Электрохимическое поведение никеля в щелочном электролите

На Рис. 1.2 представлены типичные ЦВА, зарегистрированные для свежеполированного поликристаллического Ni диска в щелочном растворе [68]. Для обсуждения характерных особенностей ЦВА никеля, выделим две области потенциалов, а именно: «область низких потенциалов» при  $E \leq 0.5 \text{ В}^b$  и «область высоких потенциалов» при  $0.5 < E < 1.6 \text{ В}$ .

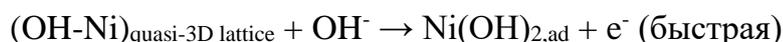
---

<sup>b</sup> Здесь и далее по тексту потенциал приводится относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ), если не указано другое



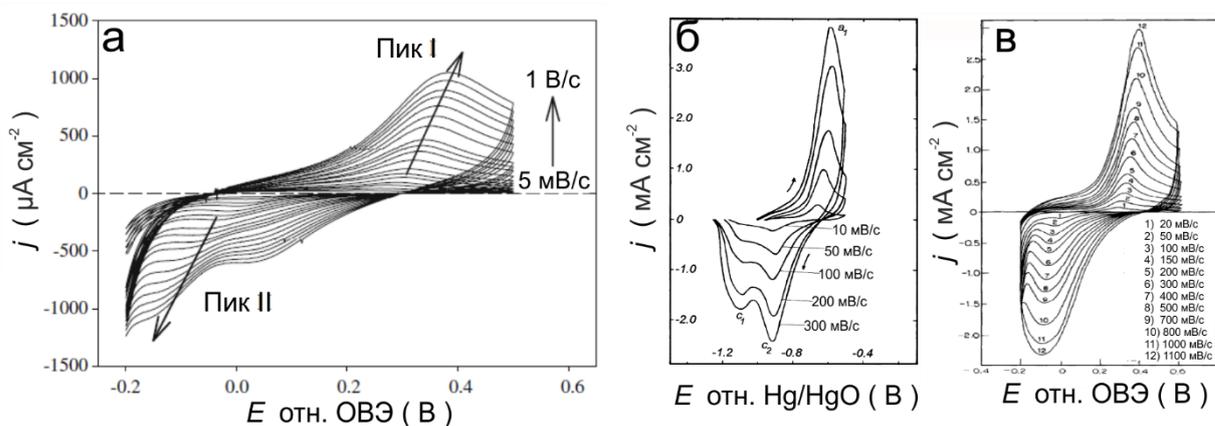
**Рис. 1.2** ЦВА, зарегистрированные для поликристаллического Ni электрода в растворе 0.5 М KOH при скорости развертки потенциала  $100 \text{ мВ с}^{-1}$  и  $T = 293 \text{ К}$ . Первая кривая (красная) получена в интервале потенциалов  $[-0.15 - 0.50 \text{ В}]$ , две другие (первый цикл – синяя кривая, десятый цикл – черная кривая) – в интервале потенциалов  $[-0.15 - 1.55 \text{ В}]$  [68].

В области низких потенциалов наблюдаемые анодный и катодный пики обычно относят, соответственно, к образованию и восстановлению поверхностного  $\alpha$ -гидроксида никеля ( $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ ) [64,66,69–71]. При этом на основании экспериментов с использованием вращающегося дискового электрода и метода электрохимического кварцевого микробаланса было установлено, что вклад процессов анодного растворения и катодного переосаждения Ni, прогнозируемых на основании диаграмм Пурбэ [72] и зафиксированных в кислой среде, в щелочном растворе является несущественным [71,73]. Для описания механизма окисления никеля в области низких потенциалов было предложено несколько моделей, среди которых модель нуклеации и роста, а также модель «обмена местами» лучше всего соответствуют экспериментальным наблюдениям [66]. Последняя из них была предложена Conway и соавт. [74] и позднее доработана Jerkiewicz и соавт. [66], которые учли возможность влияния подаваемого напряжения на структуру и физические свойства поверхностных гидроксидов. В соответствии с данной моделью механизм образования гидроксида никеля включает следующие стадии:



Присутствие промежуточного поверхностного соединения  $\text{Ni-OH}_{\text{ad}}$  было предложено на основе ЦВА, полученных при различных скоростях развертки потенциала ( $\nu$ ), на которых при высоких значениях  $\nu$  было обнаружено появление двух компонент катодного пика (Рис.

1.3а). Следует, однако, отметить, что два катодных пика, в том числе при относительно невысоких скоростях развертки, были также обнаружены D'Alkaine и Santanna [75], которые связали наличие дополнительного пика при более отрицательных потенциалах с восстановлением оксидной пленки, образованной на поверхности электрода во время его подготовки к эксперименту (Рис. 1.3б). Кроме того, Conway и соавт. в своей работе наблюдали только один катодный пик (Рис. 1.3в) вне зависимости от скорости развертки [76], что делает вопрос о природе второго катодного пика, наблюдаемого на Рис. 1.3а и б, дискуссионным. Следует отметить, что присутствие на поверхности никеля адсорбированных  $\text{OH}_{\text{ad}}$ , обладающих малой энергией связи с поверхностью и высокой подвижностью, было обнаружено методом сканирующей туннельной микроскопии при потенциалах около 0.1 В, т. е. более низких по сравнению с потенциалом образования  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$  [77]. Тем не менее модель «обмена местами» не способна объяснить ряд наблюдаемых явлений. В частности, несмотря на устоявшееся в литературе мнение об образовании монослоя  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$  на поверхности электрода в области низких потенциалов (см., например, [64,66,78]), эксперименты, проведенные с использованием *in situ* сканирующей туннельной микроскопии [79,80], и анализ ЦВА, полученных при низких температурах ( $< 263 \text{ K}$ ) [71], указывают на образование трёхмерных островков гидроксида Ni до достижения полного покрытия поверхности электрода.



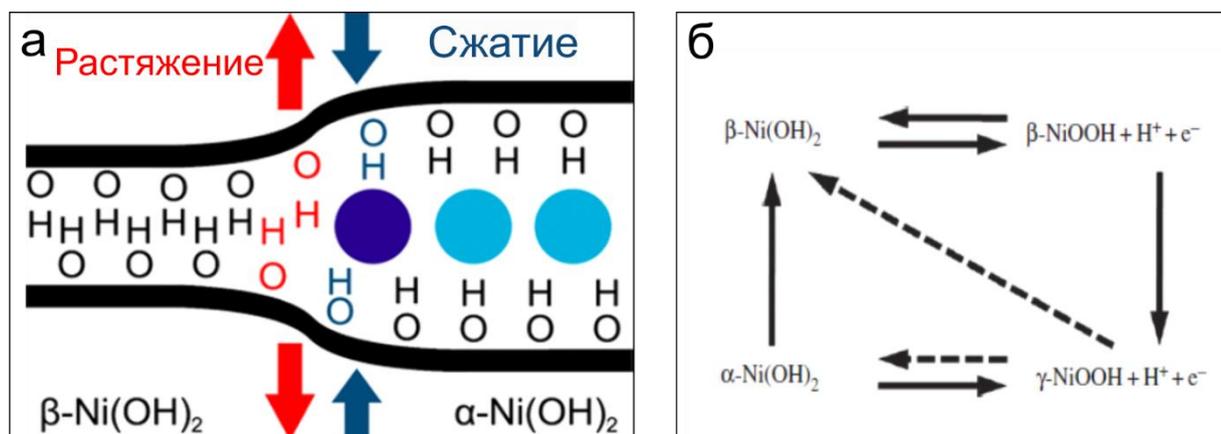
**Рис. 1.3** ЦВА, зарегистрированные для поликристаллического Ni электрода при различных скоростях развертки потенциала в растворе (а) 0.5 М КОН [66], (б) 1.0 М NaOH (после вычитания токов, соответствующих катодному выделению водорода) [75] и (в) 0.5 М NaOH [76].

В ряде работ авторы предположили, что в результате окисления никеля при  $E < 0.5 \text{ V}$  образуется не  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ , а NiO [73,81]. Однако анализ результатов экспериментов с

использованием *in situ* комбинационного рассеяния [70] или инфракрасной спектроскопии [82], а также рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [83] свидетельствуют о том, что количество NiO на поверхности никеля при  $E < 0.5$  В является незначительным (либо оксид полностью отсутствует). Кроме того, в ряде работ сделано предположение, что в области потенциалов наблюдаемого анодного пика наряду с окислением поверхности никеля также происходит окисление адсорбированного на поверхности и/или растворенного в металлическом никеле водорода [64,66,73,84–86]. Известно, что гидрид никеля образуется при высоких катодных перенапряжениях (см. ниже). Было установлено, что вклад окисления адсорбированного водорода в анодный пик возрастает в случае длительной катодной поляризации электрода, либо циклирования до высоких отрицательных потенциалов [85]. В то же время на ЦВА, зарегистрированных в узком интервале потенциалов, вклад процессов окисления адсорбированного водорода и/или гидридов никеля в заряд анодного пика является несущественным [71,73,87]. Однако вклад в анодный пик процесса окисления адсорбированных атомов водорода исключить нельзя. Как было показано Grden и соавт., использовавших метод электрохимического кварцевого микробаланса [73], окисление  $H_{ad}$ , вероятно, происходит непосредственно перед началом процесса образования поверхностного гидроксида никеля. Более детальное описание влияния катодной поляризации электрода на форму ЦВА приведено в работах [64,66] и указанных в них источниках.

В области высоких потенциалов с увеличением подаваемого напряжения происходит превращение  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> в  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, которое заключается в уменьшении степени гидратации, как схематично показано на Рис. 1.4а, а также увеличении толщины слоя оксида никеля [64,65,67,68,70,77,88,89]. При этом повышение потенциала электрода приводит к смещению катодного пика в сторону более отрицательных значений, что свидетельствует об образовании более устойчивых форм (гидр)оксидов никеля на поверхности электрода [66,75,90]. Более того, циклирование до потенциалов  $E > \sim 0.9$  В (при  $\nu = 100$  мВ с<sup>-1</sup>) приводит к исчезновению катодного пика вследствие необратимости процесса образования  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> (в отличие от  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>), что хорошо видно на Рис. 1.2 [64,91,92]. Следует отметить, что частичное восстановление  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> возможно при приложении высоких катодных перенапряжений. Впервые отличия между двумя псевдополиморфами Ni(OH)<sub>2</sub> ( $\alpha$  и  $\beta$ ) были описаны Vode и соавт. [93], которые также предложили схему, описывающую процессы окисления никеля в области высоких потенциалов (Рис. 1.4б). В соответствии с данной

схемой дальнейшее увеличение потенциала приводит к окислению гидроксида никеля с образованием оксигидроксида никеля [68,93–96]. Соответствующий этому процессу анодный пик наблюдается при потенциалах около 1.4 В (Рис. 1.2), тогда как восстановление оксигидроксида никеля ( $\text{NiOOH} \rightarrow \text{Ni(OH)}_2$ ) происходит в области потенциалов 1.2 – 1.4 В с появлением, как правило, двух катодных пиков, положение которых зависит от участвующих в процессе фаз  $\text{NiOOH}$  ( $\beta$  или  $\gamma$ ) и  $\text{Ni(OH)}_2$  ( $\alpha$  или  $\beta$ ) [96,97]. Наличие двух анодных пиков было также зафиксировано при низких скоростях развертки ( $\leq 10 \text{ мВ с}^{-1}$ ), тогда как изменение температуры или толщины оксидного слоя приводит к изменению положения анодного и катодного пиков в области высоких потенциалов [85,96,98]. При  $E > \sim 1.5 \text{ В}$  начинается процесс выделения кислорода, в то время как поверхность электрода, в соответствии с данными *in situ* измерений с использованием комбинационного рассеивания [88,99–102] или РФЭС [83,103], покрыта  $\text{NiOOH}$  и  $\text{NiO}$ .



**Рис. 1.4** (а) Схематическое изображение перехода между  $\alpha$  и  $\beta$ -фазами  $\text{Ni(OH)}_2$ . Синие круги обозначают молекулы воды, заключенные между слоями  $\text{NiOH}$  в  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  [104]; (б) Общая схема химических и электрохимических процессов, протекающих на поверхности никелевого электрода в области высоких потенциалов [65].

При приложении отрицательных напряжений, наряду с процессом восстановления образованных (гидр)оксидов никеля, происходит выделение водорода, а также абсорбция атомов водорода в структуру металлического никеля с последующим образованием гидридов никеля. В настоящее время по аналогии с гидридами палладия различают  $\alpha$  и  $\beta$  фазы гидридов никеля [64,105], образование которых приводит к увеличению параметра кристаллической решетки на  $\sim 1$  и  $\sim 6$  % соответственно по сравнению с металлическим  $\text{Ni}$  [106–108]. При этом считается (на основе расчётов с использованием термодинамических параметров), что образование  $\alpha\text{-NiH}$  и  $\beta\text{-NiH}$  начинается при потенциалах приблизительно -

0.075 – -0.095 В и -0.12 – -0.13 В соответственно [64]. Однако, как было показано в работах Hall и соавт. [64] и Soares и соавт. [109], образование гидридов никеля (как  $\alpha$ -, так и  $\beta$ -NiH) однозначно подтверждается только после гальваностатической обработки электродов при  $I < -0.3 \text{ A cm}^{-2}$ .

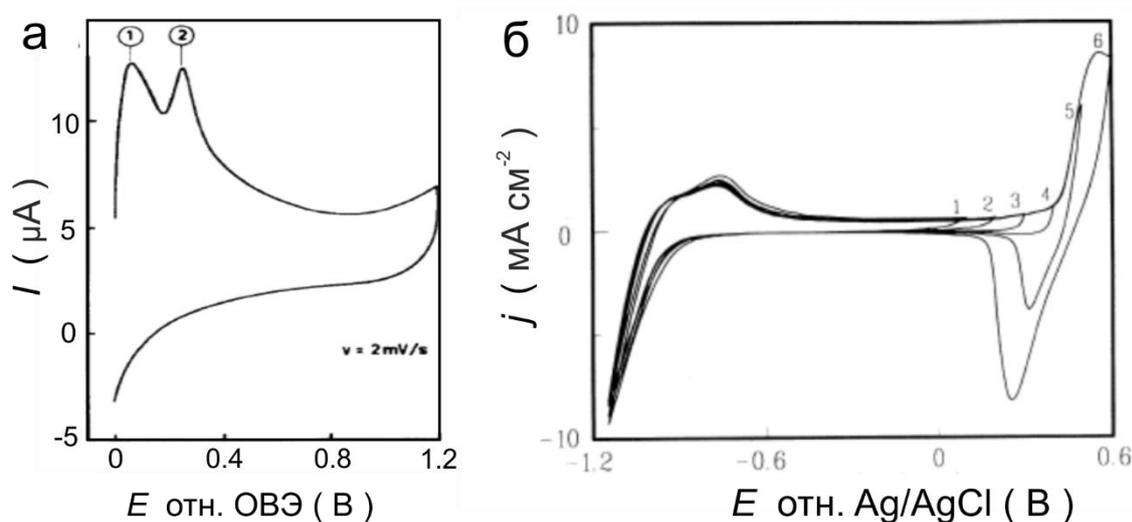
#### *Влияние окисления поверхности никеля на его электрохимическое поведение*

Как хорошо известно, окисление никеля при взаимодействии с кислородсодержащей атмосферой происходит даже при комнатной температуре. Согласно предложенной Holloway и Hudson модели «островкового роста» данный процесс протекает в три стадии: (i) хемосорбция кислорода, (ii) нуклеация и двумерный рост островков оксида никеля и (iii) медленный процесс увеличения толщины слоя оксида до достижения приблизительно 2 – 4 атомарных слоев NiO [110]. При этом окисление кислородом в присутствии воды (на воздухе или в водно-кислородной атмосфере) приводит к образованию трёхслойной структуры, в которой Ni(OH)<sub>2</sub> находится на внешней поверхности, а NiO располагается между металлом и гидроксидом [89,111–113]. После погружения окисленного электрода в раствор щелочи происходит рост толщины слоя гидроксида никеля, тогда как общая структура Ni/NiO/Ni(OH)<sub>2</sub> практически не изменяется [89,112].

Стоит отметить, что в отличие от химического окисления на воздухе, которое при комнатной температуре останавливается при толщине оксидного слоя приблизительно 1-2 нм, электрохимическое окисление путем анодной поляризации приводит к образованию существенно более толстого слоя оксида с большими кристаллическими доменами [85,89,111,112,114].

При анализе формы ЦВА, полученных после химического (вследствие контакта с кислородом воздуха или воздействия концентрированных растворов кислот) или электрохимического (например, после циклирования до потенциалов больше  $\sim 0.8 \text{ В}$ ) окисления поверхности Ni электродов, было обнаружено появление дополнительного анодного пика в области низких потенциалов  $E \approx 0.10 \text{ В}$  (Рис. 1.5) [62,78,81,84,85,91,92,115–117]. При этом амплитуда данного пика, а также его положение существенно зависят от величины анодного и катодного пределов ЦВА [85,92]. В литературе нет однозначного мнения о природе наблюдаемых на ЦВА окисленных никелевых электродов пиков в области потенциалов [0 – 0.15 В]. В разных работах они приписывались к протеканию различных процессов, а именно: (i) адсорбции гидроксид-ионов с образованием Ni–OH<sub>ad</sub> [115], (ii)

адсорбции кислорода [92], (iii) растворению никеля с образованием  $\text{HNiO}_2^-$  [75], (iv) окислению адсорбированного водорода [62,116–118], (v) окислению адсорбированного водорода и/или гидридов никеля [62,78,84,91,115]. Однако вклад каждого из этих процессов, вероятно, зависит от условий предобработки поверхности электрода и проведения измерений. В частности, использование сильно окисленного электрода и приложение к нему высоких катодных перенапряжений приводит к значительному вкладу процесса (v) [84,91]. В то же время адсорбция кислорода (ii) маловероятна в условиях проведения экспериментов в инертной атмосфере, также как и растворение и последующее переосаждение никеля в щелочной среде (iii), особенно при концентрации гидроксид-ионов  $\geq 0.1$  М, что было продемонстрировано в работах [71,73].



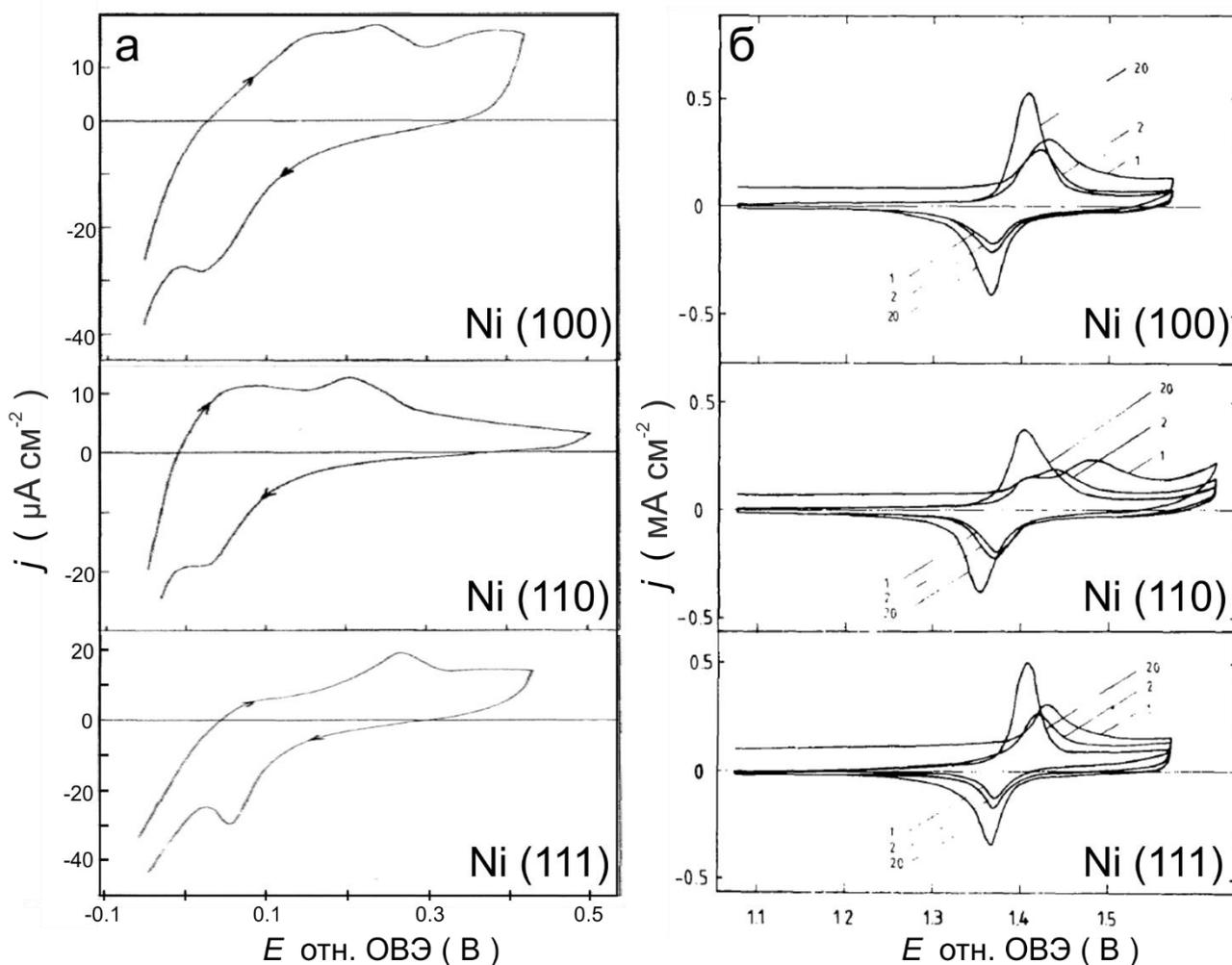
**Рис. 1.5** (а) ЦВА, полученные для поликристаллического Ni в 0.1 М KOH после регистрации 11 циклов в интервале потенциалов  $[-0.8 - 1.2 \text{ V}]$  при  $v = 2 \text{ мВ с}^{-1}$  [84]; (б) ЦВА, полученные для Ni/C электрода в 0.2 М NaOH при  $v = 20 \text{ мВ с}^{-1}$  и различных значениях анодного предела [116].

#### *Влияние структуры поверхности никеля на его электрохимическое поведение*

Влияние кристаллографической ориентации поверхности Ni на его электрохимическое поведение исследовалось как в кислой, так и в щелочной средах [61,62,77,115,119–121]. Было установлено, что форма ЦВА (при  $v \geq 50 \text{ мВ с}^{-1}$ ) практически совпадает для различных монокристаллов никеля с гранями (111), (110) или (100), однако положение максимума анодного пика, соответствующего образованию  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ , изменяется в порядке  $(110) < (100) < (111)$  [61,115,120]. Данный факт свидетельствует о структурно-чувствительном

характере адсорбции гидроксид-ионов на поверхности Ni. В то же время потенциал катодного пика практически не изменяется для трех монокристаллов Ni.

Следует отметить, что на ЦВА, зарегистрированных при низкой скорости развертки потенциала ( $\leq 5 \text{ мВ с}^{-1}$ ), наблюдался дополнительный анодный пик в интервале потенциалов 0.1 – 0.2 В (Рис. 1.6а) [115], причем положение этого пика существенно отличается в зависимости от типа грани Ni. В частности, на грани Ni (110) его максимум находится при потенциалах около 0.07 В, тогда как его амплитуда практически совпадает с таковой для основного пика образования  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ . Аналогичный пик на грани Ni (100) располагается при более анодных потенциалах (приблизительно 0.12 В), в то время как в случае грани Ni (111) его вклад гораздо менее выражен (Рис. 1.6а). Зависимость процессов окисления никеля в области высоких потенциалов от кристаллографической ориентации его поверхности была зафиксирована только на первых циклах ЦВА (Рис. 1.6б). Между тем продолжительное циклирование потенциала приводит к разупорядочиванию структуры, в результате чего форма ЦВА в области высоких потенциалов практически совпадает для всех трех типов граней Ni [61,120].



**Рис. 1.6** ЦВА, полученные для монокристаллов Ni (100), Ni (110), Ni (111) в деаэрированном растворе 0.1 М NaOH при  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  в (а) области низких потенциалов при  $\nu = 5\text{ мВ с}^{-1}$  [115] и (б) области высоких потенциалов при  $\nu = 50\text{ мВ с}^{-1}$  [120].

### 1.2.2. Определение электрохимически активной площади поверхности никеля

Измерение электрохимически активной площади поверхности ( $S_{\text{ЭХ}}$ ) является одним из ключевых этапов при определении удельной электрокаталитической активности и сравнении различных материалов между собой. Наибольшее распространение к настоящему времени приобрел метод определения величины  $S_{\text{ЭХ}}$ , описанный в работе Machado и Avaca [78]. Авторы предложили использовать заряд анодного пика, предположительно соответствующего образованию монослоя  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ , и коэффициент пересчета заряда в площадь, который составляет  $514\text{ }\mu\text{Кл см}^{-2}$ . Величина переводного коэффициента в данном случае была рассчитана на основании измерений, проведенных с использованием монокристаллов Ni [120], и не имеет строгой теоретической интерпретации в отличие от значений, используемых в случае благородных металлов [122]. При этом в некоторых

работах вместо анализа анодного пика используют заряд катодного пика восстановления  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> (после предварительного вычитания токов выделения водорода) [123,124]. Несмотря на широкое использование описанного подхода, полученные значения  $S_{ЭХ}$  должны рассматриваться в качестве приблизительных, поскольку он подразумевает ряд допущений. Во-первых, как было показано выше, помимо редокс превращения Ni/ $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> в области низких потенциалов также могут протекать другие процессы, тем самым давая неопределенный вклад в полученный интегрированием заряд. Для уменьшения влияния «сторонних» процессов пределы циклирования потенциала следует выбирать таким образом, чтобы, с одной стороны, обеспечить полное восстановление образованного в ходе анодного цикла  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, исключая при этом образование невосстанавливаемого  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, и, с другой стороны, свести к минимуму образование абсорбированного водорода и гидридов никеля, окисление которых вносит вклад в значение анодного заряда. Во-вторых, несмотря на предполагаемое «монослойное» покрытие поверхности Ni электрода образовавшимся  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> в реальности толщина слоя неизвестна, в том числе не исключено, что она может меняться в зависимости от структуры и состава поверхности электрода. Наконец, как было показано ранее, в зависимости от предобработки поверхности электрода форма ЦВА в области низких потенциалов может существенно изменяться, в связи с чем не совсем ясно, какой заряд следует использовать для вычисления  $S_{ЭХ}$ .

Помимо метода, предложенного Machado и Avaca, в ряде работ, особенно при исследовании биметаллических катализаторов, величина  $S_{ЭХ}$  рассчитывалась из значения ёмкости двойного электрического слоя ( $C_{dl}$ ), определенной с использованием спектроскопии электрохимического импеданса [124–128]. Однако, анализ литературных данных показывает, что величина  $C_{dl}$  существенно зависит от степени окисленности поверхности Ni электрода, в связи с чем используемые в разных работах переводные коэффициенты варьируются от 20 до 60  $\mu\text{F cm}^{-2}$  [62,124–126,129,130]. Для того чтобы избежать влияния оксидов никеля, в большинстве работ измерение величины  $C_{dl}$  проводилось в области потенциалов реакции выделения водорода. Однако в этом случае возрастает вероятность образования гидридов никеля, что также может влиять на измеряемые значения.

Измерение  $S_{ЭХ}$  может быть также проведено в области высоких потенциалов. В этом случае величина  $C_{dl}$  обычно определяется либо с использованием спектроскопии

электрохимического импеданса в предположении, что поверхность покрыта (гидр)оксидами никеля Ni(II)/Ni(III), либо на основании ЦВА, зарегистрированных в «двойнослойной области» потенциалов (разность между катодным и анодным пределами обычно составляла 0.1 В) при различных скоростях развертки потенциала [131,132]. В последнем случае строят зависимость тока от скорости развертки при постоянном потенциале, линейный наклон которой соответствует  $C_{dl}$ . Помимо использования величины  $C_{dl}$ , для определения  $S_{ЭХ}$  было также предложено использовать заряд, соответствующий образованию монослоя NiOOH. Данные измерения проводятся гальваностатически: для этого сначала подают анодный ток, при котором происходит образование NiOOH, после чего его отключают и регистрируют катодные транзисты [130,133]; затем строят зависимость общего заряда, определенного из полученных транзистов ( $Q_{cath}$ ), от величины перенапряжения при различных токах окисления ( $\eta_{an}$ ), которая при достаточно высоких значениях  $\eta_{an}$  выходит на плато, а предельное значение  $Q_{cath}$  соответствует образованию монослоя оксигидроксида. В качестве переводного коэффициента при этом используют теоретически рассчитанную величину 420  $\mu\text{Кл см}^{-2}$ . Однако предложенный метод также не лишен недостатков в силу возможного образования на разных электродах  $\beta$ - или  $\gamma$ -NiOOH, для которых параметры решёток несколько отличаются [65,94].

Еще один метод был предложен Hall и соавт. [134], которые использовали оксалаты для ограничения толщины слоя поверхностного Ni(OH)<sub>2</sub> одним монослоем. На ЦВА, зарегистрированных в присутствии оксалата, наблюдались ярко выраженные узкие пики, соответствующие редокс переходу Ni(II)/Ni(III). Учитывая возможный вклад процесса выделения кислорода в анодные токи, для проведения анализа авторы использовали катодный пик, заряд которого был постоянен в случае регистрации кривых при  $v \geq 150 \text{ мВ с}^{-1}$ . Затем на основании параметров кристаллической решетки для  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> (в случае  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> разница составляет менее 3%) был определен коэффициент перевода заряда в площадь равный 195  $\mu\text{Кл см}^{-2}$ , тогда как фактор шероховатости поверхности для механически полированного Ni электрода составил 1.78.

Следует отметить, что все методы определения  $S_{ЭХ}$ , для которых необходимо циклирование до высоких анодных потенциалов ( $> 0.5 \text{ В}$ ), приводят к образованию невосстанавливаемых (гидр)оксидов никеля на поверхности электрода и в ряде случаев к изменению фактора шероховатости поверхности [64,65,67,68,70,77,88,89]. Поэтому

определение  $S_{ЭХ}$  в области высоких потенциалов разумно проводить лишь в случае исследования процессов, протекающих при высоких потенциалах, например, при исследовании анодных процессов выделения/восстановления кислорода.

### 1.3. Электрокаталитические свойства катализаторов на основе никеля в ВЭР

#### Анализ значений энергий адсорбции активных интермедиатов ВЭР

В соответствии с принципом Сабатье, одним из ключевых параметров, определяющих активность катализатора, является энергия адсорбции участвующих в процессе соединений (реагенты, интермедиаты, продукты), которая зависит от природы катализатора [2,19,20]. При этом считается (и в большинстве случаев наблюдается экспериментально), что прочность адсорбции уменьшается при переходе от менее к более плотно упакованным граням, что в случае гранецентрированной кубической решетки никеля соответствует порядку  $Ni(110) > Ni(100) > Ni(111)$  (соответствующие координационные числа составляют 7, 8 и 9). В данном разделе приведен анализ энергий адсорбции основных соединений, участвующих в ВЭР в щелочной среде и рассчитанных с использованием метода DFT, на поверхности никеля, а именно: молекулярного и атомарного водорода ( $H_2$ ,  $H_{ad}$ ), молекул воды ( $H_2O_{ad}$ ), гидроксида ( $OH_{ad}$ ), а также, учитывая склонность никеля к окислению, атомарного кислорода ( $O_{ad}$ ). Адсорбированные соединения могут различным образом связываться с кластером металла, при этом выделяют одно-, двух-, и трехкоординированную адсорбцию, тогда как соответствующие положения на поверхности металла принято обозначать *on top*, *bridge* и *hollow*.

Было установлено, что на кристаллографических гранях Ni с низкими индексами Миллера молекулы водорода адсорбируются в положение *on top* на поверхности никеля [135–138] с последующей диссоциацией. Наименьшая энергия активации для диссоциации водорода получена для грани Ni(110) [139–142]. Адсорбированные молекулы  $H_2O_{ad}$  занимают аналогичное положение, связываясь с поверхностью через атом кислорода, в то время как частицы  $H_{ad}$ ,  $OH_{ad}$  и  $O_{ad}$  обычно занимают положение *hollow* [135,136,143,144]. Расчёты DFT показывают, что энергия адсорбции молекул  $H_2O_{ad}$  и частиц  $OH_{ad}$  на различных гранях никеля уменьшается в порядке  $Ni(110) > Ni(100) > Ni(111)$  [135,144–147], тогда как для энергий адсорбции атомов  $H_{ad}$  и  $O_{ad}$  наблюдается следующая последовательность:  $Ni(100) > Ni(111) > Ni(110)$  [135,141,144,146–148]. Следует, однако,

отметить, что энергия адсорбции атомов  $H_{ad}$  на гранях Ni (111) и Ni (100) отличается несущественно и в некоторых работах, напротив, более высокие значения были получены для Ni (111) по сравнению с Ni (100) [141,149]. Также было установлено, что энергия адсорбции  $H_{ad}$  на гранях с высокими индексами Миллера (210) и (531) лишь незначительно выше по сравнению с гранями Ni с низкими индексами Миллера [141]. Кроме того, адсорбированные атомы  $H_{ad}$  могут с легкостью мигрировать по поверхности, тогда как диффузия в подповерхностный слой (необходимая для образования гидридов), по-видимому, происходит только после полного заполнения поверхности [136].

Наряду с адсорбцией атомов  $H_{ad}$ , адсорбция молекул  $H_2O_{ad}$ , которые участвуют в стадиях Гейровского и Фольмера (ур. 1.7, 1.8), также оказывает существенное влияние на кинетику ВЭР. Из расчётов DFT следует, что энергия адсорбции молекул  $H_2O_{ad}$  существенно меньше по сравнению с остальными интермедиатами процесса [135,143,144,150]. В частности, Mohsenzadeh и соавт. для адсорбированных на грани Ni (110)  $O_{ad}$ ,  $OH_{ad}$ ,  $H_{ad}$  и  $H_2O_{ad}$  получили значения -4.98, -3.44, -2.51 и -0.39 эВ соответственно [144]. Кроме того, было установлено, что энергетический барьер для стадии диссоциации воды является существенным в случае грани Ni (111) [151,152], но уменьшается на менее плотно упакованных гранях Ni (100) и Ni (110), а также на ступенчатых поверхностях вследствие увеличения энергии адсорбции молекул  $H_2O_{ad}$  [144,150,153]. Это может способствовать ускорению стадии Гейровского и соответственно приводить к повышению активности в реакции выделения водорода. Следует отметить, что присутствие на поверхности Ni прочно адсорбированных соединений оказывает существенное влияние на энергию и характер адсорбции молекул воды. Так, было обнаружено, что наличие атомов  $H_{ad}$  приводит к образованию островков воды, окруженных цепью -Ni-H- даже при низких степенях покрытия поверхности [151,154]. Напротив, присутствие адсорбированных атомов кислорода приводит к увеличению энергии связи Ni-OH<sub>2</sub> вследствие образования водородных связей между адсорбированной молекулой воды и расположенным по соседству атомом кислорода [135,150,155]. Кроме того, при этом уменьшается энергетический барьер, который необходимо преодолеть для диссоциации молекул воды, в результате чего образуются две частицы  $OH_{ad}$ , что было подтверждено в исследованиях, проведенных на монокристалле Ni (111) с использованием методов РФЭС и термопрограммируемой десорбции [156].

Расчеты DFT также показали, что присутствие адсорбированных атомов кислорода приводит к уменьшению энергий связей Ni-H<sub>ad</sub> и Ni-OH<sub>ad</sub> [142,155,157–159]. При этом было установлено, что адсорбция атомов H<sub>ad</sub> происходит только на значительном расстоянии от адсорбированных атомов O<sub>ad</sub> [157]. Отталкивающее взаимодействие, хотя и в гораздо меньшей степени, также наблюдалось при адсорбции OH<sub>ad</sub> вблизи атомов O<sub>ad</sub> [159].

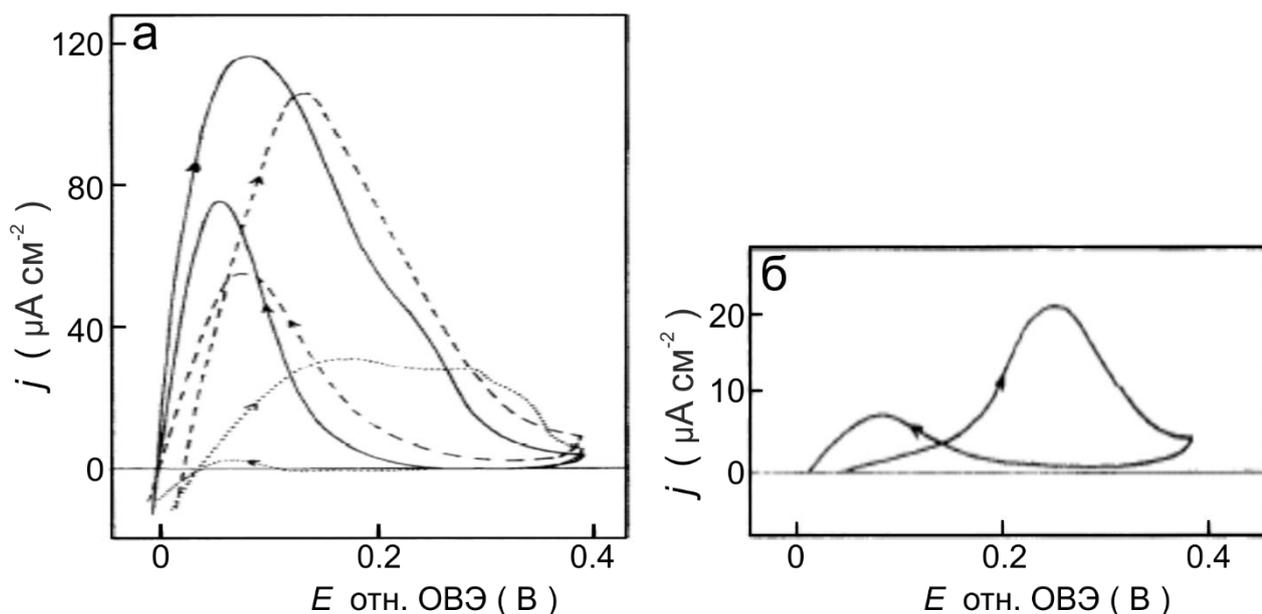
### **Активность монометаллических никелевых катализаторов в ВЭР**

Как уже отмечалось ранее, исследования катализаторов на основе никеля в ВЭР преимущественно проводились в области потенциалов реакции выделения водорода вследствие использования процесса щелочного электролиза воды на промышленном уровне, в то время как изучению анодного процесса окисления водорода до недавнего времени уделялось гораздо меньше внимания. При этом большинство ранних работ было посвящено исследованию электродов на основе никеля Ренея, тогда как в течение последних десятилетий интерес сместился в сторону биметаллических катализаторов на основе никеля [28,160–165]. Однако даже при отсутствии влияния второго металла опубликованные в литературе данные по удельной электрокаталитической активности никеля в реакции выделения водорода могут отличаться в пределах двух порядков (Таблица 1.1) [62,63,126,166–168]. Как указывалось во введении, такое расхождение может быть обусловлено использованием различных способов подготовки никелевых электродов перед проведением электрокаталитических измерений. В данном разделе приводится краткий анализ работ, позволяющий проследить влияние структуры и состава поверхности Ni электродов на их активность в ВЭР.

#### *Влияние структуры никеля на его активность в ВЭР*

Влияние кристаллографической ориентации поверхности Ni на его активность в ВЭР изучалось всего в нескольких работах [62,115,121]. Weininger и соавт. и Zoltowski и соавт. [62,121], не обнаружили заметного влияния кристаллографии поверхности, возможно, в связи с недостаточным качеством использованных монокристаллов, либо из-за выбранной методикой проведения экспериментов, в ходе которой происходило разупорядочивание первоначальной структуры (см. Раздел 1.2.1, Рис. 1.6). Напротив, Floner и соавт. при исследовании монокристаллов Ni, а также поликристаллического (ПК) электрода наблюдали существенное отличие в формах ЦВА, зарегистрированных в атмосфере водорода в области низких потенциалов [115]. Было установлено, что

электрокаталитическая активность Ni (в терминах тока обмена) в реакции окисления водорода уменьшается в ряду Ni (110) > Ni (100) > Ni (111) >> Ni<sub>ПК</sub> (Рис. 1.7). Для объяснения наблюдаемых отличий авторами была предложена гипотеза, согласно которой значение потенциала, при котором начинается процесс окисления никеля, определяется прочностью адсорбции молекул воды, препятствующих адсорбции атомов H<sub>ад</sub>, на той или иной поверхности. Однако, как следует из анализа теоретических работ (см. Раздел 1.3.1), прочность адсорбции молекул H<sub>2</sub>O<sub>ад</sub>, существенно меньше по сравнению с прочностью адсорбции H<sub>ад</sub> и OH<sub>ад</sub> [135,143,144,150]. Поэтому представляется маловероятным, что молекулы воды могут блокировать активные центры Ni на поверхности электрода. В то же время анализ расчётов DFT позволяет предположить, что активность монокристаллов Ni определяется главным образом прочностью связи Ni-H<sub>ад</sub>, которая уменьшается в ряду Ni (111) > Ni (100) > Ni (110) [115,135,141,144,149], что коррелирует с наблюдаемой Floner и соавт. зависимостью активности Ni в ВЭР от кристаллографической ориентации поверхности. Присутствие адсорбированных атомов водорода при  $E < \sim 0.15$  В на поверхности никеля согласуется с наблюдаемыми при этих потенциалах токах реакции гидрирования п-нитроанилина [116]. Как было показано авторами в контрольном эксперименте с использованием платины, протекание данного процесса происходит в области потенциалов предпотенциальной адсорбции водорода [116]. Кроме того, Hu и Wen также показали, что полное окисление поверхности Ni электрода при  $T = 400$  °С приводит к подавлению реакции гидрирования п-нитроанилина вследствие отсутствия адсорбированного водорода на поверхности [116]. Следует также отметить, что реакции анодного окисления Ni и окисления водорода перекрываются в довольно широком интервале потенциалов, что хорошо видно из сравнения Рис. 1.6а и 1.7 [115,169]. Это приводит к резкому уменьшению токов окисления водорода и полному подавлению данного процесса вследствие блокирования поверхности гидроксидом никеля при  $E > \sim 0.3$  В (Рис. 1.7), тогда как с началом его восстановления (катодный ход кривой) токи реакции окисления водорода снова возрастают [115].



**Рис. 1.7** ЦВА, зарегистрированные с использованием (а) монокристаллов Ni (Ni (110) – сплошная кривая, Ni (100) – пунктирная кривая, Ni (111) – точечная кривая) и (б) поликристаллического Ni в насыщенном водородом растворе 0.1 М NaOH при  $\nu = 1 \text{ мВ с}^{-1}$  и  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  [115].

Обсуждение влияния структуры Ni на его активность в ВЭР может быть продолжено на основе анализа работ, в которых исследовалась активность в ВЭР таких никелевых материалов, как пористые плёнки [170–172], нанопроволоки [173,174], дендриты [168,175], нанопластины [176] и наношипы [177]. Было установлено, что удельная активность таких материалов, нормированная на геометрическую площадь поверхности, существенно возрастает по сравнению с поликристаллическим электродом. Однако наблюдаемые изменения в первую очередь обусловлены увеличением количества активных центров на поверхности электрода (увеличение фактора шероховатости), тогда как удельная активность, отнесенная к  $S_{\text{ЭХ}}$ , практически совпадала, например, для слоя Ni наношипов, электроосажденного Ni и Ni пластины [177] или Ni частиц, электроосажденной Ni плёнки и коммерческой Ni фольги [168]. Тем не менее некоторое повышение активности, нормированной на  $S_{\text{ЭХ}}$ , в реакции выделения водорода было обнаружено для дендритов по сравнению с наночастицами Ni [168]. Ahn и соавт. объяснили наблюдаемые отличия преобладанием на поверхности дендритов граней Ni (111), вследствие чего энергия d-зоны уменьшается на 0.14 эВ по сравнению с Ni частицами, что приводит к уменьшению энергии связи Ni-H<sub>ад</sub> [168].

Недавно Zhuang и соавт. показали, что активность нанесенных на углеродные нанотрубки частиц Ni в реакции окисления водорода может быть увеличена при

допировании носителя азотом (с 9.2 до 28  $\mu\text{A cm}^{-2}$  для Ni/CNT и Ni/N-CNT, соответственно) [123]. На основании проведенных расчетов DFT авторы заключили, что повышение активности никеля связано с уменьшением энергии связи Ni-H<sub>ad</sub> вблизи атомов азота.

#### *Влияние окисления поверхности никеля на его активность в ВЭР*

Несмотря на то, что систематического исследования влияния окисления поверхности никелевого электрода на его активность в ВЭР не проводилось, в некоторых работах авторы наблюдали уменьшение Тафелевского наклона и перенапряжения в реакции выделения водорода после электрохимического окисления (путем циклирования до  $E > 1.0$  В) поверхности Ni диска [62,84,126,169,170,178,179]. В частности, Lasia и соавт. отмечали увеличение плотности тока обмена Ni в реакции выделения водорода с 1.4 до 29  $\mu\text{A cm}^{-2}_{\text{геом}}$  после циклирования электрода в интервале потенциалов [-0.35 – 1.6 В] при  $\nu = 50$  мВ с<sup>-1</sup> [126]. При этом отмечалось, что фактор шероховатости поверхности не изменялся в ходе такой предобработки [62]. Однако использование продолжительной анодной поляризации, напротив, приводит к существенному уменьшению активности Ni в реакции выделения водорода, что, вероятно, связано с образованием  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ , который пассивирует поверхность и уменьшает степень ее покрытия атомами водорода [166]. Считается, что NiO и Ni(OH)<sub>2</sub> не проявляют активности в ВЭР вследствие слишком низкой энергии адсорбции атомов водорода на их поверхности [180]. Поэтому увеличение активности по сравнению с металлической поверхностью электрода может наблюдаться только в случае одновременного присутствия на поверхности как металлического Ni (необходимого для адсорбции водорода), так и (гидр)оксидов Ni [181].

Как было показано Danilovic и соавт., активность Ni в реакции выделения водорода может быть увеличена в 4 раза при модифицировании его поверхности осажденным Ni(OH)<sub>2</sub> [182]. Авторы предположили, что Ni(OH)<sub>2</sub> способствует ускорению стадии диссоциации воды вследствие ослабления связи Н-ОН в адсорбированной молекуле воды, тогда как адсорбция водорода идет на расположенных по соседству центрах металлического Ni [182]. Аналогичный подход, но с использованием NiO вместо Ni(OH)<sub>2</sub>, позволил Gong и соавт. получить образец NiO/Ni-CNT, активность которого в реакции выделения водорода превосходила значения, полученные для образцов Ni/CNT и, особенно, NiO/CNT [183–185]. Синергетический эффект был также предложен для объяснения высокой активности композитов Ni/NiO/CoSe<sub>2</sub> [186], Ni/NiO нанопластин [187] и монокристаллических Ni

нанопластин, подвергнутых окислению [176]. Кроме того, расчёты DFT, выполненные Kuang и соавт., показали, что энергетический барьер для стадии десорбции водорода на поверхности Ni/NiO (111) ниже по сравнению с таковым для чистого Ni (111) (3.228 и 3.763 эВ соответственно) [176].

### **Активность биметаллических катализаторов на основе никеля в ВЭР**

На сегодняшний день опубликовано несколько обзоров, посвященных исследованию различных биметаллических NiM соединений, а также соединений Ni с различными неметаллами (селениды, фосфиды, карбиды, нитриды, сульфиды) в реакции выделения водорода [14,48,131,160,185,188–191]. Учитывая тот факт, что описание всех исследованных систем является очень громоздким, в текущем разделе основной акцент сделан на оценке фактора увеличения активности после добавления второго металла к Ni катализатору, а также установлении возможных причин наблюдаемых изменений. Абсолютное большинство работ в данном разделе относится к исследованию реакции выделения водорода, также рассмотрены некоторые более поздние работы, посвященные использованию катализаторов на основе никеля в реакции окисления водорода.

Никель Ренея, который может быть получен путем выщелачивания, при повышенных температурах, Al (или Zn) из сплава предшественника Ni-Al(Zn), обладающий высокими значениями пористости и площади поверхности, может рассматриваться в качестве первого примера использования биметаллических катализаторов на основе никеля, поскольку второй металл не удаляется полностью и может тем самым оказывать влияние на свойства катализатора [129,192–194]. Возможно, в связи с этим, активность никеля Ренея в реакции выделения водорода обычно превосходит значения, полученные для чистого никеля [48,129,192,194,195]. Позднее, в особенности в последние 20 лет, было исследовано множество других би- и полиметаллических катализаторов на основе Ni, среди которых NiAg [196], NiBi [197], NiCo [128,198–200], NiCu [201–203], NiFe [127,204,205], NiMo [205–220], NiMn [132,221,222], NiRu [223], NiSn [224], NiTi [225–227], NiV [228,229], NiCr [164,184,230] и NiW [127,212,220,228,231,232]. Кроме того, были изучены различные материалы, полученные путем допирования никеля Ренея различными переходными металлами [161,162,192,195,233–235]. При этом абсолютное большинство биметаллических катализаторов готовилось с использованием метода электроосаждения в виде толстослойных осадков. Встречаются немногочисленные работы, в которых

электрокатализаторы были приготовлены такими методами, как пиролиз [206], высокоэнергетическое легирование [208], сплавление при высокой температуре [210,211], пропитка по влагоёмкости [164] и некоторыми другими.

Следует отметить, что прямое сравнение различных NiM электрокатализаторов в ВЭР является практически невозможным ввиду отсутствия в большинстве работ информации относительно истинной поверхности никеля  $S_{ЭХ}$ , необходимой для расчета удельной каталитической активности. Сопоставление значений активностей, нормированных на геометрическую площадь поверхности, в случае пористых образцов некорректно, поскольку увеличение кажущейся активности может быть связано с увеличением реальной площади поверхности металла [14,129,198,205,219,224,225]. Использование разными авторами различных методов оценки  $S_{ЭХ}$  еще больше затрудняет сравнение полученных в разных лабораториях результатов. Исходя из этого более корректным представляется сопоставление нескольких NiM электрокатализаторов, исследованных в рамках одной работы (соответственно, с использованием одинаковых методик). В частности, Raj и соавт. [165] установили, что активность в реакции выделения водорода уменьшается в ряду Ni-Mo > Ni-Zn > Ni-Co > Ni-W > Ni-Fe > Ni-Cr > никелированная сталь, что согласуется с наблюдениями Navarro-Flores и соавт. [127], которые сравнивали NiMo, NiW, NiFe и чистый Ni. В то же время Bates и соавт. обнаружили, что активность NiCr/C превосходит значения, полученные для NiMo/C и NiFe/C [164]. Это противоречие, вероятно, обусловлено игнорированием возможной разницы в величине реальной площади поверхности Ni при сравнении различных систем. Тем не менее анализ ряда работ, в которых исследование биметаллических NiM катализаторов проводилось в том числе с оценкой истинной площади поверхности, позволило выявить системы, для которых вывод о повышении удельной электрокаталитической активности никеля в реакции выделения водорода является наиболее надежным. Данные системы могут быть разделены на две категории в зависимости от величины наблюдаемого эффекта при добавлении второго металла: (i) активность увеличивается менее, чем в три раза для NiCo [128], NiCu [201–203], NiFe [205], NiTi [227], NiAg [196]; (ii) активность увеличивается до двух порядков для NiMo [211,212,214,216,217,220], NiMn [132,221,222], NiW [220,231] и NiCr [164,184]. Существенное уменьшение перенапряжения в реакции выделения водорода было также зафиксировано после добавления ионов  $MoO_4^{2-}$  в щелочной электролит и было отнесено к адсорбции молибдена на поверхности электрода с образованием Ni-Co-Mo [236] или Ni-Mo

[237,238]. Тройные сплавы на основе NiMo, а именно: NiMoCo [28] и NiMoZn [239], также показали высокую активность в ВЭР.

Для объяснения синергетического эффекта увеличения активности в ВЭР на поверхности биметаллических NiM электрокатализаторов чаще всего привлекают принцип Сабатье и основанную на нем «вулканоподобную» зависимость плотности тока обмена ВЭР от величины свободной энергии адсорбции водорода  $\Delta_{ad}G_H$  на поверхности катализатора (см. Раздел 1.1.2). Несмотря на ряд ограничений, она позволяет предсказать повышение активности, в частности, при сплавлении Ni, который слишком прочно связывает водород, с металлами, на которых энергия адсорбции водорода ниже оптимальной (например, Ag или Cu). В случае же переходных металлов, таких как Mn, Mo, Ti, Cr, W, использование «вулканоподобной» зависимости затруднено вследствие образования оксидов металлов в условиях проведения измерений (что исключает возможность использования величин  $\Delta_{ad}G_H$ , определенных для чистых металлов). Для объяснения наблюдаемого повышения удельной активности для этих систем некоторые авторы предложили использовать электронную теорию Брюэра-Энгеля [29,240], согласно которой электроны металла с более заполненной d-орбиталью становятся доступны металлам с менее заполненной или пустой d-орбиталью, тогда как наибольшая активность наблюдается в системах с практически заполненной d-оболочкой [31,212]. В частности, было показано, что добавление Mo или W позволяет уменьшить количество вакансий в d-оболочке никеля [212], которое становится близким к нулю при добавлении ~11 и ~8 ат.% Mo и W соответственно, что хорошо согласуется с наблюдаемым максимумом активности в реакции выделения водорода для оптимального состава NiMo и NiW катализаторов [210,212,228]. Модификация электронной структуры никеля вторым металлом предположительно приводит к уменьшению величины  $\Delta_{ad}G_H$  на никеле и, как следствие, увеличению его активности в ВЭР [28,213]. Кроме того, считается, что присутствие на поверхности электрода оксидов переходных металлов (Mn, Cr, Mo, Ti) способствует координации молекул воды и, как следствие, ускорению стадии Фольмера, которая в ряде случаев является скоростью-определяющей для ВЭР [132,211,221,227].

#### **1.3.4. Стабильность катализаторов на основе никеля в ВЭР**

Вследствие изучения катализаторов на основе никеля преимущественно в области катодного процесса выделения водорода, вопрос об их стабильности в настоящее время

также может обсуждаться только применительно к данной реакции. Было установлено, что при длительном использовании никелевых катализаторов в процессе щелочного электролиза воды происходит увеличение катодного перенапряжения, которое необходимо подавать на электрод для достижения заданной плотности тока [175,241]. Принимая во внимание работы, в которых наблюдали увеличение активности Ni в реакции выделения водорода в присутствии на поверхности электрода небольшого количества оксида, можно предположить, что в первый момент времени рост катодного перенапряжения обусловлен восстановлением поверхностных (гидр)оксидов [50,170,179,185]. Кроме того, помимо восстановления оксида, возможно также разделение фаз NiO и Ni, вероятно, вследствие высокого сопротивления в толстом слое оксида [185], что приводит к уменьшению активной площади поверхности. При этом, считается, что дальнейшее падение активности в реакции выделения водорода происходит вследствие образования гидридов Ni [78,109,242–245], о чем свидетельствуют данные рентгенофазового анализа [64,109]. Следует отметить, что Copway с соавт., напротив, предполагали, что образование гидридов никеля оказывает положительный эффект, защищая поверхность Ni электродов от процессов окисления [246]. Тем не менее такое заключение справедливо, вероятно, только по отношению к метастабильному  $\alpha$ -NiH<sub>x</sub>, в то время как образование  $\beta$ -NiH<sub>x</sub> имеет отрицательный эффект [243,247]. Soares и соавт. также выдвинули гипотезу, согласно которой уменьшение активности Ni при образовании гидридов Ni происходит вследствие изменения плотности состояний на уровне Ферми [109].

Было установлено, что добавление второго металла в состав катализатора, наряду с увеличением активности Ni в реакции выделения водорода, также зачастую способствует повышению его стабильности при длительном функционировании электролизера (Cu-[248], Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-[132], Mo-[206,228], допированный никель Ренея - [233,234]), а также во время его остановок [228,249]. При этом, считается, что введение второго металла препятствует образованию  $\beta$ -NiH<sub>x</sub> [204], а также глубокому окислению никеля [230,249]. В последние годы, после обнаружения положительного синергетического эффекта в системе Ni-NiO в реакции выделения водорода и с учетом нестабильности оксида никеля при катодном электролизе воды, было высказано предположение, согласно которому оксиды переходных металлов выполняют роль стабилизаторов системы Ni-NiO [164,184,185]. В частности, повышение стабильности электрокатализатора в реакции выделения водорода было продемонстрировано Gong и соавт. после добавления Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> к композитам Ni/NiO [184,185].

### 1.3.5. Механизм ВЭР на поверхности никелевых катализаторов

Изучение механизма ВЭР является важным этапом исследования кинетики данных процессов на различных электрокатализаторах. Помимо фундаментального значения, выяснение механизма реакции и определение скорость-определяющей стадии позволяет предложить возможные пути повышения активности катализатора. Исследование механизма реакции выделения водорода на Ni электродах ведется с начала XX века, однако в литературе до сих пор нет единого мнения относительно вклада отдельных стадий процесса (механизм Тафеля-Фольмера или Гейровского-Фольмера), а также относительно скорость-определяющей стадии. Как и в случае активности Ni в ВЭР, данные разногласия во многом обусловлены различиями в методах проведения измерений, а также использованных методов предобработки поверхности электрода.

Первые работы по исследованию скорости ВЭР на поверхности Ni электрода, вероятно, были проведены Фрумкиным и соавт. [50,51], а также Вокрис и Potter [63]. Следует отметить, что уже тогда предполагалось, что присутствие поверхностных (гидр)оксидов может оказывать существенное влияние на кинетику ВЭР. Поэтому эксперименты проводились таким образом, чтобы минимизировать их образование. В частности, перед проведением измерений Фрумкин с соавт. прокаливали Ni электрод при 400 – 420 °С в атмосфере H<sub>2</sub> в специально сконструированной электрохимической ячейке непосредственно перед заполнением её раствором щелочи [50], тогда как Вокрис и соавт. использовали Ni электроды, которые были прокалены в атмосфере H<sub>2</sub> и запаяны в хрупкие стеклянные шары [63,250]. Впоследствии кинетика реакции выделения водорода на никеле изучалась многими другими исследователями [17,62,78,126,166,241,244,251–257]. Существенно меньшее количество работ посвящены изучению кинетики реакции окисления водорода [50,115,258].

На основании использованных методов предобработки поверхности Ni электродов перед исследованием кинетики ВЭР, опубликованные к настоящему времени работы могут быть разделены на две группы. К первой группе относятся работы, в которых поверхность Ni электродов подвергалась катодной поляризации для удаления возможных следов (гидр)оксидов никеля. В результате такой предобработка, как было показано Conway и соавт. [246,256,259], а также Machado и Avaca [78], происходит образование гидридов Ni, вследствие чего состав катализатора может быть обозначен как Ni/NiH<sub>x</sub> (Таблица 1.1). Следует также отметить, что скорость образования гидридов увеличивается, если перед

приложением катодных напряжений электрод был предварительно подвергнут анодной поляризации [84,91]. Ко второй группе относятся работы, в которых поверхность Ni электродов подвергалась либо продолжительному циклированию между высокими анодными и катодными пределами, либо очищалась путем воздействия растворов кислот [166,251–253]. В результате такой предобработки можно ожидать образование на поверхности Ni электрода различных стабильных форм (гидр)оксидов Ni, которые существуют в том числе при отрицательных потенциалах (по крайней мере в течение непродолжительных исследований), тогда как состав катализатора может быть выражен как Ni/NiO<sub>x</sub> (Таблица 1.1).

Тщательный анализ опубликованных работ, проведенный автором с учетом достигнутого к настоящему времени уровня понимания электрохимических свойств никеля в щелочной среде (см. Раздел 1.2), позволяет предположить, что реакция выделения водорода на металлической поверхности Ni преимущественно протекает в соответствии с механизмом Гейровского-Фольмера, даже в случае вероятного присутствия гидридов Ni (Ni/NiH<sub>x</sub>, Таблица 1.1) [50,78,126,255–257]. Напротив, для систем, в которых в соответствии с процедурой предобработки поверхности или с использованием высоких анодных потенциалов ( $E > 1.0$  В) во время исследования кинетики ВЭР ожидается присутствие поверхностных (гидр)оксидов Ni, механизм реакции выделения водорода соответствовал Тафелью-Фольмеру (Ni/NiO<sub>x</sub>, Таблица 1.1) [166,251–253,260]. Кроме того, Krstajic и соавт. показали, что механизм реакции выделения водорода может изменяться в зависимости от величины катодного перенапряжения с Тафеля-Фольмера при  $-0.2 < \eta < 0$  В на Гейровского-Фольмера при  $\eta < -0.2$  В [257,261]. Изменение Тафельевского наклона при различных перенапряжениях было также зафиксировано в работах Kibria и соавт. [254] и Conway и соавт. [246,256], что, вероятно, отражает изменения в составе поверхности Ni электрода при различных катодных перенапряжениях водорода.

**Таблица 1.1** Кинетические параметры и механизм реакции выделения водорода (\* обозначена скорость-определяющая стадия) в зависимости от предобработки поверхности никелевых электродов

Процедура предобработки никелевого электрода	Предполагаемый состав	T, К	Электролит	Табелевский наклон, мВ	$j_0$ , $\mu\text{A cm}^{-2}_{\text{геом}}$	$j_0$ , $\mu\text{A cm}^{-2}_{\text{Ni}}$	Предложенный механизм ВЭР	Источник
Ni стержень нагревался в атмосфере H <sub>2</sub> при 400-420 °С и охлаждался до комнатной температуры внутри электрохимической ячейки перед помещением в жидкий электролит. После этого он подвергался катодной поляризации до стабилизации потенциала.	Металлический Ni с возможным присутствием NiH <sub>x</sub>	293	0.001 - 8.8 M NaOH	108-115	-	-	Гейровский – Фольмер*	[50]
Ni проволока была прокалена в атмосфере H <sub>2</sub> и запаяна в хрупкие стеклянные шары, которые разбивались после погружения в электролит непосредственно перед измерениями.	Металлический Ni с возможным присутствием NiH <sub>x</sub>	293	0.10 M NaOH	101	0.4	-	Табель – Фольмер*	[63]
Перед измерениями верхняя часть Ni стержня срезалась механически с использованием ножа	Металлический Ni с возможным присутствием NiO <sub>x</sub>	300	2 M NaOH	88	10	-	Табель – Фольмер*	[251]
Ni стержень помещался в смесь конц. хромовой и серной кислот, после чего промывался в кипящей воде и подвергался катодной поляризации в течение 5 мин. при $j = 2 \text{ mA cm}^{-2}$ (а); электрод дополнительно окислялся путем циклирования до $E > 1.0 \text{ V}$ (б).	Ni/NiO <sub>x</sub>	303	0.1 M NaOH	125 (а); 90 (б)	25 (а); 10 (б)	-	Табель – Фольмер*	[166]
Ni проволока была прокалена в атмосфере H <sub>2</sub> и запаяна в хрупкие стеклянные шары, которые разбивались после погружения в электролит непосредственно перед измерениями.	Металлический Ni с возможным присутствием NiH <sub>x</sub>	298	0.2 M NaOH	120	10	-	Гейровский* – Фольмер	[256]
Полированная Ni пластина подвергалась импульсной поляризации (5 циклов), с приложением анодного тока, необходимого для достижения $E = 1.6 \text{ V}$ в течение 3 с, после чего подавался катодный ток до достижения $E = -0.36 \text{ V}$ .	Ni/NiH <sub>x</sub>	296	1.3 M KOH	105-125	17±4	-	Гейровский–Фольмер	[17]
Ni стержень циклировался несколько раз между потенциалами выделения водорода и кислорода.	Ni/NiO <sub>x</sub>	303	1 M KOH	146±19	102±78	-	Табель – Фольмер	[252,253]
Полированная Ni проволока подвергалась катодной поляризации при $E \approx -0.53 \text{ V}$ в течение 1 ч.	Ni/NiH <sub>x</sub>	303	30 об.% KOH	115	35.5	-	Гейровский–Фольмер	[244]
(а) катодная поляризация полированного Ni диска при $j = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ в течение 30 мин. (б) регистрация 10 циклов в интервале потенциалов [-0.35 – 1.6 V] при $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .	Ni/NiH <sub>x</sub> (а); Ni/NiO <sub>x</sub> (б)	298	1 M NaOH	115±9 (а); 269±61 (б)	1.8±1.6 (а); 29±13 (б)	-	Гейровский – Фольмер (а) – (б)	[126]
Погружение полированного Ni диска в электролит при $E \approx 0.03 \text{ V}$ и стабилизация при $E \approx -0.87 \text{ V}$ (а), либо стабилизация при $E \approx -0.37 \text{ V}$ после предварительного окисления при $E \approx 1.33 \text{ V}$ в течение 10 мин. (б)	Ni/NiH <sub>x</sub> (а); Ni/NiO <sub>x</sub> (б)	293-298	1 M NaOH	-	-	-	Гейровский – Фольмер	[255]
Катодная поляризация полированной Ni пластины при $\sim -0.37 \text{ V}$ в течение 5 мин.	Ni/NiH <sub>x</sub>	298	0.5 M NaOH	128	-	3.4	Гейровский* – Фольмер	[78]
Полированный Ni стержень подвергался катодной поляризации при $E = -0.3 \text{ V}$ в течение 1 ч.	Ni/NiH <sub>x</sub>	296	0.1 M NaOH	121±3	4.6±0.3	-	-	[167]
Ni проволока сначала окислялась при $E = 1.4 \text{ V}$ в течение 5 с. и затем подвергалась катодной поляризации в течение 1 ч. при $E = -0.6 \text{ V}$ .	Ni/NiH <sub>x</sub>	293	1 M NaOH	121	1.1	-	Гейровский* – Фольмер	[257]
Ni электроды получены методом гальваностатического осаждения, после чего промыты водой, высушены в воздухе и помещены в электролит.	Ni/NiO <sub>x</sub>	303	2 M NaOH	122	-	-	Гейровский – Табель – Фольмер	[171]

## 1.4. Выводы к Главе 1

Анализ научно-исследовательских работ, посвященных исследованию никелевых катализаторов в ВЭР, свидетельствует о значительном интересе к данному направлению в мировом научном сообществе в последние годы. Учитывая промышленное использование катализаторов на основе никеля в процессе щелочного электролиза воды, основное внимание исследователей было направлено в прошлом на изучение реакции выделения водорода и повышение активности никелевых катализаторов в этом процессе. В последние годы, вследствие повышения интереса к ТПЩТЭ, наблюдается рост числа публикаций, посвященных исследованию реакции окисления водорода на никелевых катализаторах.

Было установлено, что электрохимические свойства никеля в щелочном электролите существенно зависят от метода предобработки поверхности электрода, что выражается, в частности, в изменении формы ЦВА. Кроме того, в литературе наблюдается серьезное расхождение данных по удельной электрокаталитической активности никеля в реакции выделения водорода, что можно объяснить, во-первых, использованием геометрической площади поверхности при нормировании активности, и во-вторых, зависимостью активности от состояния поверхности никеля (например, от степени ее окисленности). Следует отметить, что в литературе также нет единого мнения относительно механизма ВЭР на никелевых электродах (Гейровский-Фольмер или Тафель-Фольмер). Поэтому первой задачей, которая решалась в рамках данной работы, было получение воспроизводимых данных по удельной (нормированной на истинную площадь поверхности) электрокаталитической активности никеля в ВЭР и выяснение, каким образом и почему окисление поверхности Ni электрода влияет на величину его активности в ВЭР. Анализ опубликованных в литературе работ также не позволяет сделать однозначного вывода относительно влияния микроструктуры никелевого катализатора на его активность в ВЭР. Для лучшего понимания данного вопроса в текущей работе были синтезированы наночастицы никеля с различным размером, причем определение их удельных активностей в ВЭР проводилось с использованием данных об истинной площади поверхности никеля.

Наконец, анализ работ, посвященных исследованию биметаллических катализаторов на основе никеля, позволяет заключить, что (i) данные материалы использовались преимущественно в интервале потенциалов реакции выделения водорода, тогда как их активность в процессе окисления водорода мало изучена; (ii) нормирование активности на геометрическую площадь поверхности не позволяет сделать однозначных выводов о

влиянии второго металла на удельную электрокаталитическую активность никеля в ВЭР; (iii) большая часть исследованных NiM электрокатализаторов представляла собой толстослойные осадки, либо поликристаллические сплавы, тогда как для использования в качестве катализаторов в ТПЩТЭ необходимо получение закрепленных на углеродный носитель наночастиц металлов. Учитывая вышеперечисленное, в рамках текущей работы были исследованы нанесенные на углеродный носитель никель-медные и никель-молибденовые катализаторы для более детального выяснения влияния второго металла на электрохимические и электрокаталитические свойства никеля в ВЭР.

Для лучшего понимания влияния состояния поверхности электрода и присутствия второго компонента на кинетику и механизм ВЭР, экспериментальные исследования в настоящей работе были дополнены кинетическим моделированием.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Приготовление электрокатализаторов и электродов

#### Поликристаллические никелевые стержень и пластина

Для исследования влияния состояния поверхности никеля на его электрохимические и электрокаталитические (в ВЭР) свойства в растворе 0.10 М NaOH, в качестве рабочего электрода были использованы поликристаллический Ni стержень ( $\varnothing$ 5 мм, Mateck, 99.99 %) и Ni пластина (10 x 10 мм, Mateck, 99.99 %). Перед проведением экспериментов, гладкая торцевая поверхность Ni стержня и обе стороны Ni пластины последовательно полировали с использованием порошков Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Alfa Aesar) с диаметром частиц от 1.0 до 0.3 или 0.05  $\mu$ м, после чего тщательно промывали их водой, прошедшей очистку в устройствах Milli-Q (Millipore, США, 18.2 МОм·см, ТОС < 5 ppb) или ELGA (Великобритания, 18.2 МОм·см, ТОС < 3 ppb). Затем Ni пластину помещали в бюкс с водой и обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 2 минут для удаления следов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 2.1.2. Синтез наноструктурированных электрокатализаторов Ni<sub>3</sub>O/CU и Ni<sub>3</sub>O/C

Наноструктурированные никелевые катализаторы готовили путем потенциостатического электроосаждения Ni из раствора, содержащего 0.01 М NiSO<sub>4</sub> + 0.10 М (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (использовались гранулы NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O (99.99%, Aldrich) и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (99.0%, Aldrich)) при  $T = 298$  К на поверхность либо непористого стеклоуглеродного (СУ) стержня, либо пористого углеродного носителя Вулкан XC-72 (Cabot; удельная площадь поверхности БЭТ 254 м<sup>2</sup> г<sup>-1</sup>, общий объем пор 0.43 см<sup>3</sup> г<sup>-1</sup>). В последнем случае на чистую и сухую поверхность СУ стержня наносили тонкий слой (~100  $\mu$ г см<sup>-2</sup><sub>геом</sub>) суспендированного в растворе изопропанол : вода (3:2 об.) порошка углеродного носителя XC-72 и сушили в токе азота на протяжении как минимум 60 мин. Перед использованием СУ стержней их торцевую поверхность последовательно полировали до зеркального блеска с применением порошков Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с диаметром частиц от 1.0 до 0.3  $\mu$ м, после чего тщательно промывали их водой и обрабатывали в ультразвуковой ванне последовательно в ацетоне, этаноле и воде (по 10 мин. в каждом растворителе). После этого СУ стержни помещали в сушильный шкаф, выдерживали при  $T \approx 80$  °С в течение прибл. 1 ч. и затем охлаждали до комнатной

температуры. Более детальное описание процедуры электроосаждения будет представлено в Главе 4.

### 2.1.3. Синтез биметаллических электрокатализаторов NiCu/C

Биметаллические никель-медные катализаторы с общим содержанием металлов 25 вес.% и мольным отношением Ni:Cu от 0.50:0.50 до 0.95:0.05 готовили методом пропитки по влагеёмкости с использованием растворов ацетатов Ni(OAc)<sub>2</sub> и Cu(OAc)<sub>2</sub>, взятых в желаемой пропорции. В качестве носителя использовали коммерческую углеродную сажу Вулкан XC-72 (Cabot; удельная площадь поверхности БЭТ 210 м<sup>2</sup> г<sup>-1</sup>, общий объем пор 0.36 см<sup>3</sup> г<sup>-1</sup>). Монометаллический катализатор Ni/C синтезировали аналогичным способом в качестве образца сравнения. После достижения точки насыщения смесь сушили в вакууме ( $T = 100$  °C,  $P \approx 2.7 \cdot 10^3$  Па), затем прокачивали в потоке He с поэтапным повышением температуры с 50 до 250 °C (50° за шаг, 15 мин. каждый) и далее восстанавливали водородом при 250 °C в течение 1 ч. После завершения стадии восстановления охлаждали реактор в атмосфере водорода с последующей заменой водорода на гелий. Перед извлечением восстановленного катализатора на воздух его поверхность пассивировалась путем медленного добавления воздуха в поток гелия.

Для получения более однородных катализаторов (как будет более подробно показано в Главе 5) монометаллический Ni/C и биметаллические NiCu/C катализаторы с мольным отношением Ni:Cu от 0.90:0.10 до 0.98:0.02 готовили по аналогичной методике, но с заменой стадии вакуумной сушки на лиофильную сушку.

### 2.1.4. Синтез биметаллического электрокатализатора NiMo/C

Биметаллический катализатор NiMo/CB с общим содержанием металлов 50 вес.% и атомарным соотношением Ni:Mo близким к 0.9:0.1 также готовили путем пропитки по влагеёмкости, но с использованием водных растворов NiNO<sub>3</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>. Для увеличения общего содержания металлов использовали углеродный носитель KetjenBlack-600 с большей по сравнению с XC-72 удельной поверхностью (CB, AkzoNobel, удельная площадь поверхности БЭТ 1200 м<sup>2</sup> г<sup>-1</sup>). После достижения точки насыщения смесь сушили в печи при  $T = 85$  °C, после чего полученный сухой композит измельчали в ступке. Далее тонкоизмельченный порошок восстанавливали в потоке водорода (скорость потока 100 см<sup>3</sup>)

при  $T = 550$  °С в течение 1 ч. и перед извлечением пассивировали поверхность катализатора при комнатной температуре в потоке гелия, содержащем 2% кислорода в течение 8 ч.

## 2.2. Физико-химические методы исследования электрокатализаторов

### 2.2.1. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), Просвечивающая растровая электронная микроскопия (ПРЭМ) и Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС)

#### *Наноструктурированные Ni<sub>30</sub>/СУ и Ni<sub>30</sub>/С электрокатализаторы*

Микроструктуру наночастиц никеля в катализаторе Ni<sub>30</sub>/ХС-72, а также распределение частиц по поверхности углеродного носителя исследовали методами ПРЭМ и ПЭМ, в том числе с высоким разрешением (ПЭМВР) соответственно после перенесения слоя катализатора с поверхности СУ стержня на медную сеточку. Микроструктуру наночастиц никеля, осажденных непосредственно на СУ стержень (Ni<sub>30</sub>/СУ), также исследовали методом ПЭМВР после их аккуратного перенесения с поверхности СУ стержня на медную сеточку. Измерения методом ПРЭМ выполняли на микроскопе LaB6-JEOL 2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешающей способностью 0.1 нм. Измерения ПЭМ и ПЭМВР выполняли на микроскопе JEOL 2100F с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешающей способностью 0.2 нм.

#### *Биметаллические NiCu/С и монометаллический Ni/С электрокатализаторы*

Микроструктуру катализаторов Ni/С и Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>/С, распределение частиц металлов по поверхности углеродного носителя и локальный анализ элементного состава исследовали методами ПЭМ, ПЭМВР, ПРЭМ в тёмном поле (High Angle Annular Dark Field STEM) и ЭДС с использованием микроскопа JEM-2200FS (JEOL) с ускоряющим напряжением 200 кВ. Карта элементного состава была получена с использованием линий Ni К (E = 7.471 кэВ) и Cu К (E = 8.040 кэВ). Параметр кристаллической решетки рассчитывали с помощью быстрого преобразования Фурье (FFT), используя программное обеспечение DigMicrograph (GATAN).

#### *Биметаллический NiMo/С электрокатализатор*

Исследование структуры катализатора Ni<sub>0.9</sub>Mo<sub>0.1</sub>/КВ и распределение частиц металлов по поверхности углеродного носителя методом ПЭМ проводили с использованием микроскопа JEOL 2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ.

### 2.2.2. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Микроструктуру осадков Ni на поверхности СУ стержня (Ni<sub>30</sub>/СУ) исследовали с помощью метода СЭМ с использованием микроскопов JEOL JSM-6700F с ускоряющим напряжением 6 кВ или JEOL JSM-6490LV.

### 2.2.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

#### *Поликристаллическая Ni пластина*

Анализ состояния поверхности Ni пластины (при разных методах предобработки) проводили с использованием метода РФЭС в сверхвысоковакуумной камере с давлением остаточных газов  $< 5 \cdot 10^{-6}$  Па, снабженной анализатором энергий электронов Clam2 (VG Microtech) и источниками рентгеновского излучения (Al и Mg Ka).

После проведения электрохимической обработки поверхности (см. Раздел 2.3.4), Ni пластину извлекали из раствора электролита (0.10 М NaOH) и немедленно помещали в держатель для проведения измерений РФЭС с каплей воды, полностью покрывающей поверхность пластины, для сокращения контакта с воздухом. Затем быстро (за время менее 5 мин.) помещали держатель в предварительную камеру РФЭ спектрометра, откачивали газы до  $P \approx 10^{-5}$  Па (во время чего происходило испарение воды с поверхности пластины) и только после этого перемещали образец в основную камеру РФЭ спектрометра. Обзорный РФЭ спектр, а также спектры высокого разрешения в областях Ni2p, O1s, C1s регистрировали при энергии возбуждающих фотонов 1486.6 эВ и углах вылета фотоэлектронов (по отношению к ионизирующему излучению) 0 или 50 градусов. В качестве образцов сравнения использовали: NiO, полученный путем термического окисления Ni пластины в атмосфере воздуха при  $T = 500$  °С в течение 1 ч., и металлический Ni, полученной после нескольких циклов бомбардировки Ni пластины ионами Ar<sup>+</sup>. Во время проведения измерений температура составляла 30°С.

Разложение зарегистрированных РФЭ-спектров на компоненты, соответствующие Ni<sup>0</sup>, NiO и Ni(OH)<sub>2</sub> проводили с использованием одинаковых для всех образцов параметров после вычитания фона с использованием метода Ширли. Эффект подзарядки, возникающий в процессе фотоэмиссии электронов, учитывали путем корректировки спектров относительно C1s линии углерода (284.8 эВ). Определение количества атомов различного сорта проводили путем интегрирования площадей соответствующих пиков после нормирования РФЭ-спектров Ni2p, O1s, C1s с учётом факторов элементной

чувствительности [262]. Для анализа спектров и их разложения использовали программное обеспечение CasaXPS.

Учитывая перекрытие пиков  $\text{Ni}^0$ ,  $\text{NiO}$  и  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  в узком диапазоне энергий, для определения концентраций оксида и гидроксида никеля проводили самосогласованное разложение РФЭ-спектров  $\text{Ni}2p$ ,  $\text{C}1s$  и  $\text{O}1s$  на компоненты, предполагая, в соответствии с литературными данными [64,89,110,263], что окисление  $\text{Ni}$  в атмосфере воздуха и/или при контакте со щелочным электролитом приводит к образованию  $\text{NiO}$  и  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . При этом РФЭ-спектр  $\text{Ni}2p$  раскладывали, используя параметры линий для  $\text{NiO}$  (три компоненты при 853.6, 855.2 и 860.9 эВ) и  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (три компоненты при 856.1, 861.9 и 855.3 эВ), предложенные Biesinger и соавт. [264], в то время как для  $\text{Ni}^0$  использовался РФЭ-спектр образца сравнения без дополнительного разложения. Разложение РФЭ-спектра  $\text{O}1s$  осуществляли с использованием четырех компонент: адсорбированная вода (533.2 эВ), поверхностный гидроксид (531.4 эВ), решеточный кислород  $\text{O}^{2-}$  (529.6 эВ) и  $\text{OH}$  групп на поверхности углерода (531.7 эВ) [265–267]. Разложение РФЭ-спектра  $\text{C}1s$  проводили с использованием двух компонент: атомы углерода в составе графитоподобной матрицы (284.8 эВ) и атомы углерода, связанные с  $\text{OH}$  группами (286.7 эВ) [266,267].

На первом этапе разложения определяли вклад оксида никеля. Для этого проводили анализ РФЭ-спектра  $\text{O}1s$ , на котором в области низких энергий (529.6 эВ) присутствует характерный пик, соответствующий решеточному кислороду в  $\text{NiO}$  и не перекрывающийся с остальными компонентами. Затем на основании интенсивности этого пика и атомного отношения для  $\text{NiO}$  ( $\text{Ni}:\text{O}=1:1$ ) калибровали интенсивность компоненты  $\text{NiO}$  в РФЭ-спектре  $\text{Ni}2p$ , с последующим его разложением на другие составляющие ( $\text{Ni}^0$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ). Для определения вклада гидроксида никеля в РФЭ-спектр  $\text{O}1s$  использовали обратную процедуру, т. е. с помощью пересчёта интенсивности пика  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  в РФЭ-спектре  $\text{Ni}2p$  и с учётом атомного отношения для  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  ( $\text{Ni}:\text{O}=1:2$ ). Стоит отметить, что интенсивность компонент РФЭ-спектра  $\text{Ni}2p$  определяли путем анализа РФЭ-спектра  $\text{Ni}2p_{3/2}$  и умножения полученных значений на коэффициент 1.5. В заключение проводили анализ РФЭ-спектра  $\text{C}1s$  и завершали разложение РФЭ-спектра  $\text{O}1s$  путем сравнения атомного отношения  $\text{C}:\text{O}$  для алкогольных групп.

#### *Наноструктурированный $\text{Ni}_{30}/\text{C}$ электрокатализатор*

Анализ состояния поверхности электрокатализатора  $\text{Ni}_{30}/\text{XC-72}$  (нанесенного на  $\text{Cu}$  стержень) также проводили с использованием метода РФЭС в сверхвысоковакуумной

камере с давлением остаточных газов  $< 5 \cdot 10^{-6}$  Па, снабженной полусферическим анализатором энергий электронов VSW Class WA и источниками рентгеновского излучения (Al и Mg K $\alpha$ ). Запись РФЭ-спектров осуществляли в режиме постоянной энергии пропускания анализатора, которая составила 44 эВ при записи обзорных спектров и 22 эВ при регистрации спектров внутренних электронных уровней основных элементов: Ni2p, O1s, C1s. Эффект подзарядки, возникающий в процессе фотоэмиссии электронов, учитывали путем корректировки спектров относительно C1s линии углерода (284.8 эВ). Разложение зарегистрированных РФЭ-спектров производили с использованием процедуры, описанной выше для поликристаллической Ni пластины, после вычитания фона с использованием метода Ширли. Для анализа спектров и их разложения использовали программное обеспечение CasaXPS.

#### *Биметаллические NiCu/C и монометаллический Ni/C электрокатализаторы*

Анализ состояния поверхности электрокатализаторов Ni/C и NiCu/C проводили с применением метода РФЭС с использованием электронного спектрометра SPECS, оснащенного полусферическим анализатором энергий электронов RHOIBOS-150 MCD-9 и монохроматическим источником рентгеновского излучения Al K $\alpha$  (200 Вт), без компенсации заряда. Шкалу энергий связи спектрометра предварительно калибровали по положению пиков основных уровней Au4f $_{7/2}$  (84.00 эВ) и Cu2p $_{3/2}$  (932.67 эВ). Для анализа порошок катализатора (без дополнительного измельчения) аккуратно прессовался на поверхность двухстороннего токопроводящего скотча 3М. Давление остаточных газов в камере спектрометра составляло  $< 5 \cdot 10^{-6}$  Па. Разложение зарегистрированных РФЭ-спектров на компоненты проводили с использованием процедуры самосогласованного анализа РФЭ-спектров Ni2p и O1s, тогда как значения энергий связей и площадей под пиками определяли после вычитания фона с использованием метода Ширли. Для анализа спектров и их разложения использовали программное обеспечение XPS Peak 4.1.

#### *Биметаллический NiMo/C электрокатализатор*

Анализ состояния поверхности электрокатализатора Ni $_{0.9}$ Mo $_{0.1}$ /KB проводили с применением метода РФЭС с использованием электронного спектрометра Kratos Axis Ultra DLD, оснащенного монохроматическим источником рентгеновского излучения Al K $\alpha$  (150 Вт), без компенсации заряда. Запись РФЭ-спектров осуществляли в режиме постоянной энергии пропускания анализатора, которая составила 80 эВ при записи обзорных спектров и 20 эВ при регистрации спектров внутренних электронных уровней основных элементов:

Ni2p, Mo3d, O1s, C1s. Для анализа спектров и их разложения использовали программное обеспечение CasaXPS. Значения энергий связей и площадей под пиками определяли после вычитания фона с использованием метода Ширли для РФЭ-спектров Ni2p и Mo3d, тогда как линейное вычитание фона применялось для РФЭ-спектров C1s и O1s. Используемые факторы элементной чувствительности были предоставлены производителем спектрометра. РФЭ-спектр Ni2p раскладывали, используя параметры линий для Ni<sup>0</sup>, NiO и Ni(OH)<sub>2</sub>, определенные Biesinger и соавт. [264] и пиков для NiMoO<sub>4</sub>, опубликованных в литературе [268,269]. РФЭ-спектр Mo3d раскладывали с использованием линий металлического Mo<sup>0</sup>, различных оксидов Mo, а также NiMoO<sub>4</sub>, в соответствии с литературными данными [270,271].

### **. Рентгенофазовый анализ (РФА)**

#### *Биметаллические NiCu/C и монометаллический Ni/C электрокатализаторы*

Рентгенофазовый анализ электрокатализаторов Ni/XC-72 и Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>/XC-72 проводили на дифрактометре Bruker D8 New (Германия), снабженном позиционно-чувствительным детектором LynxEye с использованием излучения CuKα (λ = 0.15418 нм). Рентгенограммы регистрировали с шагом 0.05° и временем накопления 2 с в каждой точке в области 2θ от 15° до 100°. Для анализа фазового состава использовали базы данных (PDF-2) ICDD и ICSD а также программное обеспечение Topas v. 4.3 (Bruker AXS, Германия). Средний размер кристаллитов оценивали из области когерентного рассеивания, рассчитанной по формуле Шеррера.

#### *Биметаллический NiMo/C электрокатализатор*

Рентгенофазовый анализ катализатора Ni<sub>0.9</sub>Mo<sub>0.1</sub>/KB проводили на дифрактометре Scintag PAD V с использованием излучения MoKα (λ = 0.7093 нм). Рентгенограммы регистрировали с шагом 0.02° и временем накопления 15 с. в каждой точке в области 2θ от 3° до 60°. Для анализа фазового состава использовали программное обеспечение MDI JADE и базы данных ICSD. Средний размер кристаллитов оценивали из области когерентного рассеивания, рассчитанной по формуле Шеррера.

### **2.2.5. Изучение хемосорбции CO**

Дисперсность частиц никеля в электрокатализаторах Ni/C и Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>/C определяли методом импульсного газового титрования с использованием CO в качестве адсорбата. Для удаления хемосорбированного кислорода с поверхности частиц никеля исследуемый

образец сначала прокачивали в токе  $H_2$  при  $250^\circ C$ . После этого температуру снижали до  $20^\circ C$  и образец насыщали хемосорбированным  $CO$ , вводя в ток газа-носителя импульсами смесь 10% (об.)  $CO+H_2$ . Дисперсность никеля ( $D_{Ni}$ ), определяемую как отношение числа поверхностных атомов  $Ni$ , способных хемосорбировать  $CO$ , к общему числу атомов металла в образце, вычисляли по количеству хемосорбированного  $CO$ , исходя из допущения, что один поверхностный атом  $Ni$  связывает одну молекулу  $CO$  [272]. Пересчёт дисперсности металла в площадь поверхности  $Ni$  ( $S_{CO}$ ,  $cm^2$ ) проводили в соответствии с формулой:  $S_{CO} = \frac{6 \cdot D_{Ni} m_{Ni}}{10.8 \cdot \rho_{Ni}}$ . Контрольный эксперимент с использованием чисто медного образца показал, что в используемых условиях хемосорбции  $CO$  на поверхности меди не происходит.

### **2.2.6. Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС)**

Для определения массы никеля в образцах  $Ni_{30}/XC-72$  и оценки выхода по току в процессе электроосаждения образцы выборочно анализировали методом ИСП-АЭС с использованием спектрометра Varian 720. Подготовку образцов осуществляли следующим образом: торцевую поверхность  $CU$  стержня с нанесенным слоем катализатора помещали в стеклянный бюкс, содержащий 2 мл раствора 30%  $HNO_3$ , и выдерживали там на протяжении 60 мин. при температуре  $50^\circ C$ . Для учёта изменения объема раствора в ходе испарения массу бюкса измеряли до и после растворения металла в растворе  $HNO_3$ . Калибровка прибора проводилась с использованием стандартов ( $1000 \text{ мг л}^{-1}$ , СРІ).

## **2.3. Электрохимические измерения**

### **2.3.1. Материалы**

Для приготовления растворов для электрохимических экспериментов использовали воду, прошедшую очистку в устройствах Milli-Q (Millipore, США,  $18.2 \text{ МОм} \cdot \text{см}$ ,  $\text{TOC} < 5 \text{ ppb}$ ) или ELGA (Великобритания,  $18.2 \text{ МОм} \cdot \text{см}$ ,  $\text{TOC} < 3 \text{ ppb}$ ). Раствор  $0.10 \text{ М NaOH}$  готовили с использованием раствора  $NaOH$  (50 вес.% в воде, Premium quality, Aldrich), либо гранул  $NaOH$  (99.99%, Aldrich). Для очистки стеклянной и тефлоновой посуды использовали  $H_2O_2$  (35% в воде, Acros Organics) и  $H_2SO_4$  (95-98%, Sigma-Aldrich).

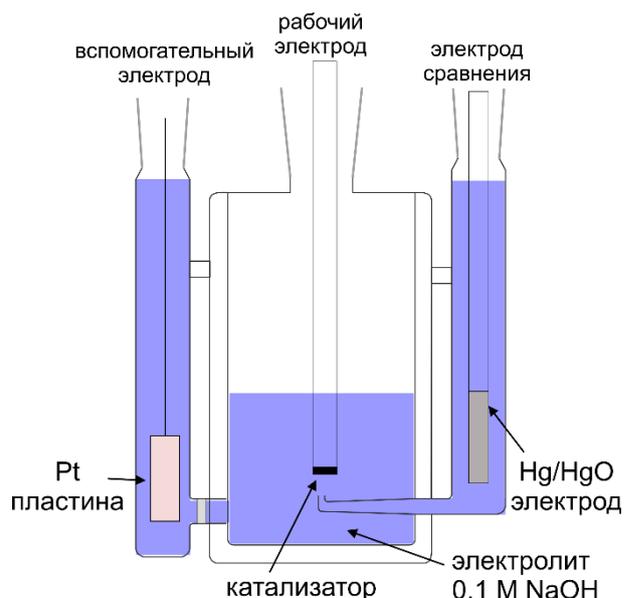
В работе были использованы газы:  $Ar$  99.998%,  $N_2$  99.99%,  $H_2$  99.99%.

### 2.3.2. Оборудование для электрохимических измерений

Для проведения электрохимических измерений использовали потенциостаты Biologic SP-300 и Autolab PGSTAT 30 с аналоговым линейным генератором развертки потенциала ScanGen, а также вращающийся дисковый электрод Autolab Rotator. Температуру контролировали с помощью лабораторного термостата/криостата Julabo F25 (Германия) с точностью  $\pm 0.1^\circ$ .

Электрохимические эксперименты проводили в стандартной трехэлектродной ячейке, изготовленной из тефлона или стекла Pyrex, устройство которой схематично изображено на Рис. 2.1. Отделения вспомогательного электрода и электрода сравнения были соединены с рабочим отделением при помощи стеклянного (или тефлонового) фильтра и капилляра Луггина, соответственно. В качестве рабочего электрода в зависимости от типа эксперимента использовали поликристаллический Ni стержень, поликристаллическую Ni пластину, либо Cu стержень с нанесенным на его торцевую поверхность тонким слоем катализатора. В качестве вспомогательного электрода использовали пластину Pt с высокой площадью поверхности. Выбор электрода сравнения зависел от типа эксперимента: в щелочной среде измерения проводили с использованием либо ртуть-оксидного электрода ( $\text{Hg}|\text{HgO}|0.10 \text{ M NaOH}$ , IJ Cambria Scientific,  $E = 0.928 \text{ В}$  отн. ОБЭ при  $25^\circ\text{C}$ ), либо хлорсеребряного электрода ( $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}(\text{sat.})$ ,  $E = 0.954 \text{ В}$  отн. ОБЭ при  $25^\circ\text{C}$ ); тогда как электроосаждение никеля из раствора  $\text{NiSO}_4$  проводили с использованием ртуть-ртуть сульфатного электрода сравнения ( $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{K}_2\text{SO}_4(\text{sat.})$ , Schott,  $E = 0.96 \text{ В}$  отн. ОБЭ при  $25^\circ\text{C}$ ). При использовании хлорсеребряного электрода сравнения между отделениями электрода сравнения и рабочего электрода был установлен солевой мостик для того, чтобы избежать загрязнения последнего ионами  $\text{Cl}^-$ . Все потенциалы в работе приведены относительно ОБЭ, за исключением случаев, где это специально указано.

Перед проведением экспериментов электрохимическую ячейку и всю химическую посуду заливали смесью  $\text{H}_2\text{O}_2(30\%) + \text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) (1:1) и выдерживали не менее 12 часов, после чего многократно промывали ультрачистой водой (Milli-Q или Elga).



**Рис. 2.1** Схематичное изображение трехэлектродной ячейки, используемой в работе для проведения электрохимических измерений

Сопротивление электролита между рабочим электродом и электродом сравнения определяли с использованием метода электрохимического импеданса при постоянном потенциале около 0 В отн. ОВЭ в интервале частот от 100 кГц до 1 Гц по высокочастотной составляющей. Полученные значения в различных экспериментах изменялись в интервале от 10 до 35 Ом в зависимости от используемых ячейки и держателя. Учитывая величину измеряемых в процессе электрохимических экспериментов токов, омические потери в большинстве экспериментов составляли меньше 5 мВ, и поэтому дополнительная корректировка полученных ЦВА не проводилась. В то же время при исследовании наноструктурированных электрокатализаторов Ni<sub>3</sub>O/CU (см. Раздел 4.3), вследствие высокой площади поверхности никеля, величина измеряемых токов была на порядок выше по сравнению с остальными экспериментами. В этом случае проводилась корректировка ЦВА на омические потери в соответствии с формулой:

$$E = E_{\text{изм}} - I_{\text{изм}} \cdot R_u \quad (\text{ур. 2.1.})$$

где  $E_{\text{изм}}$  и  $I_{\text{изм}}$  – это полученные в ходе эксперимента значения потенциала и тока, а  $R_u$  – сопротивление электролита между рабочим электродом и электродом сравнения.

### 2.3.3. Подготовка рабочего электрода

Для выполнения электрохимических измерений Ni или CU стержни закрепляли в держателе и изолировали их боковую поверхность при помощи тефлоновой ленты таким

образом, чтобы только торцевая поверхность была доступна для электролита. Поликристаллическую Ni пластину, использованную для РФЭС анализа, во время электрохимической предобработки полностью помещали в электролит, используя тонкую золотую проволоку в качестве токоотвода.

Для исследования электрокаталитических свойств нанесённых катализаторов (Ni/XC-72, Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>/XC-72 и Ni<sub>0.9</sub>Mo<sub>0.1</sub>/KB) на предварительно охарактеризованный и тщательно высушенный СУ стержень (процедура очистки описана в разделе 2.1.2) наносили тонкий слой суспендированного в изопропанолe порошка катализатора, предварительно измельченного в ступке. Суспензии катализаторов с содержанием около 1 мг мл<sup>-1</sup> обрабатывали в ультразвуковой ванне (Branson 1510 и Bandelin) в течение 30-60 мин, после чего при помощи микропипетки на поверхность СУ стержня наносили несколько алиquot суспензии (обычно 5 × 4 μл) и сушили полученный на поверхности СУ слой катализатора в токе аргона или азота при комнатной температуре в течение 5-10 мин. между нанесениями и как минимум 60 мин. после нанесения последней алиquotы суспензии.

### **2.3.4. Методика электрохимических измерений**

#### *2.3.4.1 Предобработка поверхности никелевых электродов*

##### *Поликристаллический Ni стержень*

Для исследования влияния окисления поверхности Ni электрода на его электрохимические и электрокаталитические свойства проводили эксперименты с использованием поликристаллического Ni стержня либо непосредственно после полировки его торцевой поверхности (далее обозначен, как «неактивированный Ni стержень»), либо после предварительного окисления поверхности при её контакте с воздухом в течение ~48 ч. (далее обозначен, как «Хим. активированный Ni стержень»). Окисление поверхности Ni стержня в ряде случаев также проводили электрохимически (далее обозначен, как «ЭХ активированный Ni стержень») путем регистрации трех последовательных циклов в насыщенном азотом растворе 0.10 М NaOH в интервале потенциалов [-0.30 – 1.0 В] при скорости развертки потенциала ( $\nu$ ) 50 мВ с<sup>-1</sup>.

Для того, чтобы восстановить (гидр)оксиды никеля, образованные на поверхности неактивированного Ni стержня во время его непродолжительного контакта с кислородом воздуха в процессе переноса в электрохимическую ячейку, перед проведением основных

экспериментов регистрировали ЦВА в интервале потенциалов  $[-0.20 - 0.30 \text{ В}]$  при  $v = 20 \text{ мВ с}^{-1}$ . Стоит отметить, что, учитывая склонность никеля к окислению, каждая из представленных в Главе 3 ЦВА для неактивированного Ni стержня (как в атмосфере азота, так и в атмосфере водорода) была получена в ходе отдельного эксперимента непосредственно после полировки поверхности электрода. Активированные Ni стержни перед проведением основных электрохимических измерений частично восстанавливали путем регистрации ЦВА в пределах  $[-0.06 - 0.40 \text{ В}]$  при  $v = 20 \text{ мВ с}^{-1}$  для получения активной поверхности, содержащей как металлические, так и (гидр)оксидные центры (см. Главу 3).

#### *Поликристаллическая Ni пластина*

Для исследования поверхности Ni методом РФЭС использовали Ni пластину, обработанную двумя различными способами. В первом случае, поверхность свежеполированной Ni пластины (см. Раздел 2.1.1) восстанавливали в растворе  $0.10 \text{ М NaOH}$  путем приложения напряжения  $-0.20 \text{ В}$  на протяжении  $5 \text{ мин.}$  и затем записывали один цикл ЦВА в интервале потенциалов  $[-0.20 - 0.40 \text{ В}]$  и два цикла в интервале потенциалов  $[-0.06 - 0.40 \text{ В}]$  при  $v = 20 \text{ мВ с}^{-1}$  (далее обозначена, как «неактивированная Ni пластина»). Во втором случае, поверхность Ni пластины окисляли на воздухе в течение  $\sim 48 \text{ ч.}$  и затем частично восстанавливали путем регистрации ЦВА в пределах  $[-0.06 - 0.40 \text{ В}]$  при  $v = 20 \text{ мВ с}^{-1}$  (далее обозначена, как «Хим. активированная Ni пластина»). В обоих случаях регистрацию последнего цикла ЦВА останавливали при потенциале  $0 \text{ В}$  во время анодного (т. е. от отрицательных к положительным значениям потенциала) хода ЦВА, затем извлекали электрод из электролита при потенциале разомкнутой цепи, промывали его водой и переносили в камеру РФЭ спектрометра, как описано в Разделе 2.2.3.

#### *Наноструктурированные Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu и Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C электрокатализаторы*

Для исследования влияния поверхностных (гидр)оксидов на электрохимические и электрокаталитические свойства наноструктурированных Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu и Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/XC-72 электрокатализаторов использовали два состояния поверхности электродов. В первом случае, измерения проводили непосредственно после приготовления образцов методом электроосаждения и быстрого промывания их поверхности водой (далее обозначены, как «неактивированные Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu и Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/XC-72»). Во втором случае, перед проведением измерений электроосажденные частицы Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu и Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/XC-72 промывали водой, сушили в потоке азота и окисляли на воздухе в течение  $\sim 24 \text{ ч.}$  (далее обозначены, как «Хим.

активированные Ni<sub>90</sub>/Cu и Ni<sub>90</sub>/XC-72»). После погружения электродов в 0.10 М NaOH электролит регистрировали ЦВА, как описано выше для неактивированного и Хим. активированного Ni стержней.

#### *Нанесенные Ni/C, NiCu/C и NiMo/C электрокатализаторы*

Прежде чем исследовать электрохимические и электрокаталитические свойства нанесенных катализаторов Ni/C, Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>/C и Ni<sub>0.9</sub>Mo<sub>0.1</sub>/KB в 0.10 М NaOH, их поверхность восстанавливали путем регистрации ЦВА в инертной атмосфере в интервале потенциалов [-0.30 – 0.40 В] для Ni/C и Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>/C или [-0.20 – 0.40 В] для Ni<sub>0.9</sub>Mo<sub>0.1</sub>/KB при  $v = 20$  мВ с<sup>-1</sup> до стабилизации профиля ЦВА.

#### *2.3.4.2 Определение электрохимически активной площади поверхности никеля ( $S_{ЭХ}$ )*

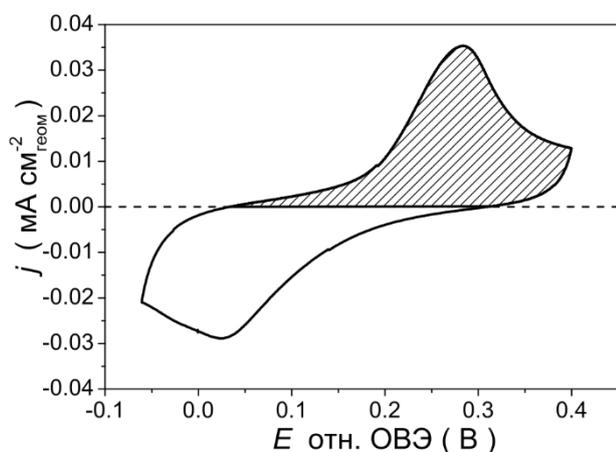
Как отмечалось в литературном обзоре (см. Раздел 1.2.2), для измерения электрохимической площади поверхности ( $S_{ЭХ}$ ) никелевых электродов было предложено несколько методов, а именно: (i) анализ зарядов катодного или анодного пиков на ЦВА, зарегистрированных в области низких потенциалов, которые соответствуют редокс превращению Ni/ $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>; (ii) использование значений ёмкости двойного электрического слоя ( $C_{dl}$ ), определенной методом электрохимического импеданса или с использованием ЦВА, зарегистрированных в двойнослойной области при различных скоростях развертки потенциалов; (iii) анализ зарядов катодного или анодного пиков на ЦВА, зарегистрированных в области высоких потенциалов, которые соответствуют редокс превращению Ni(II)/Ni(III).

Мы выбрали первый (i) метод определения  $S_{ЭХ}$ , предложенный в работе Machado и Аваса [78], поскольку он позволяет, с одной стороны, избежать необратимого окисления поверхности Ni электродов (которое происходит в случае циклирования в область высоких потенциалов) и, с другой стороны, использовать один и тот же коэффициент пересчёта заряда в площадь (0.514 мКл см<sup>-2</sup>) вне зависимости от степени окисленности поверхности электродов (как обсуждалось в разделе 1.2.2, при окислении может изменяться значение  $C_{dl}$ ). Однако, данный подход имеет ряд ограничений, среди которых необходимость учёта возможного вклада в измеряемые анодные токи токов окисления адсорбированного/абсорбированного водорода, а также возможная недооценка площади поверхности Ni вследствие неполного восстановления обратимого  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. Более подробное обсуждение данных процессов будет представлено в Главе 3.

Для определения заряда, необходимого для образования «монослоя»  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> на поверхности Ni электрода, были использованы ЦВА, зарегистрированные в интервале потенциалов [-0.06 – 0.40 В] ([-0.02 – 0.40 В] для Ni/C и NiCu/C) в насыщенном азотом (или аргоном) растворе 0.10 М NaOH при  $\nu = 20$  мВ с<sup>-1</sup>, как показано на Рис. 2.2. Выбор пределов циклирования был сделан на основе анализа, представленного в Разделе 3.2.1.

На основании измеренных значений  $S_{ЭХ}$  фактор шероховатости поверхности никелевых электродов может быть определен в соответствии с формулой:

$$R_f = \frac{S_{ЭХ}}{S_{геом}} \quad (\text{ур. 2.2})$$



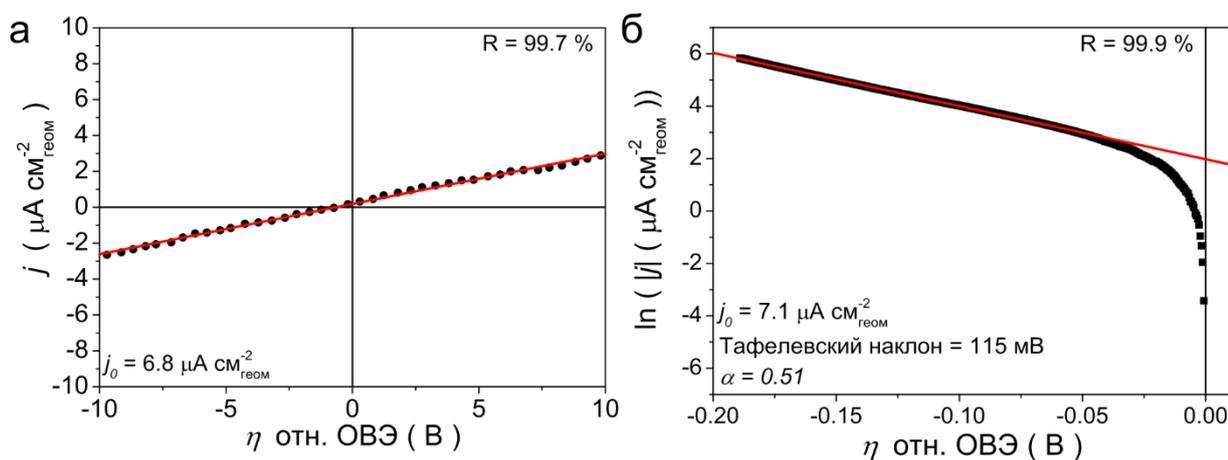
**Рис. 2.2** ЦВА, зарегистрированная для неактивированного Ni стержня в насыщенном азотом растворе 0.10 М NaOH при  $\nu = 20$  мВ с<sup>-1</sup> и  $T = 298$  К. Заштрихованная область использована для расчета поверхности электрода.

#### 2.3.4.3 Определение электрокаталитической активности никеля в ВЭР

##### Определение плотности тока обмена

Для сравнения электрокаталитической активности Ni электродов в ВЭР определяли величины токов обмена путем анализа области микрополяризации ( $|\eta| \leq 10$  мВ) ЦВА, зарегистрированных в насыщенном водородом электролите при низкой скорости развертки потенциала (5 или 2 мВ с<sup>-1</sup>), в соответствии с ур. 1.17 (см. Раздел 1.1.1). Пределы записи ЦВА для большинства экспериментов составляли [-0.06 – 0.40 В], однако для исследования катализаторов Ni/C и NiCu/C катодный предел потенциала был установлен при -0.12 В. В экспериментах с использованием Ni стержня, проведенных при повышенных температурах, катодный предел потенциала был установлен при -0.20 В, что позволило провести анализ данных как в области микрополяризации, так и в области «больших перенапряжений». В результате были определены величины токов обмена, Тафелевского наклона и кажущегося

коэффициента переноса заряда  $\alpha$  путем спрямления поляризационных кривых в координатах Тафеля (ур. 1.19, см. Раздел 1.1.1). Анализ проводили в области перенапряжений  $-0.20 < \eta < -0.07$  В и  $0.06 < \eta < 0.12$  В для реакций выделения и окисления водорода соответственно. Как видно из Рис. 2.3, значения плотности токов обмена, определенные с использованием уравнения Тафеля, согласуются с рассчитанными на основе анализа области микрополяризации.



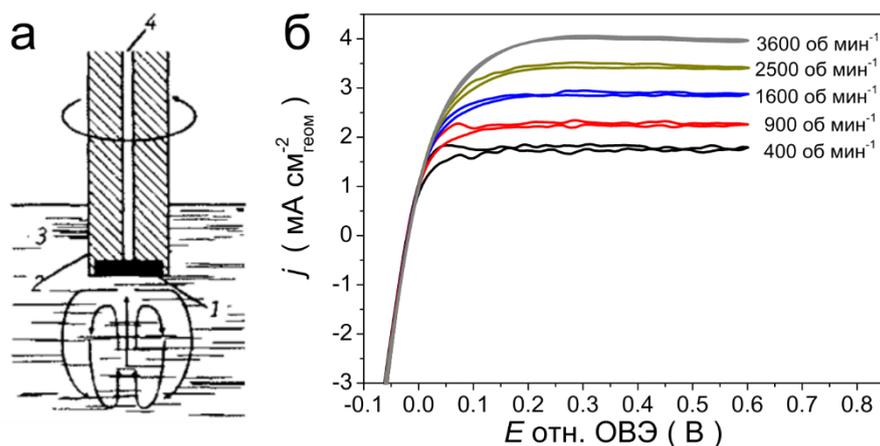
**Рис. 2.3** Пример анализа (а) области микрополяризации и (б) интервала перенапряжений  $-0.20 < \eta < -0.07$  В (где применимо уравнение Тафеля) ЦВА, зарегистрированной для неактивированного Ni стержня в атмосфере водорода при  $\nu = 5$  мВ с<sup>-1</sup> и  $T = 298$  К.

*Измерения с использованием вращающегося дискового электрода – определение кинетического тока окисления водорода*

Для ряда систем, где это было возможно, кинетику процесса анодного окисления водорода исследовали в том числе с использованием метода вращающегося дискового электрода, схематическое устройство которого приведено на Рис. 2.4а [273,274]. Размешивание раствора ускоряет процесс массопереноса реагентов и продуктов реакции вследствие уменьшения толщины диффузионного слоя ( $\delta$ ), определяемой как:

$$\delta = 1.61 \cdot D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (\text{ур. 2.3})$$

где  $D$  – это коэффициент диффузии,  $\nu$  – кинематическая вязкость электролита, а  $\omega$  – скорость вращения электрода.



**Рис. 2.4** (а) Схематичное изображение вращающегося дискового электрода: 1 – рабочий электрод; 2 – изолирующая оболочка электрода; 3 – электролит; 4 – токоотвод [274]; (б) ЦВА, зарегистрированные в насыщенном водородом электролите 0.1 М NaOH для электрокатализатора Pt/C при различных скоростях вращения электрода и  $\nu = 10 \text{ мВ с}^{-1}$ .

При увеличении перенапряжения и, как следствие, ускорении стадии переноса заряда, скорость реакции начинает лимитироваться процессом диффузии реагентов к поверхности электрода, в результате чего на ЦВА наблюдаются стационарные токи (рис. 2.4б), которые в соответствии с уравнением Левича [273,274] могут быть записаны следующим образом:

$$I_D = 0.62 \cdot n D^{2/3} A F \nu^{-1/6} C_{H_2} \omega^{1/2} = B \cdot \omega^{1/2} \quad (\text{ур. 2.4})$$

где  $n$  – это число электронов, участвующих в процессе;  $A$  – геометрическая площадь электрода;  $C_{H_2}$  – концентрация водорода в насыщенном электролите;  $F$  – постоянная Фарадея. Соответствующие параметры, определенные в растворе 0.1 М NaOH при  $T = 298 \text{ К}$  [275]:  $D_{H_2} = 5.11 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ ,  $\nu = 0.010 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ ,  $C_{H_2} = 7.8 \cdot 10^{-7} \text{ моль см}^{-3}$ . Таким образом, для использованных в текущей работе Ni и Cu стержней ( $A = 0.196 \text{ см}^2$ ,  $n = 2$ ,  $F = 96485 \text{ Кл моль}^{-1}$ ) теоретическое значение для наклона кривой  $B^{-1}$  составляет  $11.16 \text{ мА}^{-1} \cdot \text{см}^2_{\text{геом}} \cdot \text{об}^{0.5} \text{ мин}^{-0.5}$ .

В условиях смешанного диффузионно-кинетического контроля реакции кинетическая компонента тока ( $I_k$ ) может быть рассчитана по уравнению Левича–Коутецкого:

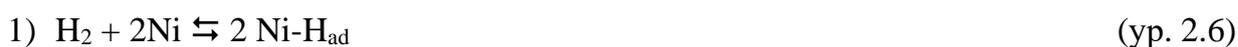
$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{I_D} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{B \cdot \omega^{0.5}} \quad (\text{ур. 2.5})$$

Существует два подхода для вычисления  $I_k$ . Первый основан на прямом использовании первой части ур. 2.5 при определенной скорости вращения электрода и известном для неё значении  $I_D$ . Второй подход заключается в построении обратных значений тока  $I^{-1}$  при определенном потенциале в зависимости от скорости вращения  $\omega^{-1/2}$ . В соответствии с ур.

2.5, полученная зависимость должна быть линейной с наклоном ( $B^{-1}$ ), соответствующим количеству участвующих в процессе электронов, тогда как её экстраполяция до значения  $\eta = 0$  В позволяет определить величину  $I_k^{-1}$ . В текущей работе предпочтение отдавалось второму подходу, поскольку в условиях эксперимента значения предельных диффузионных токов могут немного отличаться от теоретических.

## 2.4. Кинетическое моделирование

Для выяснения механизма ВЭР на поверхности Ni электродов, а также возможных причин изменения активности Ni в ВЭР, анализ экспериментальных ЦВА, полученных для нескольких использованных в работе электродов (неактивированный и активированный Ni стержни, а также NiMo/C электрокатализатор), проводили в том числе с использованием разработанной в приближении среднего поля кинетической модели. Для описания кинетики ВЭР в щелочной среде в математическую модель были заложены стадии Тафеля (ур. 2.6), Гейровского (ур. 2.7) и Фольмера (ур. 2.8):



где 'Ni' обозначает свободные центры на поверхности электрода.

Кроме того, для учёта влияния процесса окисления никеля в области низких потенциалов, в математическую модель, на основании литературных данных [62,66,115], были также заложены уравнения, описывающие двухстадийный процесс образования Ni-(OH)<sub>2,ad</sub>:



Для описания зависимости скоростей реакций, включающих стадию переноса заряда (ур. 2.7 – 2.10), от потенциала использовали уравнение Батлера-Фольмера (ур. 1.16, см. Раздел 1.1.1). Для поверхностных заполнений использовали изотермы Лэнгмюра для Ni (параметр взаимодействия  $\gamma = 0$ ) или Фрумкина для NiMo (параметр взаимодействия Фрумкина  $\gamma = 4$ ), что позволило получить удовлетворительное соответствие модельных и экспериментальных ЦВА.

Скорости реакций (1) – (5) в щелочной среде могут быть выражены следующим образом:

$$v_1 = k_1^0 C_{H_2} (1 - \theta_H - \theta_{OH} - \theta_{(OH)_2})^2 - k_{-1}^0 \theta_H^2 \quad (\text{ур. 2.11})$$

$$v_2 = k_2^0 \exp\left(\frac{(1-\alpha_2)FE}{RT}\right) C_{H_2} C_{OH^-} (1 - \theta_H - \theta_{OH} - \theta_{(OH)_2}) - k_{-2}^0 \exp\left(\frac{-\alpha_2 FE}{RT}\right) \theta_H \quad (\text{ур. 2.12})$$

$$v_3 = k_3^0 \exp\left(\frac{(1-\alpha_3)FE}{RT}\right) C_{OH^-} \theta_H - k_{-3}^0 \exp\left(\frac{-\alpha_3 FE}{RT}\right) (1 - \theta_H - \theta_{OH} - \theta_{(OH)_2}) \quad (\text{ур. 2.13})$$

$$v_4 = k_4^0 \exp\left(\frac{(1-\alpha_4)FE}{RT} - \frac{\gamma}{2} \theta_{OH}\right) C_{OH^-} (1 - \theta_H - \theta_{OH} - \theta_{(OH)_2}) - k_{-4}^0 \exp\left(\frac{-\alpha_4 FE}{RT} + \frac{\gamma}{2} \theta_{OH}\right) \theta_{OH} \quad (\text{ур. 2.13})$$

$$v_5 = k_5^0 \exp\left(\frac{(1-\alpha_5)FE}{RT}\right) C_{OH^-} \theta_{OH} - k_{-5}^0 \exp\left(\frac{-\alpha_5 FE}{RT}\right) \theta_{(OH)_2} \quad (\text{ур. 2.14})$$

где  $C_{H_2}$  и  $C_{OH^-}$  – это концентрации  $H_2$  и  $OH^-$  в растворе (предполагалось, что значения в объеме раствора и вблизи поверхности электрода не отличаются);  $\theta_H$ ,  $\theta_{OH}$ ,  $\theta_{(OH)_2}$  – степень покрытия поверхности активными интермедиами  $H_{ad}$ ,  $Ni-OH_{ad}$  и  $Ni-(OH)_{2,ad}$ , соответственно;  $\alpha_i$  – коэффициенты переноса заряда  $i^{ой}$  стадии, тогда как  $F$ ,  $R$  и  $T$  – это постоянная Фарадея, газовая постоянная и температура соответственно.

Для описания вольтамперных кривых, полученных путем изменения потенциала  $E$  со скоростью развертки  $\nu$ , решали систему дифференциальных уравнений:

$$\frac{d\theta_H}{dt} = 2v_1 + v_2 - v_3 \quad (\text{ур. 2.15})$$

$$\frac{d\theta_{OH}}{dt} = v_4 - v_5 \quad (\text{ур. 2.16})$$

$$\frac{d\theta_{(OH)_2}}{dt} = v_5 \quad (\text{ур. 2.17})$$

$$\frac{dE}{dt} = \nu \quad (\text{ур. 2.18})$$

При этом общая плотность Фарадеевского тока включает в себя стадии Гейровского и Фольмера, а также стадии образования/восстановления поверхностного гидроксида никеля:

$$j_F = FS_t (v_2 + v_3 + v_4 + v_5) \quad (\text{ур. 2.19})$$

где  $S_t$  соответствует количеству активных центров  $Ni$  на единице геометрической площади поверхности электрода (моль  $см^{-2}$ ).

## ГЛАВА 3. ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ НИКЕЛЬ

### 3.1. Введение

Из представленного в Разделе 1.3 анализа литературы можно сделать вывод, что исследование никелевых электродов до недавнего времени преимущественно проводилось в области потенциалов реакции выделения водорода, тогда как в последнее десятилетие также появился интерес к исследованию реакции окисления водорода на никеле, что в первую очередь связано с развитием ТПЩТЭ. Однако, несмотря на значительный объем работ, проведенных с начала XX века, в литературе до сих пор наблюдаются некоторые противоречия относительно механизма ВЭР, а также активности никеля в данном процессе. Расхождение данных, по-видимому, связано с использованием различных процедур предобработки поверхности Ni электрода перед проведением каталитических измерений, что приводит к различным состояниям поверхности электрода во время исследования кинетики ВЭР. К настоящему времени установлено, что образование гидридов Ni приводит к уменьшению его активности в реакции выделения водорода. С другой стороны, влияние окисления поверхности никеля на его электрокаталитическую активность детально не исследовано, однако анализ литературных данных позволяет предположить, что именно неконтролируемое образование поверхностных оксидов и их влияние на кинетику ВЭР является причиной значительных расхождений в литературе относительно удельной электрокаталитической активности Ni в ВЭР.

В настоящей главе нами предпринята попытка разобраться, каким образом присутствие стабильных форм (гидр)оксидов Ni на поверхности электрода влияет на кинетику ВЭР в щелочной среде. Для решения поставленной задачи мы использовали поликристаллический Ni стержень, поверхность которого была обработана различными способами (см. Раздел 2.3.4.1) с целью получения (i) (преимущественно) металлической поверхности электрода (далее обозначен как «неактивированный»), либо (ii) частично окисленной поверхности электрода (далее обозначен как «Хим. активированный» или «ЭХ активированный», в зависимости от метода окисления поверхности). Как будет показано ниже, такая терминология обусловлена существенно более высокой активностью «Хим. активированных» или «ЭХ активированных» образцов в ВЭР. Электрохимические и электрокаталитические измерения были проведены в интервале температур от 298 до 338 К на обоих типах Ni электродов. Кроме того, для более детального изучения кинетики ВЭР в

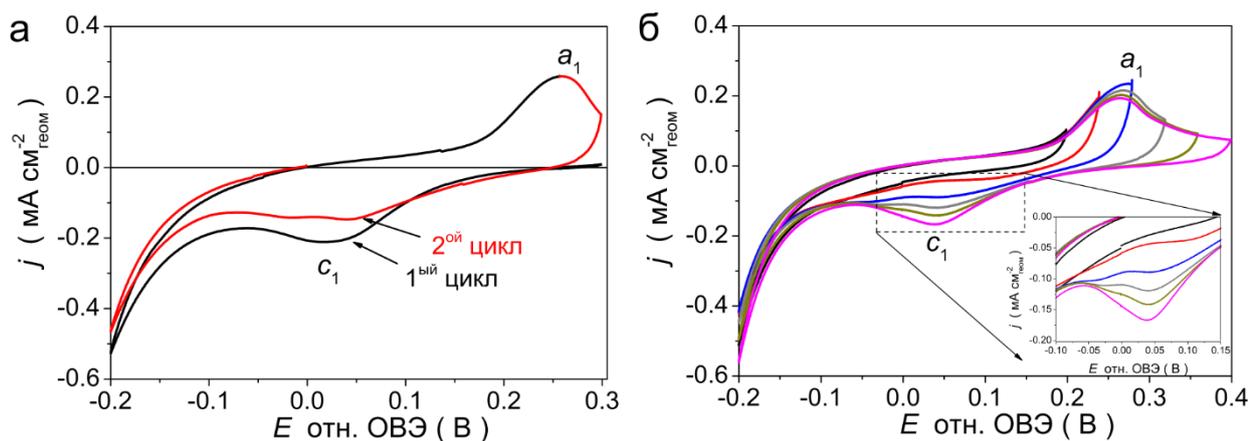
зависимости от состояния поверхности Ni электрода, экспериментальные данные были проанализированы с использованием кинетического моделирования, что позволило нам предложить механизм ВЭР и оценить вклад отдельных стадий процесса (Гейровского, Фольмера, Тафеля), а также выдвинуть гипотезу относительно природы изменения активности Ni в ВЭР в присутствии стабильных форм (гидр)оксидов на поверхности электрода.

## 3.2. Свойства поверхности никелевых электродов

### 3.2.1. Установление пределов циклирования в щелочном электролите

На Рис. 3.1а представлены ЦВА, полученные для свежеполированного Ni стержня в насыщенном азотом растворе 0.10 М NaOH, непосредственно после погружения электрода в электролит. Как можно заметить, уже в ходе записи первого цикла (катодный ход ЦВА) наблюдается появление катодного пика ( $c_1$ ), который обычно относят к восстановлению  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> [64,66,71,89]. Данный факт свидетельствует об образовании некоторого количества (гидр)оксидов Ni на поверхности электрода во время его переноса в электрохимическую ячейку после полировки и непродолжительного контакта с кислородом воздуха. Исходя из величины потенциала разомкнутой цепи (0.2 – 0.3 В), можно предположить, что образованные (гидр)оксиды представляют собой смесь NiO и  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> с существенным преобладанием последнего. В то же время циклирование до  $E = -0.2$  В является достаточным для (практически) полного восстановления поверхности электрода, о чем свидетельствует отсутствие пиков на последующей ЦВА, зарегистрированной в диапазоне потенциалов [-0.2 – 0.2 В], т. е. когда анодный предел циклирования установлен до начала электрохимического окисления поверхности Ni электрода (Рис. 3.1б). Последующее повышение анодного предела приводит к появлению двух явно выраженных анодного ( $a_1$ ) и катодного ( $c_1$ ) пиков, которые, согласно литературным данным [64,66,71,89], соответствуют процессам электрохимического образования и восстановления поверхностного  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. Интересно отметить, что установление анодного предела ЦВА вблизи максимума пика  $a_1$  приводит к появлению двух компонент катодного пика  $c_1$ , которые сливаются в один при циклировании до  $E \approx 0.4$  В (Рис. 3.1б). Учитывая отсутствие каких-либо пиков на ЦВА, записанной в области потенциалов [-0.2 – 0.2 В], отнесение одной из наблюдаемых компонент пика  $c_1$  к восстановлению образованных на воздухе (гидр)оксидов Ni, как это было предположено в

работе D'Alkaine и Santanna [75], в данном случае маловероятно. Нам представляется более обоснованной гипотеза, предложенная Jerkiewicz и соавт. [66], согласно которой образование  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  происходит через формирование промежуточного поверхностного соединения  $\text{NiOH}_{\text{ad}}$ , что может объяснить наблюдение двух катодных пиков. Эта гипотеза будет в дальнейшем использована нами при разработке кинетической модели. Тем не менее следует заметить, что для однозначного отнесения наблюдаемых пиков необходимо проведение *in situ* спектроскопических измерений.

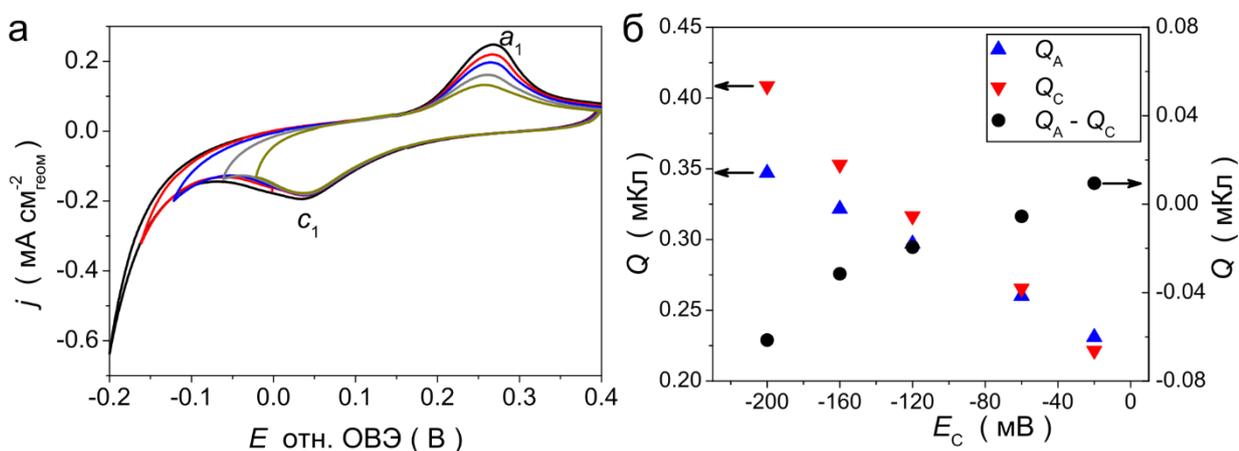


**Рис. 3.1** ЦВА, полученные для неактивированного Ni стержня в насыщенном  $\text{N}_2$  растворе  $0.10 \text{ M NaOH}$  при  $\nu = 20 \text{ мВ с}^{-1}$  (а) непосредственно после полировки электрода и (б) после восстановления образованных на воздухе (гидр)оксидов Ni. Вставка на панели (б) показывает выделенную область в увеличенном масштабе.

Как было отмечено в литературном обзоре (см. Раздел 1.2.1), увеличение анодного предела циклирования до  $E > \sim 0.5 \text{ В}$  приводит к образованию электрохимически невосстанавливаемого  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  [64,66]. Чтобы избежать неконтролируемого влияния данного процесса на электрохимические свойства Ni, анодный предел для большинства экспериментов был установлен на отметке  $0.40 \text{ (при } \nu \leq 20 \text{ мВ с}^{-1}\text{)}$  или  $0.50 \text{ В (при } \nu \geq 20 \text{ мВ с}^{-1}\text{)}$ . Для определения катодного предела ( $E_C$ ), достаточного для восстановления (гидр)оксидов Ni, электрохимически образованных во время записи анодного хода ЦВА, была получена серия кривых с варьируемым катодным пределом (от  $-0.20$  до  $-0.02 \text{ В}$ ), которая представлена на Рис. 3.2а. Для удобства анализа на Рис. 3.2б представлено сопоставление абсолютных значений анодного ( $Q_A$ ) и катодного ( $Q_C$ , рассчитан после вычитания вклада токов выделения водорода) зарядов, определенных при различных катодных пределах циклирования. Хорошо видно, что сдвиг  $E_C$  в катодную сторону с  $-0.02$  до  $-0.20 \text{ В}$  приводит к увеличению абсолютного значения как анодного, так и катодного

зарядов, причем последний растет в большей степени, в особенности, при  $E_C \leq -0.12$  В. Наблюдаемая в данном случае разница  $Q_A$  и  $Q_C$ , вероятно, обусловлена возрастающим вкладом в величину  $Q_C$  гидридов Ni, образование которых ожидается при  $E < -0.07$  В [64]. В то же время, можно предположить, что увеличение анодных токов при  $-0.20 < E_C < -0.12$  В происходит вследствие окисления водорода, растворенного в металлическом Ni [64]. Анализ полученных данных позволяет предположить, что установление катодного предела равным  $-0.06$  В является достаточным для восстановления поверхности Ni электрода после записи анодного хода ЦВА. С другой стороны, установление  $E_C = -0.06$  В позволяет минимизировать возможный вклад гидридов никеля и, как следствие, их влияние на электрохимические и электрокаталитические свойства Ni электродов.

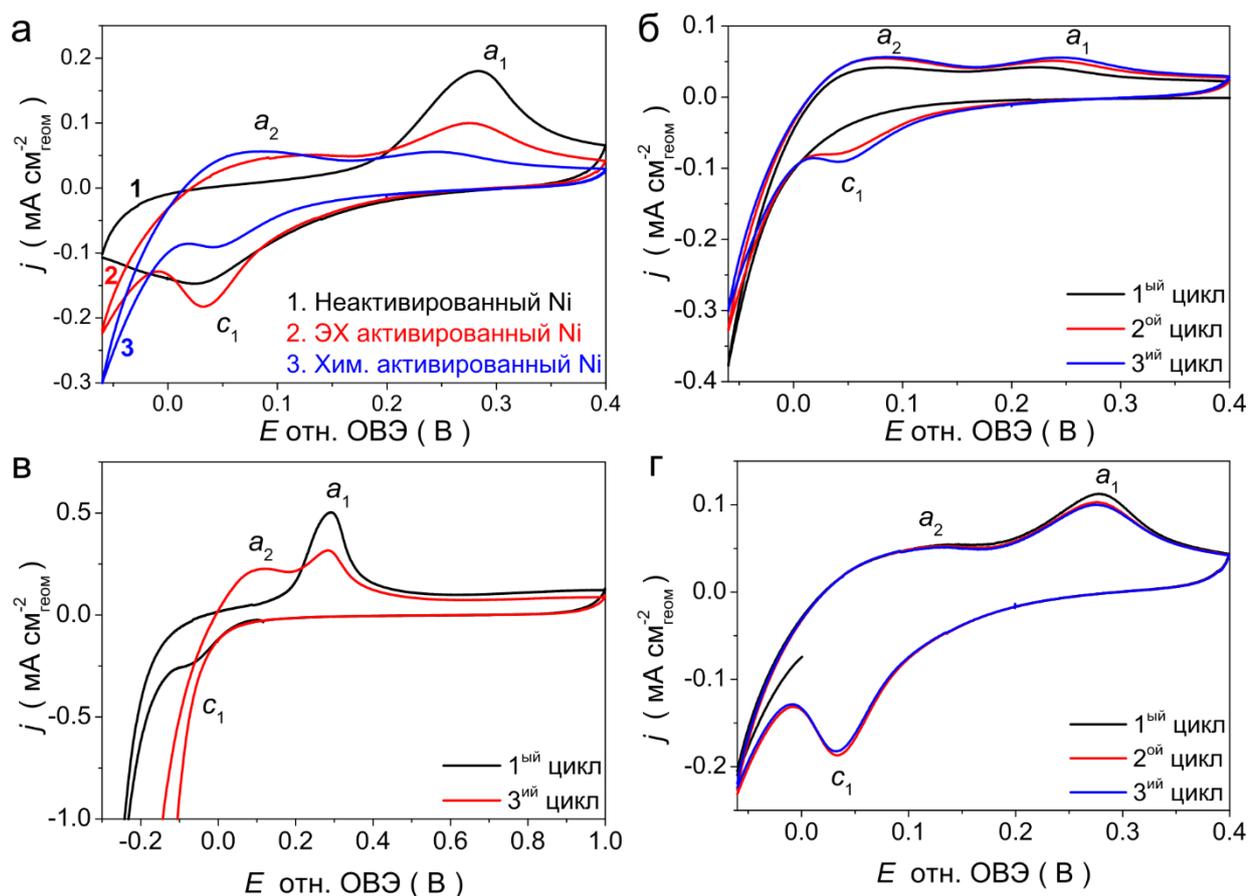
На основании представленного выше анализа для измерения электрохимической площади поверхности Ni электродов, а также для изучения кинетики ВЭР (главным образом в реакции окисления водорода) ЦВА регистрировались в интервале потенциалов  $[-0.06 - 0.40$  В]. В то же время, для исследования зависимости кинетики ВЭР от температуры использовался более широкий диапазон потенциалов  $[-0.20 - 0.40$  В] для того, чтобы иметь возможность одновременно анализировать реакции как выделения, так и окисления водорода, в том числе с применением кинетического моделирования.



**Рис. 3.2** (а) ЦВА неактивированного Ni стержня, зарегистрированные при различных значениях катодного предела ( $E_C = -0.20, -0.16, -0.12, -0.06, -0.02$  В) в растворе 0.10 М NaOH при  $v = 20$  мВ с<sup>-1</sup> и (б) соответствующие этим кривым абсолютные значения анодного ( $Q_A$ ) и катодного ( $Q_C$ ) зарядов.

### 3.2.2. Влияние поверхностных (гидр)оксидов никеля на электрохимическое поведение никелевых электродов в щелочной среде

Как было показано в литературном обзоре (см. Раздел 1.2.1), окисление поверхности Ni электрода приводит к изменению формы ЦВА и может быть причиной изменения активности и механизма ВЭР на Ni (см. Раздел 1.3.2). Для того, чтобы более детально разобраться в данном вопросе, часть экспериментов была проведена с использованием частично окисленного Ni электрода. Следует отметить, что присутствие металлических Ni центров на поверхности электрода является необходимым условием для адсорбции атомов водорода и протекания ВЭР [181], тогда как полное окисление поверхности приводит к его дезактивации, как будет показано далее (см. раздел 3.3.1). Окисление поверхности Ni стержня проводилось двумя способами: (i) под воздействием кислорода воздуха в течение ~48 ч. (Хим. активированный электрод), либо (ii) путем циклирования в область высоких потенциалов (ЭХ. активированный электрод); после чего поверхность электрода частично восстанавливалась путем циклирования в области потенциалов [-0.06 – 0.40 В]. Исходя из литературных данных, можно предположить, что в результате химического окисления, на поверхности электрода образуется трехслойная структура Ni/NiO/Ni(OH)<sub>2</sub> с α-Ni(OH)<sub>2</sub>, располагающимся в верхнем слое [89,110–113]. При этом продолжительное окисление Ni приводит, во-первых, к более высоким значениям потенциала разомкнутой цепи после помещения электрода в электролит (между 0.4 и 0.55 В, т.е. на ~0.2 В больше по сравнению со свежеполированным Ni стержнем) и, во-вторых, изменению формы ЦВА, зарегистрированной в интервале потенциалов [-0.06 – 0.40 В] (Рис. 3.3а, б). Кроме того, отсутствие катодного пика на первом скане ЦВА свидетельствует о различии в природе (гидр)оксидов Ni, присутствующих на поверхности неактивированного и Хим. активированного Ni стержней в начальный момент времени. При дальнейшем циклировании происходит *частичное* восстановление поверхности Хим. активированного электрода, сопровождаемое ростом анодных и катодных токов, появлением характерных пиков  $a_1$  и  $c_1$ , а также дополнительного анодного пика  $a_2$  в области потенциалов 0 – 0.15 В (Рис. 3.3б).



**Рис. 3.3** (а) Сравнение ЦВА, зарегистрированных для неактивированного (кривая 1, черная), ЭХ активированного (кривая 2, красная) и Хим. активированного (кривая 3, синяя) Ni стержня в 0.10 М NaOH при  $\nu = 20 \text{ мВ с}^{-1}$ ; (в) ЦВА Ni стержня, зарегистрированные в интервале потенциалов  $[-0.30 - 1.00 \text{ В}]$  при  $\nu = 50 \text{ мВ с}^{-1}$ ; Панели (б) и (г) показывают эволюцию ЦВА, зарегистрированных в интервале потенциалов  $[-0.06 - 0.40 \text{ В}]$  при  $\nu = 20 \text{ мВ с}^{-1}$  для Хим. и ЭХ активированного Ni стержней соответственно.

Для того чтобы быть уверенными, что изменение формы ЦВА вызвано частичным окислением поверхности Ni электрода и исключить возможность влияния каких-либо примесей, которые теоретически могут адсорбироваться на поверхности электрода во время его хранения на воздухе, процедура активации была также проведена путем электрохимического окисления. Для этого свежеполитроанный Ni стержень (после удаления образованных на воздухе (гидр)оксидов никеля, как описано в разделе 3.2.1) циклировался трижды в интервале потенциалов  $[-0.30 - 1.0 \text{ В}]$  при скорости развертки  $50 \text{ мВ с}^{-1}$  (Рис. 3.3в), причем последний цикл был остановлен при достижении  $0 \text{ В}$  во время анодного хода кривой. Выбор анодного предела осуществлялся таким образом, чтобы окислить часть поверхности Ni стержня с образованием, вероятно, NiO и  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  (согласно литературным данным [64,66,99]), избегая при этом полного покрытия

поверхности электрода электрохимически невосстанавливаемым  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. В результате на ЦВА, полученной в привычном интервале потенциалов [-0.06 – 0.40 В] (Рис. 3.3а, г), были обнаружены два анодных пика ( $a_1$  и  $a_2$ ) и один катодный ( $c_1$ ) пик, сходные с таковыми для Хим. активированного Ni стержня. При этом некоторые отличия в форме ЦВА, полученных для ЭХ и Хим. активированных Ni стержней, по-видимому, обусловлены различной степенью окисленности поверхности Ni и/или присутствием различных форм (гидр)оксидов никеля на ней.

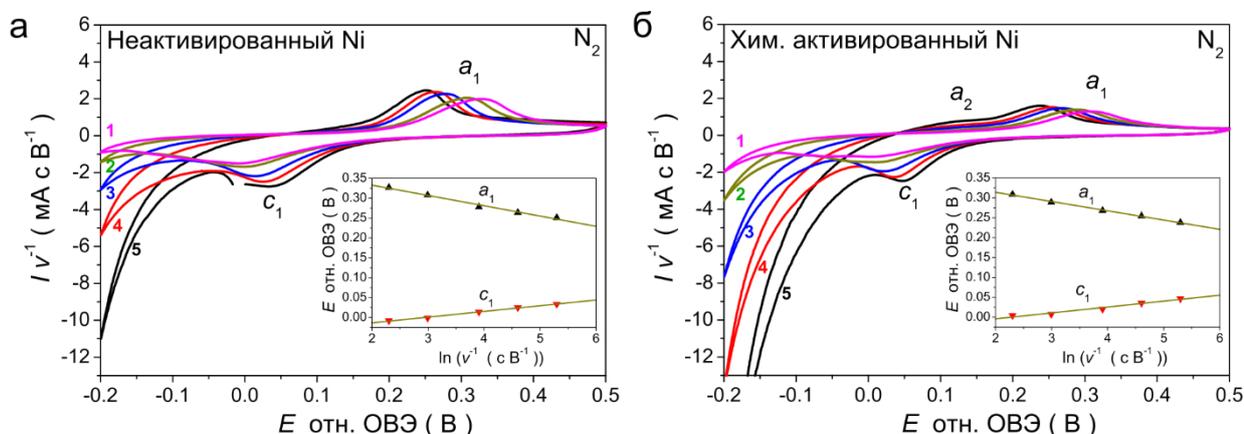
В заключение, интересным представлялось сравнить значения электрохимически активной площади поверхности Ni, рассчитанной для трех типов электродов (методика определения описана в Разделе 2.3.4.2). Было установлено, что  $S_{ЭХ}$  для ЭХ и Хим. активированного Ni стержня уменьшается в ~1.2 и ~1.5 раз соответственно по сравнению с неактивированным Ni стержнем (Таблица 3.1, см. Раздел 3.3.1), что подтверждает предположение о блокировании части поверхности (~20 и ~33 % соответственно) активированных электродов стабильными (в условиях проведения экспериментов) формами (гидр)оксидов Ni.

### **3.2.3. Исследование обратимости процесса окисления Ni в области низких потенциалов**

#### *Влияние скорости развертки потенциала*

Как было показано в литературном обзоре (см. Раздел 1.2.1), до сих пор нет единого мнения относительно природы процессов, протекающих в области потенциалов пиков  $a_1$  и  $c_1$ . Однако, считается, что наибольший вклад в ЦВА в инертной атмосфере дают редокс превращения в системе Ni/ $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> [64,66,78,89]. Для оценки степени обратимости данных процессов была проанализирована серия ЦВА, зарегистрированных с различной скоростью развертки потенциала, для неактивированного и Хим. активированного Ni стержней (Рис. 3.4). Как можно заметить, с увеличением скорости развертки потенциала максимум пиков  $a_1$  и  $c_1$ , присутствующих на всех кривых, смещается в сторону более положительных или более отрицательных потенциалов соответственно. Такое поведение можно связать с медленной (по сравнению со скоростью развертки) стадией переноса заряда [273,274], исходя из чего можно сделать вывод, что, несмотря на химически обратимый характер, образование  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> является электрохимически необратимым процессом как для активированного, так и для неактивированного состояния поверхности Ni электрода. В то

же время природа процессов, протекающих в интервале потенциалов, соответствующих пику  $a_2$  (наблюдаемого в случае Хим. активированного электрода), является более сложной и будет проанализирована позднее после изучения электрохимического поведения Ni электрода в атмосфере водорода (см. Раздел 3.3.1).



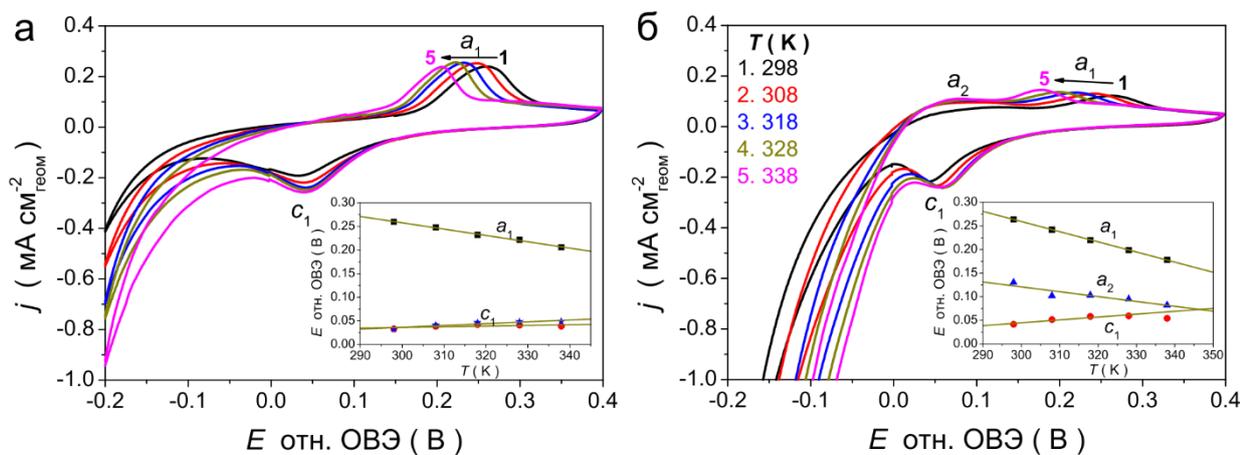
**Рис. 3.4** ЦВА, зарегистрированные на (а) неактивированном и (б) Хим. активированном Ni стержнях в растворе 0.10 М NaOH при различных скоростях развертки  $\nu = 100$  (кривая 1, пурпурная), 50 (кривая 2, темно-желтая), 20 (кривая 3, синяя), 10 (кривая 4, красная), и 5 (кривая 5, черная)  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Для удобства сравнения токи нормированы на значения скоростей развертки. Вставка показывает смещение потенциала пиков  $a_1$  и  $c_1$  в зависимости от логарифма скорости развертки потенциала.

### Влияние температуры

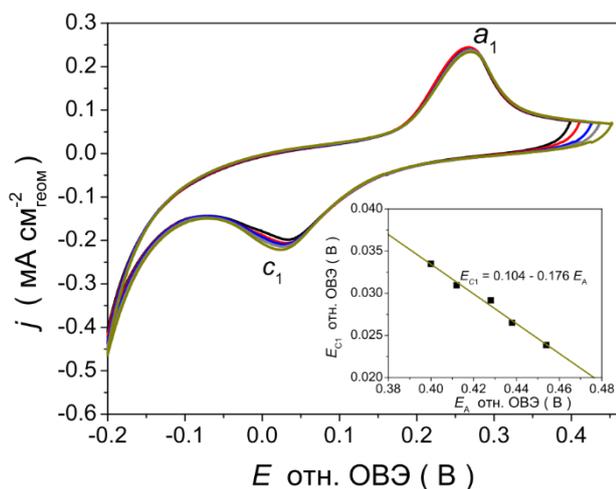
Для того чтобы лучше понять природу процессов, протекающих на поверхности никелевого электрода в области низких потенциалов, было исследовано влияние температуры на ЦВА неактивированного и ЭХ активированного Ni стержней. Если анодный  $a_1$  и катодный  $c_1$  пик соответствуют редокс переходу  $\text{Ni}/\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$  (как предполагается в ряде публикаций [64,66,69–71]), то с повышением температуры следует ожидать сдвига максимума этих пиков соответственно в область более низких и более высоких потенциалов (в связи с ускорением кинетики стадии переноса заряда [273]). Действительно, как видно из Рис. 3.5а, смещение максимума анодного пика  $a_1$  в сторону отрицательных потенциалов согласуется с ожидаемым. В то же время, положение максимума катодного пика  $c_1$  в случае неактивированного Ni стержня практически не зависит от температуры. Следует отметить, что увеличение температуры может приводить к более глубокому окислению поверхности Ni стержня при циклировании, что, как известно, приводит к смещению катодного пика  $c_1$  в сторону более отрицательных значений [66,75,90] (т. е. в противоположную сторону относительно ожидаемого сдвига при увеличении температуры). Для анализа возможного

влияния данного явления была получена серия ЦВА при  $T = 298$  К таким образом, чтобы разница между потенциалом максимума пика  $a_1$  и анодным пределом была аналогична таковой, наблюдаемой на ЦВА, зарегистрированных при различных температурах (Рис. 3.6). Как видно на вставке на Рис. 3.5а, учет данного фактора действительно позволяет увидеть более выраженное смещение максимума пика  $c_1$  с увеличением температуры. Однако величина сдвига, по-прежнему, существенно отличается от таковой, наблюдаемой для пика  $a_1$ . Кроме того, интересно отметить, что в случае ЭХ активированного Ni стержня (см. Рис. 3.5б) наблюдается более значительное смещение пика  $a_1$  с температурой по сравнению с неактивированным электродом.

Учитывая вышеперечисленное, а также тот факт, что стандартный потенциал для реакции  $\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni} + 2\text{OH}^-$  составляет  $\sim 0.07$  В отн. ОВЭ в 0.10 М NaOH [275], логично предположить наличие каких-либо иных поверхностных процессов, отличных от перехода Ni/ $\alpha$ -Ni(OH) $_2$ , которые дают вклад в анодный пик  $a_1$ . Более детальное рассмотрение данного вопроса будет представлено в Разделе 3.3.3 с использованием данных кинетического моделирования.



**Рис. 3.5** ЦВА, зарегистрированные для (а) неактивированного и (б) ЭХ активированного Ni стержня в насыщенном азотом растворе 0.10 М NaOH при  $\nu = 20$  мВ с $^{-1}$  и различной температуре. Вставки на графиках демонстрируют изменение потенциала максимума пиков  $a_1$  (черные квадраты),  $a_2$  (синие треугольники) и  $c_1$  (красные круги, либо синие звезды (до и после корректировки, соответственно, см. описание в тексте)) в зависимости от температуры.



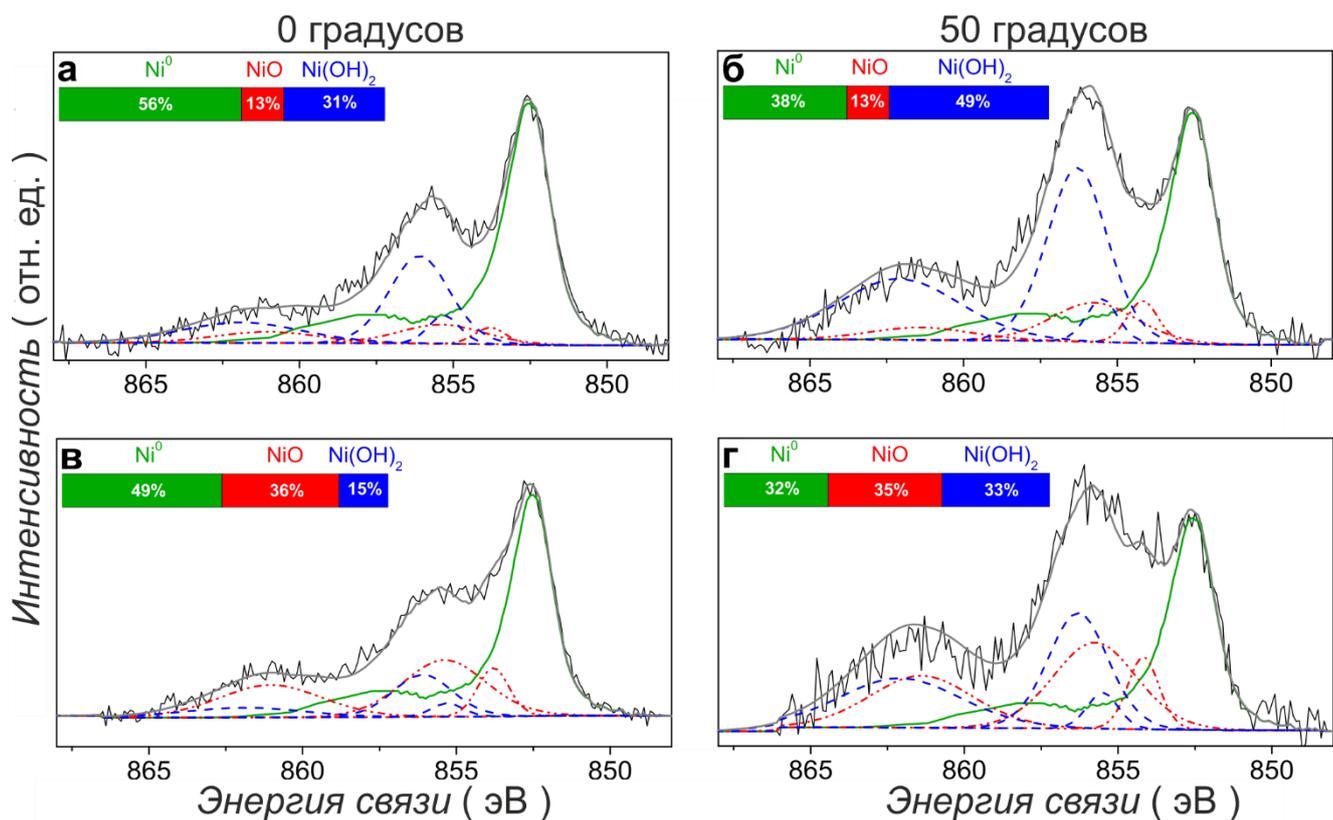
**Рис. 3.6** ЦВА, зарегистрированные для неактивированного Ni стержня в насыщенном азотом растворе 0.10 М NaOH при  $\nu = 20 \text{ мВ с}^{-1}$  и различных значениях анодного предела ( $E_A$ ). Вставка демонстрирует изменение положения максимума пика  $c_1$  при изменении  $E_A$ .

### 3.2.4. Исследование поверхности Ni электродов физико-химическими методами

#### Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Для выяснения влияния предобработки никелевого электрода на состояние его поверхности, методом РФЭС были исследованы два типа Ni пластин, а именно неактивированная и Хим. активированная (процедура предобработки описана в Разделе 2.3.4.1). Учитывая возможность проведения данных измерений только *ex situ*, а также высокое сродство никеля к кислороду, было ожидаемо присутствие значительного количества (гидр)оксидов Ni на поверхности пластин, даже несмотря на быстроту их переноса в камеру РФЭС (< 5 мин.) и предварительное помещение капли воды на поверхность с целью уменьшения контакта с кислородом воздуха. В связи с этим цель проведенных измерений заключалась в выявлении качественных изменений в состоянии поверхности Ni пластин, а также типе кислородсодержащих соединений в зависимости от использованной процедуры предобработки Ni электродов.

На Рис. 3.7 представлены РФЭС-спектры Ni2p, полученные для двух типов Ni пластин при различных углах вылета фотоэлектронов. Там же представлены результаты разложения спектров на отдельные компоненты ( $\text{Ni}^0$ , NiO и  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ), проведенного в предположении, что окисление Ni в атмосфере воздуха и/или при контакте со щелочным электролитом в соответствии с литературными данными [64,89,110,263] приводит к образованию NiO и  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Процедура разложения описана в Разделе 2.2.3.



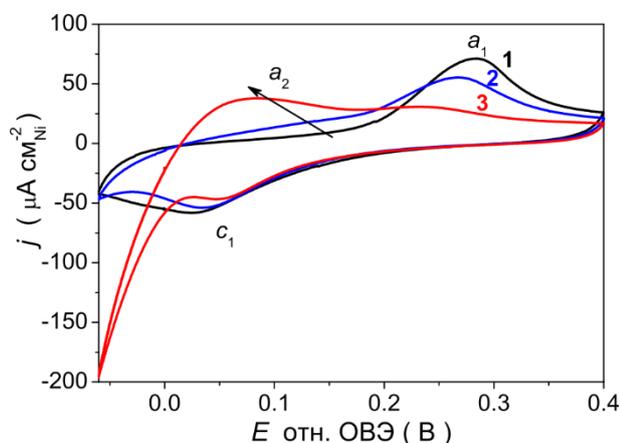
**Рис. 3.7** РФЭ-спектры Ni<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> полученные для неактивированной (а, б) и Хим. активированной (в, г) поликристаллической Ni пластины при различных углах вылета фотоэлектронов: 0 (а, в) и 50 (б, г) градусов. Спектры были разложены с использованием трех компонент: Ni<sup>0</sup> (сплошная линия, зеленая), NiO (штрихпунктирная линия, красная) и Ni(OH)<sub>2</sub> (пунктирная линия, синяя), вклад которых указан на соответствующих панелях.

Анализ РФЭ-спектров показывает, что поверхность обоих типов Ni электродов содержит оксид и гидроксид никеля. Однако, в отличие от неактивированного образца, поверхность которого преимущественно покрыта Ni(OH)<sub>2</sub>, на поверхности Хим. активированного образца преобладает NiO (см. рис. 3.7а, в). Таким образом, можно предположить, что активация поверхности при контакте с кислородом воздуха приводит к образованию поверхностного NiO, причем циклирование активированного электрода в интервале потенциалов [-0.06 – 0.40 В] приводит только к *частичному* восстановлению слоя NiO. Некоторое количество NiO, наблюдаемое на поверхности неактивированной Ni пластины, по-видимому, связано с его неполным удалением в ходе полировки и последующей электрохимической предобработки электрода (Рис. 3.8); также нельзя исключать возможность образования небольшого количества NiO во время перенесения электрода в вакуумную камеру РФЭ спектрометра. Между тем присутствие Ni(OH)<sub>2</sub> на поверхности электродов можно объяснить его образованием в процессе извлечения Ni пластины из раствора 0.10 М NaOH при потенциале разомкнутой цепи (0.1 – 0.25 В) и её

последующего перенесения с капель воды через атмосферу воздуха. Принимая во внимание результаты экспериментов, представленных в разделе 3.2.1, а также литературные данные [64–66,70,77], можно предположительно отнести наблюдаемый на РФЭ-спектрах гидроксид никеля к химически обратимой форме  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ . Учитывая тот факт, что  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  может быть восстановлен электрохимически при потенциалах вблизи равновесного потенциала водородного электрода (Рис. 3.1а), в данной работе предполагается, что поверхность неактивированного электрода *in situ* преимущественно представлена металлическим  $\text{Ni}^0$ .

Изменение вклада отдельных компонентов на РФЭ-спектрах, полученных при изменении угла вылета фотоэлектронов по отношению к ионизирующему излучению с 0 до 50 градусов (что соответствует уменьшению глубины анализа), соответствует описанной в литературе модели окисления Ni [89,110]. Согласно данной модели образуется трехслойная структура Ni/NiO/Ni(OH)<sub>2</sub> с металлическим  $\text{Ni}^0$  располагающимся в объеме образца, Ni(OH)<sub>2</sub> – в верхнем слое и NiO – между ними.

В заключение следует отметить, что поскольку РФЭС анализ был проведен *ex situ*, вышеприведенные выводы относительно состояния поверхности Ni в условиях проведения электрохимических измерений следует считать предварительными.



**Рис. 3.8** Сравнение ЦВА, зарегистрированных в насыщенном азотом растворе 0.10 М NaOH при  $\nu = 20 \text{ мВ с}^{-1}$  и  $T = 298 \text{ К}$  для неактивированного Ni стержня (кривая 1, черная), неактивированной Ni пластины (кривая 2, синяя) и Хим. активированной Ni пластины (кривая 3, красная). Последние два электрода использовались для РФЭС измерений.

#### Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (*in situ*)

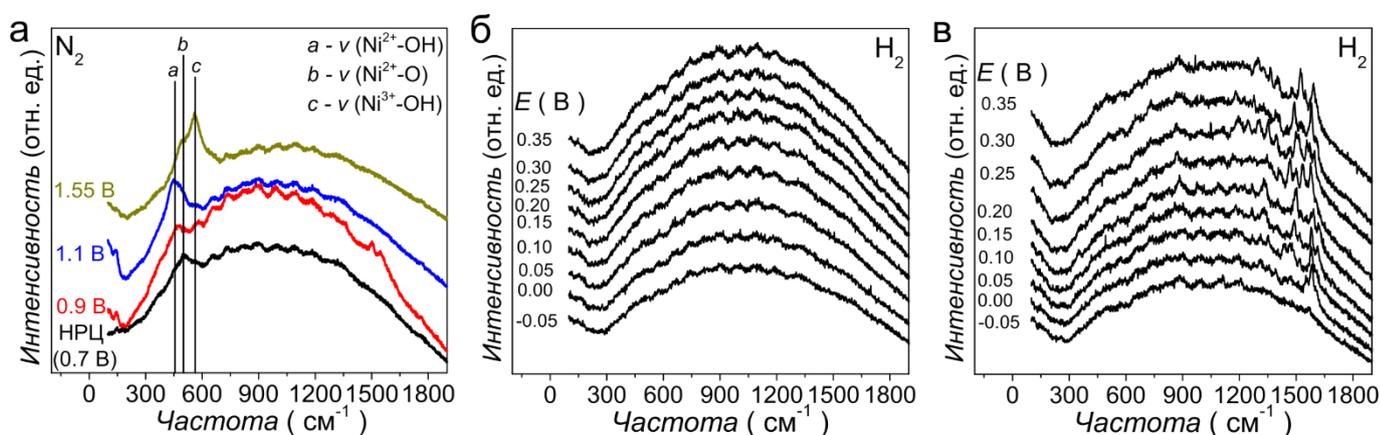
Для того чтобы сделать однозначные выводы относительно поверхностного состояния Ni электродов во время электрохимических измерений, нами также была предпринята попытка проведения *in operando* измерений методом РФЭС при давлениях близких к давлению окружающей среды (в англоязычной литературе, near ambient pressure XPS). Для

проведения таких испытаний было использовано специальное оборудование, установленное на станциях синхротронного излучения SOLEIL (Франция) и BESSY II (Германия); измерения проводили при давлениях от 3 до 6 мбар. Мембранно-электродные блоки для этих исследований были изготовлены с использованием щелочной полимерной мембраны Tokuyama A201 по методикам, описанным, например, в работах [276,277], для нескольких типов Ni электродов, среди которых: Ni пленка (полученная методом вакуумного напыления на полимерную мембрану), наночастицы Ni<sub>3</sub>O/C, NiCu/C, и NiMo/C, нанесенные на поверхность мембраны в смеси с анион-обменным иономером в виде тонкого слоя. К сожалению, было обнаружено, что (гидр)оксиды никеля, присутствующие на поверхности электродов после контакта с воздухом, не могут быть электрохимически восстановлены при давлениях 3 – 6 мбар даже в том случае, когда измерения проводились в газо/жидкостной ячейке (устройство ячейки описано в [277]). В связи с этим проведенные эксперименты не позволили получить каких-либо достоверных данных о состоянии поверхности Ni электрода в зависимости от потенциала.

#### *Гигантское комбинационное рассеяние (in situ)*

Еще один метод *in operando* исследования состояния поверхности основан на использовании гигантского комбинационного рассеяния (КР, в англоязычной литературе, surface-enhanced Raman spectroscopy) в жидком электролите при поляризации электрода, как подробно описано, например, в работах [99,278]. Данные эксперименты были проведены в течение недельной стажировки в университете г. Лейден (Голландия) под руководством PhD Oscar Diaz-Morales и проф. Marc T. M. Koper. В качестве рабочего электрода использовалась золотая подложка с электроосажденными на ее поверхности наночастицами никеля (Ni<sub>3</sub>O/Au, метод приготовления был схож с описанным в Разделе 2.1.2 для Ni<sub>3</sub>O/CU). Сравнение КР спектров Ni<sub>3</sub>O/Au электрода, предварительно выдержанного на воздухе в течение 2 часов (т. е. Хим. активированного) и затем погруженного в щелочной электролит при потенциале разомкнутой цепи (~0.7 В отн. ОВЭ), с литературными данными [99] подтверждает образование на воздухе оксида никеля (Рис. 3.9а). При более высоких потенциалах можно наблюдать образование β-Ni(OH)<sub>2</sub> (появление колебаний при частоте 450 см<sup>-1</sup> при E = 0.9 и 1.1 В) и NiOOH (появление колебаний при частоте 560 см<sup>-1</sup> при E = 1.55 В). Однако, при сдвиге потенциала в область [-0.06 – 0.40 В] (в том числе непосредственно после погружения электрода в электролит, избегая приложения высоких анодных потенциалов), упомянутые характеристические колебания исчезают (Рис. 3.9б, в).

Данное наблюдение, вероятно, обусловлено тем фактом, что в области низких потенциалов оксидная пленка становится очень тонкой и, кроме того, разупорядоченной, что приводит к уменьшению интенсивности колебаний в области длин волн от 400 до 700  $\text{см}^{-1}$  до уровня фона. Несмотря на то, что существенные отличия в спектрах, записанных для неактивированного и Хим. активированного  $\text{Ni}_{30}/\text{Au}$  электродов, были зафиксированы в области длин волн 1300 – 1700  $\text{см}^{-1}$  (Рис. 3.9б, в), отсутствие каких-либо пиков в интервале между 400 и 600  $\text{см}^{-1}$  не позволило нам сделать однозначных выводов относительно состояния поверхности активированного и неактивированного  $\text{Ni}_{30}/\text{Au}$  электродов в области потенциалов [-0.06 – 0.40 В].



**Рис. 3.9** Спектры комбинационного рассеяния, полученные для (а, в) Хим. активированных и (б) неактивированных наночастиц  $\text{Ni}_{30}/\text{Au}$  в насыщенном (а) азотом или (б, в) водородом растворе 0.10 М NaOH. Электрохимические измерения проводились потенциостатически.

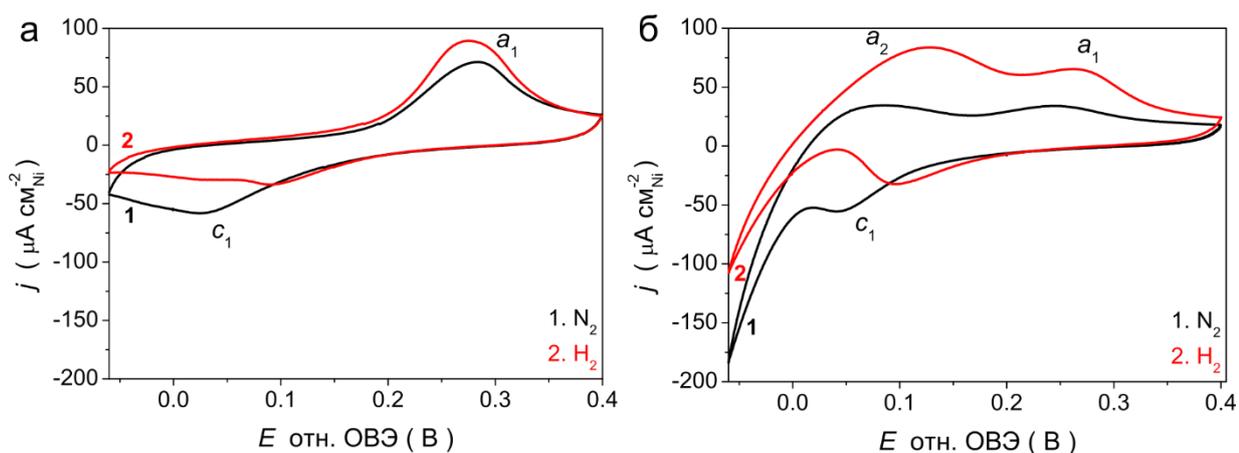
### 3.3. Кинетика ВЭР на никелевых электродах

#### 3.3.1. Влияние предобработки поверхности электрода на кинетику ВЭР

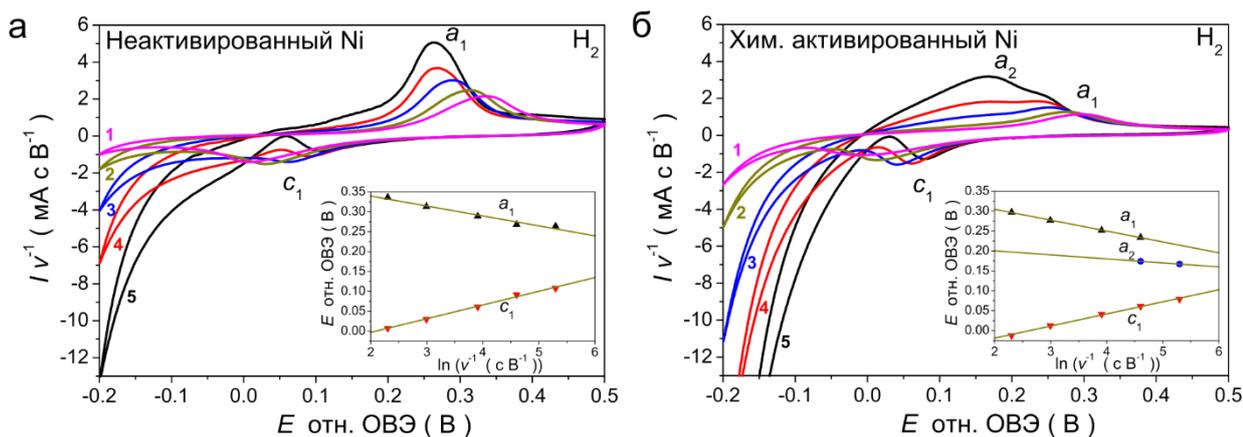
*Влияние поверхностных (гидр)оксидов Ni на электрохимическое поведение электрода в атмосфере водорода*

Исследование кинетики ВЭР на Ni электродах проводилось путем анализа ЦВА, зарегистрированных в насыщенном водородом растворе 0.10 М NaOH (Рис. 3.10). Характерные анодные ( $a_1$ ,  $a_2$ ) и катодный ( $c_1$ ) пики, отмеченные ранее, были также обнаружены в атмосфере водорода (хотя положение максимумов несколько отличается от таковых в инертной атмосфере). Увеличение анодных токов по сравнению со значениями, полученными в атмосфере азота, свидетельствует о протекании реакции окисления водорода. Разница в токах особенно заметна в случае Хим. активированного электрода, а

также при сравнении ЦВА, зарегистрированных при низких скоростях развертки потенциала (см. Рис. 3.4 и 3.11). Кроме того, было обнаружено, что относительный вклад пика  $a_2$  увеличивается при уменьшении  $\nu$  (Рис. 3.11б). Эксперименты, проведенные в атмосфере водорода при вращении электрода и в его отсутствии (Рис. 3.12б), показывают, что скорость реакции окисления водорода на поликристаллическом Ni стержне контролируется кинетикой процесса, а не диффузией водорода к его поверхности. Однако, следует отметить, что увеличение числа активных центров на поверхности электрода в дальнейшем (см. Главу 4, Раздел 4.3.4) позволило нам наблюдать зависимость от скорости вращения в случае Ni<sub>30</sub>/XC-72.

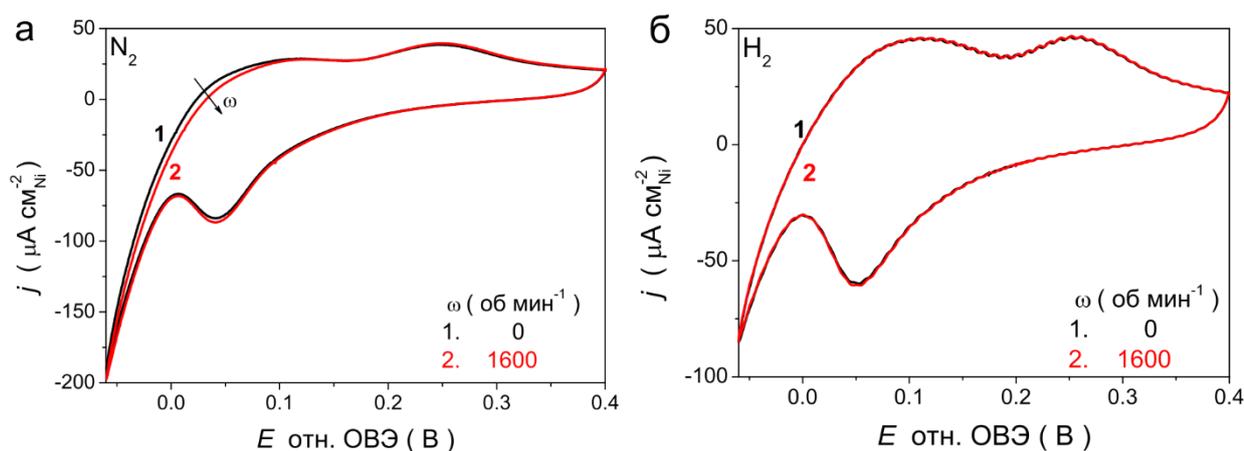


**Рис. 3.10** ЦВА, зарегистрированные при  $\nu = 20 \text{ мВ с}^{-1}$  для (а) неактивированного и (б) Хим. активированного Ni стержня в насыщенном азотом растворе  $0.10 \text{ М NaOH}$  (кривая 1, черная) или водородом (кривая 2, красная).



**Рис. 3.11** ЦВА, зарегистрированные для (а) неактивированного и (б) Хим. активированного Ni стержня в насыщенном водородом растворе  $0.10 \text{ М NaOH}$  при различных скоростях развертки  $\nu = 100$  (кривая 1, пурпурная),  $50$  (кривая 2, темно-желтая),  $20$  (кривая 3, синяя),  $10$  (кривая 4, красная), и  $5$  (кривая 5, черная)  $\text{мВ с}^{-1}$ . Вставки на графиках показывают смещение потенциала максимума пиков  $a_1$  и  $c_1$  в зависимости от логарифма скорости развертки потенциала.

Как отмечалось в Разделе 1.2.1, в литературе были предложены различные объяснения появлению пика  $a_2$  на ЦВА в инертной атмосфере. Сопоставление экспериментальных и литературных данных указывает на то, что анодные токи в области потенциалов пика  $a_2$ , наблюдаемые в данной работе, вероятно, обусловлены образованием  $\text{Ni-OH}_{\text{ad}}$  и/или окислением адсорбированного водорода [62,115–118]. Дополнительное подтверждение этого предположения будет представлено позднее в ходе обсуждения результатов кинетического моделирования (см. Раздел 3.3.3). Между тем, отсутствие зависимости токов ЦВА, полученных в инертной атмосфере, от вращения электрода (Рис. 3.12а) позволяет сделать вывод о том, что пик  $a_2$  не связан с окислением молекулярного водорода, выделившимся во ходе циклирования электрода в области отрицательных потенциалов. Кроме того, окисление адсорбированного водорода и/или гидридов никеля, которые могут образоваться при потенциалах ниже  $-0.07$  В [78,84], также вряд ли является причиной возникновения пика  $a_2$  на ЦВА, зарегистрированных в интервале потенциалов  $[-0.06 - 0.40$  В] при относительно высоких значениях  $\nu$  ( $20 \text{ мВ с}^{-1}$ ) (Рис. 3.3 и 3.10).

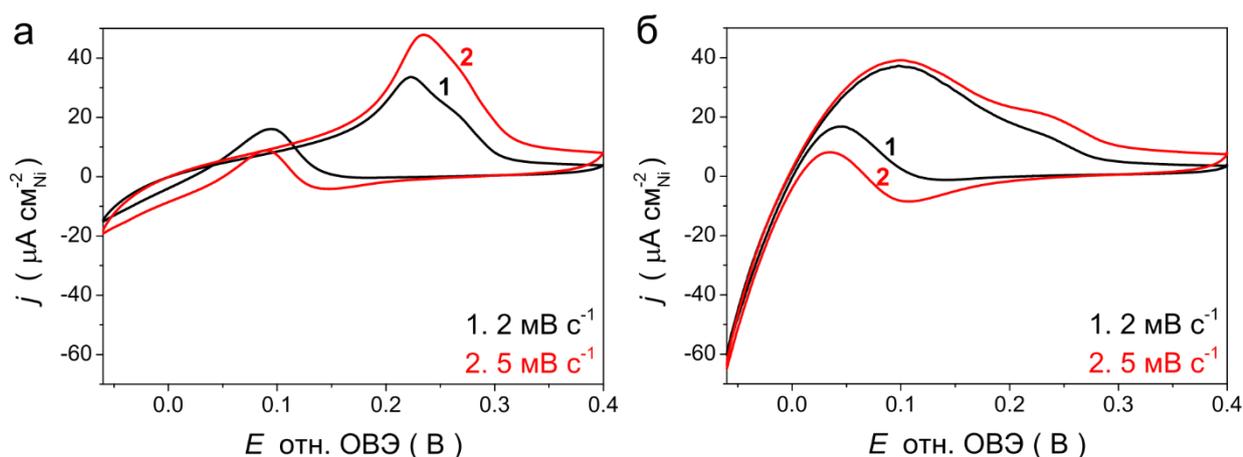


**Рис. 3.12** ЦВА, зарегистрированные для Хим. активированного Ni стержня в насыщенном  $\text{N}_2$  (а) или  $\text{H}_2$  (б) растворе  $0.10 \text{ М NaOH}$  при скорости вращения электрода  $0$  (кривая 1, черная) или  $1600$  (кривая 2, красная)  $\text{об мин}^{-1}$  и  $\nu = 20 \text{ мВ с}^{-1}$

#### *Электрокаталитическая активность Ni электродов в ВЭР*

Сравнение электрокаталитической активности Ni электродов в ВЭР проводилось путем сопоставления плотностей токов обмена, определенных на основе анализа области микрополяризации ЦВА, зарегистрированных при низких скоростях развертки потенциала в атмосфере водорода. Поскольку на катодном ходе кривых одновременно с ВЭР происходит также восстановление поверхностных (гидр)оксидов никеля, образованных при положительных потенциалах (Рис. 3.13а), для анализа использовался анодный ход ЦВА.

Скорость развертки потенциала для данных измерений составляла  $5 \text{ мВ с}^{-1}$  несмотря на то, что при меньших значениях  $\nu$  гистерезис между анодным и катодным ходом кривых уменьшается (Рис. 3.13). Такой выбор был обусловлен необходимостью максимально уменьшить время приложения предельных значений потенциалов, при которых может происходить нежелательное образование  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  (вблизи анодного предела) или  $\text{NiH}_x$  (вблизи катодного предела), чтобы избежать их влияния на кинетику ВЭР. Кроме того, следует отметить, что значения активности, полученные из анализа кривых, зарегистрированных при 2 и  $5 \text{ мВ с}^{-1}$ , отличались в пределах 5%.



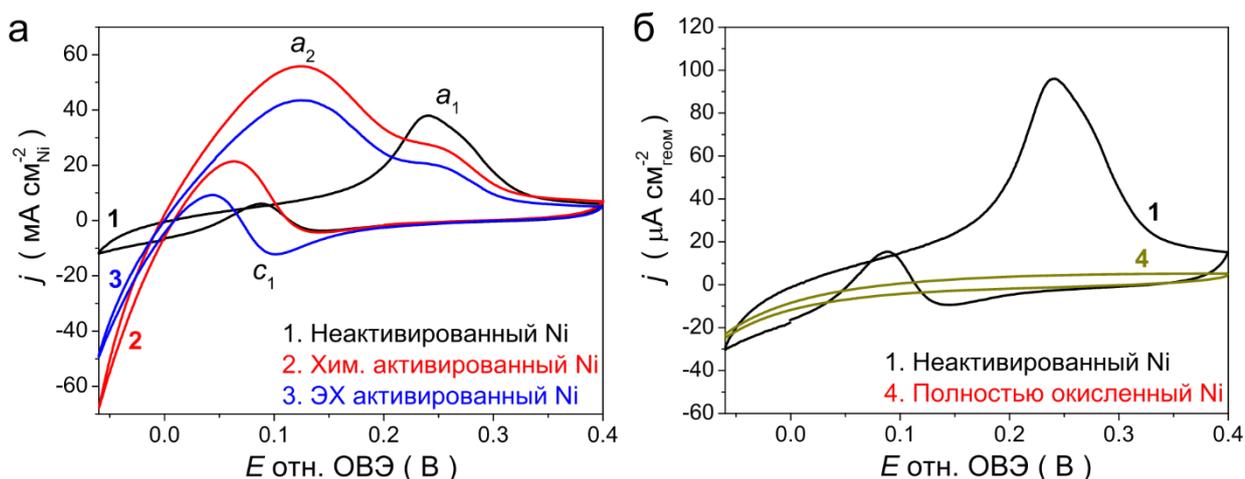
**Рис. 3.13** ЦВА, зарегистрированные для (а) неактивированного и (б) Хим. активированного Ni стержня в насыщенном водородом растворе  $0.10 \text{ М NaOH}$  при скорости развертки  $\nu = 2$  (кривая 1, черная) или 5 (кривая 2, красная)  $\text{мВ с}^{-1}$

Для сравнения удельных электрокаталитических активностей Ni электродов в ВЭР токи обмена нормировались либо на электрохимическую ( $\mu\text{А}\cdot\text{см}^{-2}_{\text{Ni}}$ ), либо на геометрическую ( $\mu\text{А}\cdot\text{см}^{-2}_{\text{геом}}$ ) площадь поверхности поликристаллического Ni стержня, как описано в Разделе 2.3.4.3 (Таблица 3.1).

Типичные ЦВА, полученные в атмосфере водорода с использованием поликристаллического Ni стержня, поверхность которого была предобработана различными способами, представлены на Рис. 3.14. Как можно заметить, реакция окисления водорода на неактивированном Ni начинается при относительно высоких анодных перенапряжениях ( $E > 0.15 \text{ В}$ ), что связано с низкой активностью металлического Ni в ВЭР ( $2.3 \pm 0.1 \mu\text{А см}^{-2}_{\text{Ni}}$ ). В то же время на активированном Ni окисление водорода начинается уже вблизи равновесного потенциала водородного электрода, достигая максимальных плотностей тока при  $0.10 < E < 0.15 \text{ В}$ . Анализ данных Таблицы 3.1 показывает, что удельная активность ЭХ

и Хим. активированных Ni электродов выше таковой для неактивированных электродов приблизительно в 7 и 9 раз соответственно. Следует отметить, что указанное возрастание активности не является артефактом, связанным с нормированием на меньшую величину поверхности. Действительно после частичного окисления поверхности Ni электродов активность, отнесенная к геометрической площади поверхности, также возрастает (прибл. в 5 раз).

Важно подчеркнуть, что только часть поверхности активированных электродов покрыта (гидр)оксидами (см. Раздел 3.2.1), тогда как полное окисление поверхности электрода (достигаемое, например, после циклирования до  $E = 1.6$  В) приводит к блокированию активных центров металла, необходимых для адсорбции водорода [181], и, как следствие, подавлению активности Ni в реакции анодного окисления водорода (Рис. 3.14б).

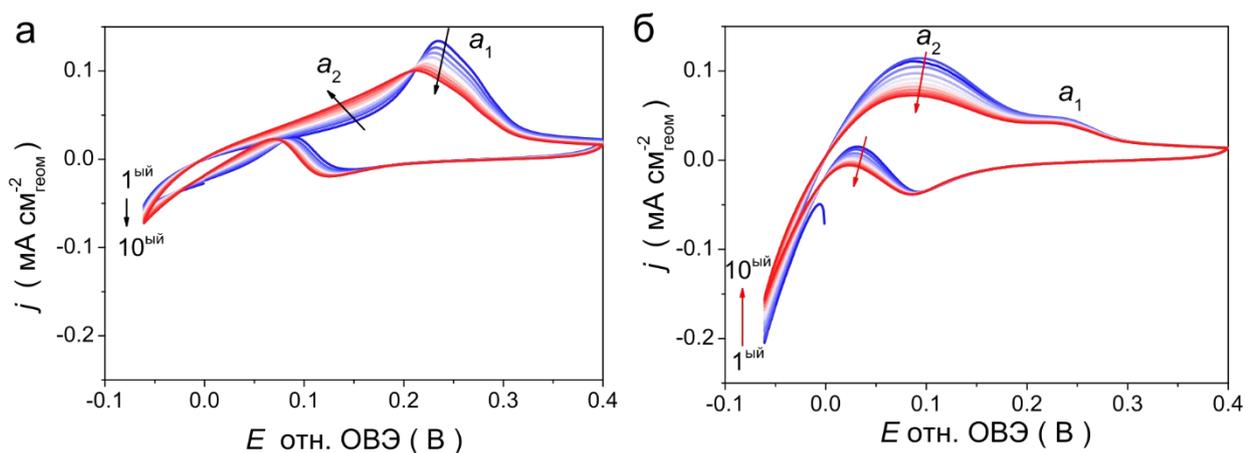


**Рис. 3.14** ЦВА, зарегистрированные в насыщенном водородом растворе 0.10 М NaOH при  $\nu = 5$  мВ с<sup>-1</sup> для неактивированного (кривая 1, черная), Хим. активированного (кривая 2, красная) и ЭХ активированного (кривая 3, синяя) Ni стержней. Для сравнения на панели (б) представлена ЦВА, полученная для полностью окисленного Ni стержня (кривая 4, темно жёлтая). Токи на графиках нормированы на (а)  $S_{ЭХ}$  и (б)  $S_{геом.}$

**Таблица 3.1** Значения удельных электрокаталитических активностей в ВЭР, полученные для поликристаллического Ni стержня после различной предобработки его поверхности

Электрод	$S_{ЭХ} / \text{см}^2$	Плотность тока обмена	
		$j_0, \mu\text{A}\cdot\text{см}^{-2}_{\text{Ni}}$	$j_0, \mu\text{A}\cdot\text{см}^{-2}_{\text{геом}}$
Неактивированный Ni стержень	$0.52 \pm 0.03$	$2.3 \pm 0.1$	$6.0 \pm 0.6$
Хим. активированный Ni стержень	$0.35 \pm 0.03$	$20 \pm 2$	$33 \pm 5$
ЭХ активированный Ni стержень	$0.42 \pm 0.04$	$14 \pm 2$	$29 \pm 3$

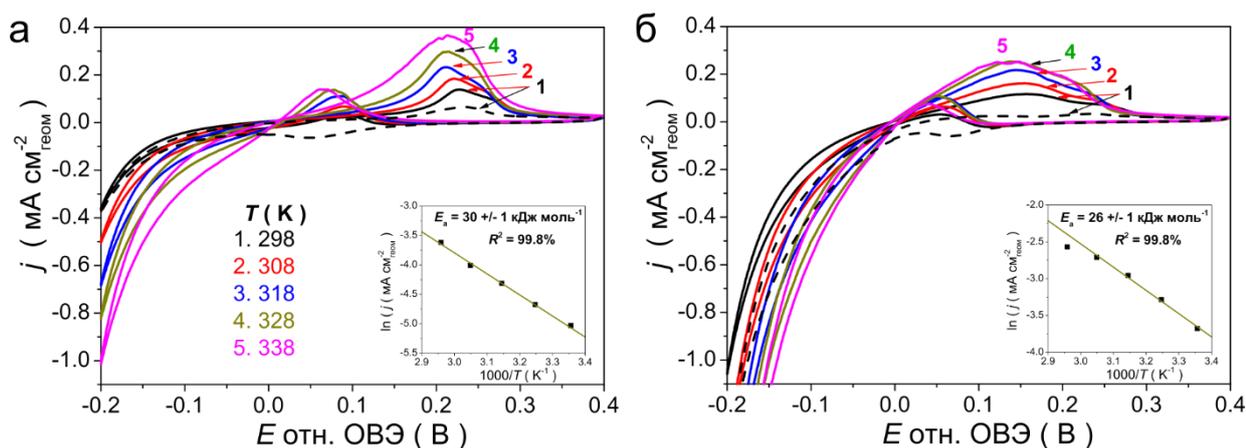
Как было отмечено в экспериментальной части, каждая отдельная ЦВА кривая для неактивированного Ni стержня, представленная в данной главе, была зарегистрирована в отдельном эксперименте непосредственно после полировки электрода (см. Раздел 2.3.4.1). Это было необходимо для получения воспроизводимого состояния поверхности Ni электрода с минимальным вкладом стабильных форм (гидр)оксидов никеля. Интересно проследить за эволюцией формы ЦВА в процессе записи нескольких последовательных циклов при  $\nu = 5 \text{ мВ с}^{-1}$  в атмосфере  $\text{H}_2$  для неактивированной и активированной поверхности. Из Рис. 3.15а видно, что в случае неактивированного электрода токи окисления и выделения водорода возрастают в последовательных циклах, в частности, в области потенциалов пика  $a_2$ . Наблюдаемое увеличение токов можно предположительно отнести к образованию стабильных поверхностных оксидов, которые не восстанавливаются в исследуемой области потенциалов. После записи ~10 циклов изменения ЦВА становятся менее выраженными, тогда как удельная активность в ВЭР увеличивается до 1.5 раз по сравнению с начальными значениями для неактивированного Ni стержня. Продолжительное циклирование ЭХ активированного Ni стержня приводит, напротив, к уменьшению его удельной активности в ВЭР (Рис. 3.15б). Данный процесс сопровождается уменьшением токов в области потенциалов пика  $a_2$  и, вероятно, связан с частичным восстановлением поверхностных (гидр)оксидов Ni, предварительно образованных в процессе активации электрода. После записи 10 циклов, удельная активность в ВЭР такого электрода уменьшается примерно в 1.5 раза по сравнению с исходными значениями, тогда как дальнейшее падение происходит с существенно меньшей скоростью.



**Рис. 3.15** ЦВА, полученные путем регистрации 10 последовательных циклов для (а) неактивированного и (б) ЭХ активированного Ni стержня в насыщенном водородом растворе 0.10 М NaOH при  $\nu = 5 \text{ мВ с}^{-1}$ .

### 3.3.2. Влияние температуры на кинетику ВЭР

Для более детального изучения кинетики ВЭР, в том числе в зависимости от состояния поверхности Ni электрода, была проведена серия экспериментов при различных значениях температуры. Сопоставление ЦВА, полученных в атмосфере водорода и азота (Рис. 3.5 и 3.16), показывает, что с увеличением температуры токи окисления водорода возрастают в бóльшей степени по сравнению с токами окисления Ni электрода. Аналогично, токи выделения водорода также увеличиваются с температурой, подтверждая тем самым результаты более ранних работ [78,241,244,254]. Интересно отметить, что резкое увеличение токов (при  $E < 0.15 \text{ В}$ ) на катодном ходе ЦВА, полученных для неактивированного Ni стержня, наблюдается в том числе при повышенных температурах, причем разница между анодными и катодными токами возрастает с увеличением температуры (Рис. 3.16а). В то же время на ЦВА, полученных для ЭХ активированного Ni стержня, практически одинаковый наклон в области микрополяризации был зафиксирован как для анодного, так и для катодного хода ЦВА (Рис. 3.16б), свидетельствуя тем самым о сходном состоянии поверхности электрода в обоих случаях.



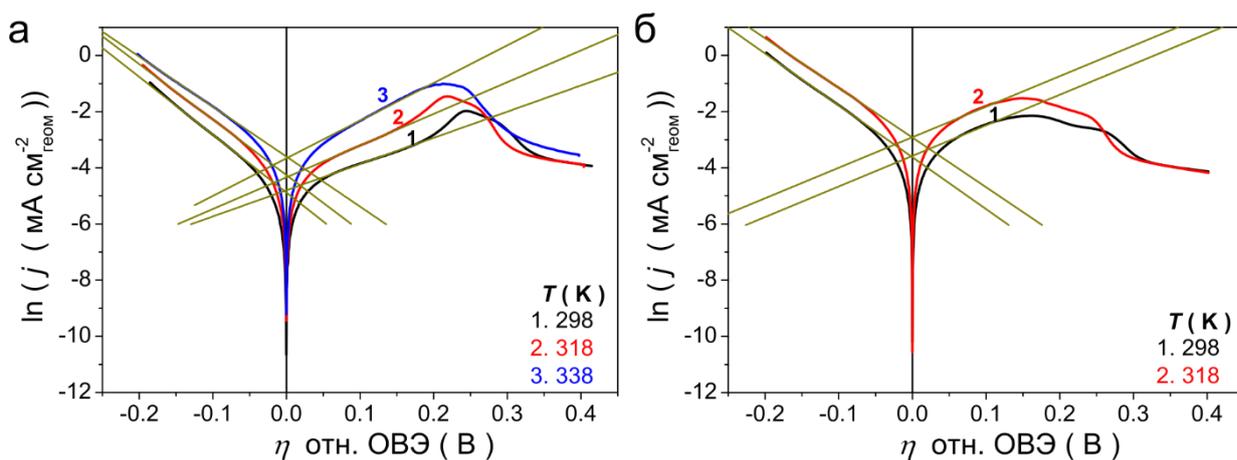
**Рис. 3.16** ЦВА, зарегистрированные для (а) неактивированного и (б) ЭХ активированного Ni стержня в насыщенном водородом растворе 0.10 М NaOH при  $\nu = 5 \text{ мВ с}^{-1}$  и  $298 \leq T \leq 338 \text{ К}$ ; Для сравнения пунктирными линиями приведены ЦВА, зарегистрированные в атмосфере азота при  $T = 298 \text{ К}$  и  $\nu = 5 \text{ мВ с}^{-1}$ . Вставки на графиках показывают зависимость плотности тока обмена от температуры в Аррениусовских координатах.

Определение удельных электрокаталитических активностей в ВЭР для неактивированного и ЭХ активированного Ni стержней (Таблица 3.2), а также линейный характер зависимости логарифма  $j_0$  от  $T^{-1}$  (вставки на Рис. 3.16) позволили нам рассчитать значения кажущейся энергии активации ВЭР ( $E_a$ ), которая составила  $30 \pm 1$  и  $26 \pm 1$  кДж моль $^{-1}$  для неактивированного и активированного состояния поверхности соответственно. При этом отклонение величины  $j_0$  от линейной зависимости, наблюдаемое в случае ЭХ активированного Ni стержня при  $T = 338 \text{ К}$ , коррелирует с изменением формы ЦВА, представленной на Рис. 3.16б и, вероятно, обусловлено двумя факторами: (i) более сильным (возможно, чрезмерным) окислением поверхности электрода во время циклирования до  $E = 1.0 \text{ В}$  и (ii) возможным лимитированием скорости ВЭР медленной стадией диффузии  $\text{H}_2$ , а не кинетикой процесса как в случае более низких значений  $j_0$ . Определенные нами значения  $E_a$  сопоставимы со значениями, рассчитанными для реакции выделения водорода в работах Вокрис и Поттер ( $24 \text{ кДж моль}^{-1}$  [63]), Kibria и соавт. ( $35$  и  $27 \text{ кДж моль}^{-1}$ , при низких и высоких катодных перенапряжениях соответственно [254]) и Нуот ( $21 \text{ кДж моль}^{-1}$  [244]), в то время как некоторыми исследователями были получены более высокие значения ( $58 \text{ кДж моль}^{-1}$  [78],  $60 \text{ кДж моль}^{-1}$  [241],  $60$  и  $73 \text{ кДж моль}^{-1}$  [261]). Значения  $E_a$ , определенные для поликристаллического Ni стержня, сопоставимы с энергиями активации, измеренными для Pt/C, Ir/C и Rh/C в щелочной среде ( $29.6 \pm 0.4$ ,  $32.8 \pm 0.4$ ,  $26.6 \pm 0.7 \text{ кДж моль}^{-1}$  соответственно [36]), тогда как для Pd/C были получены несколько более высокие значения ( $38.9 \pm 3.0$  [36]).

**Таблица 3.2** Значения удельных электрокаталитических активностей в ВЭР, полученные для неактивированного и ЭХ активированного Ni стержней при различной температуре

Температура, К	$j_0, \mu\text{A cm}^{-2}_{\text{геом}}$					$E_a,$ кДж моль <sup>-1</sup>
	298	308	318	328	338	
Неактивированный Ni	6.8	9.3	13.4	18.2	26.8	$30 \pm 1$
ЭХ активированный Ni	25.3	37.5	52.1	66.4	76.7	$26 \pm 1$

Дополнительно был проведен анализ анодного хода ЦВА в соответствии с уравнением Тафеля (ур. 1.18) как в анодной, так и в катодной области потенциалов. Полученные в результате кривые представлены на Рис. 3.17. Было установлено, что Тафелевский наклон для неактивированного Ni стержня, определенный в области малых *катодных* перенапряжений ( $-0.20 < \eta < -0.07$  В), изменяется в диапазоне 115 – 130 мВ, что практически соответствует изменению коэффициента  $RT/F$  в ур. 1.18 с изменением температуры и согласуется с литературными данными [50,126,166,244,256,257] (Таблица 3.3). При этом величина кажущегося коэффициента переноса заряда  $\alpha$  практически постоянна и равна  $0.52 \pm 0.01$ , а определенные в соответствии с ур. 1.18 значения плотности токов обмена согласуются с таковыми, рассчитанными на основе анализа области микрополяризации ЦВА. Исследование области потенциалов *анодного окисления водорода* ( $0.06 < \eta < 0.12$  В) указывает на значительное изменение Тафелевского наклона при изменении температуры (Таблица 3.3). Данное поведение, по-видимому, обусловлено существенным вкладом токов окисления никеля в данной области потенциалов, в особенности, при низких температурах. Последнее следует из сравнения ЦВА, зарегистрированных в атмосфере азота и водорода (Рис. 3.16а). При более высоких температурах с увеличением вклада токов окисления водорода и смещением потенциала активации данного процесса в сторону более отрицательных значений происходит уменьшение Тафелевского наклона. При этом его величина приближается к значениям, полученным в области катодного выделения водорода (Таблица 3.3).



**Рис. 3.17** ЦВА, зарегистрированные в атмосфере водорода при  $\nu = 5 \text{ мВ с}^{-1}$  и построенные в координатах Тафеля для (а) неактивированного и (б) ЭХ активированного Ni стержня при различных температурах.

Поведение ЭХ активированного электрода (Рис. 3.17б) отличается от описанного выше. Величина Тафелевского наклона как для реакции выделения водорода, так и для реакции окисления водорода изменяется с температурой в соответствии с изменением коэффициента  $RT/F$ , и составляет 125 – 130 мВ и 210 – 220 мВ для реакций выделения и окисления водорода соответственно. Высокие значения, полученные в при анодных перенапряжениях, вероятно, связаны с влиянием на величину токов окисления водорода процесса окисления поверхности никеля, даже при относительно низких потенциалах (0.05 – 0.15 В).

**Таблица 3.3** Значения Тафелевского наклона, определенные (с точностью  $\pm 1 \text{ мВ}$ ) при различных температурах

	Интервал потенциалов	Тафелевский наклон в зависимости от температуры, мВ				
		298 К	308 К	318 К	328 К	338 К
Неактивированный Ni	$-0.20 < \eta < -0.07 \text{ В}$	115	116	116	123	129
	$0.06 < \eta < 0.12 \text{ В}$	246	214	203	180	172
ЭХ активированный Ni	$-0.20 < \eta < -0.07 \text{ В}$	125	128	130	131	130
	$0.06 < \eta < 0.12 \text{ В}$	211	214	212	219	218

### 3.3.3. Кинетическое моделирование ВЭР в приближении среднего поля

В заключительном разделе текущей главы представлен анализ данных кинетического моделирования, проведенного для выяснения механизма ВЭР на металлическом и частично окисленном Ni электродах, а также установления природы ускорения кинетики ВЭР в

присутствии поверхностных (гидр)оксидов никеля. Кинетическая модель была разработана с использованием приближения среднего поля, что *a priori* накладывает определенные ограничения при обсуждении полученных результатов. Тогда как поверхность неактивированного Ni стержня может считаться относительно однородной, в случае активированных электродов, в результате *частичного* восстановления поверхности электрода, не исключено возникновение островков (гидр)оксидов Ni [79,279,280]. Это может приводить к появлению на поверхности реакционных центров с различными свойствами и, как следствие, различной кинетикой ВЭР на них. Между тем в рамках разработанной модели поверхность считалась однородной даже в случае активированного электрода. Данное приближение обусловлено отсутствием *in situ* информации о состоянии поверхности и распределении на ней различных центров, а также необходимостью упрощения модели.

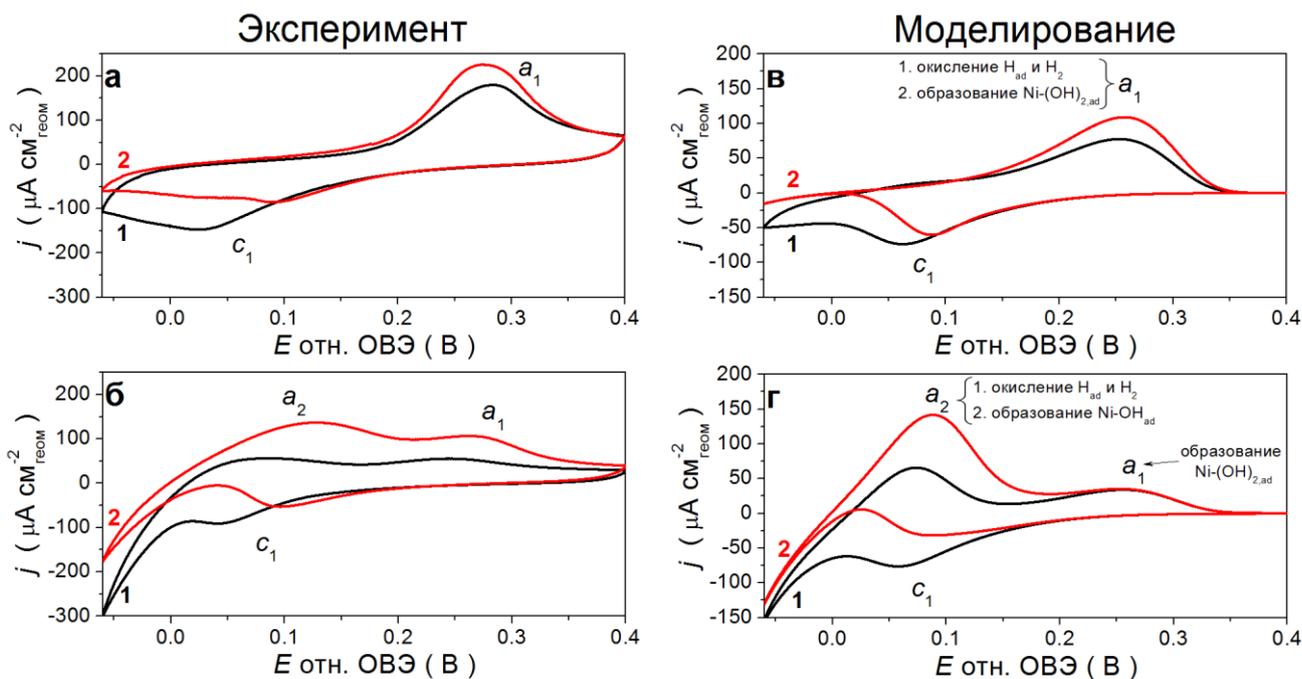
Учитывая многообразие электрохимических процессов, протекающих на поверхности Ni электродов, целью разработанной модели являлось нахождение самосогласованного объяснения экспериментальных результатов, которое не противоречило бы накопленной в литературе информации относительно кинетики ВЭР [126,241,253,257], а не точное определение констант скоростей отдельных стадий процесса.

На основании результатов РФЭС измерений было выдвинуто предположение, что присутствие NiO (совместно с металлическими центрами Ni<sup>0</sup>) на поверхности активированного электрода обуславливает наблюдаемые изменения формы ЦВА в щелочном электролите, а также увеличение активности никеля в ВЭР. Предложенная гипотеза может быть далее подкреплена анализом литературных данных по энергиям адсорбции различных соединений (H<sub>ad</sub>, OH<sub>ad</sub>, O<sub>ad</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>ad</sub>) на поверхности Ni [135,142–144,150,155,157–159], представленном в Разделе 1.3.1. Подтверждая высокую степень сродства никеля к кислороду, DFT расчёты показали, что O<sub>ad</sub> и OH<sub>ad</sub> прочно адсорбируются на поверхности металлического Ni [135,150,155]. Кроме того, рассчитанная энергия адсорбции атомов H<sub>ad</sub> на поверхности никеля также довольно высока (по сравнению, например, с адсорбцией на Pt), что считается одной из вероятных причин низкой активности Ni в ВЭР [27,135,136]. В то же время расчёты показали, что энергия связей Ni-H<sub>ad</sub> и Ni-OH<sub>ad</sub> уменьшается в присутствии адсорбированных атомов кислорода [150,155]. Данное обстоятельство в соответствии с принципом Сабатье должно способствовать увеличению

активности Ni в ВЭР. Расчеты также показали, что энергия связи слабо адсорбированных на Ni молекул  $H_2O_{ad}$  увеличивается вблизи атомов кислорода [135,150,155]. Это может приводить к изменению кинетики стадии Фольмера и, как следствие, изменению активности Ni в ВЭР.

#### *Сравнение металлического и частично окисленного Ni электродов*

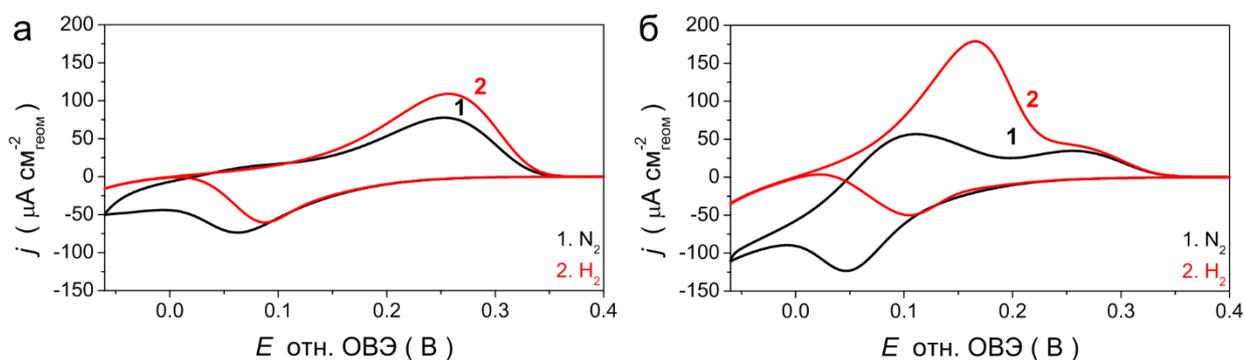
Для описания процессов, протекающих на поверхности Ni электродов в области низких потенциалов, в основу кинетической модели были заложены три уравнения (Тафеля, Гейровского, Фольмера), определяющие механизм ВЭР (ур. 2.8 – 2.10), а также два уравнения, описывающие процесс двухстадийного окисления никеля с образованием  $Ni(OH)_2$  (ур. 2.6 и 2.7). Предполагая, что энергия Гиббса для адсорбированных атомов водорода ( $\Delta_{ad}G^0_H$ ) отличается на поверхности неактивированного и активированного Ni электродов, были подобраны таким образом два набора констант скоростей (для активированной и неактивированной поверхности), чтобы воспроизвести основные характеристики соответствующих вольтамперных кривых (Приложение 2). При этом выбор констант скоростей стадий окисления никеля ( $k_4^0$ ,  $k_{-4}^0$ ,  $k_5^0$ ,  $k_{-5}^0$ ) осуществлялся путем моделирования положения редокс пиков  $a_1$  и  $c_1$  на ЦВА, полученных в атмосфере азота. Константы  $k_1^0$ ,  $k_2^0$ , и  $k_{-3}^0$  определялись на основе моделирования токов ВЭР, в то время как выбор констант скоростей для обратных реакций  $k_{-1}^0$ ,  $k_{-2}^0$ , и  $k_3^0$  основывался на величине  $\Delta_{ad}G^0_H$ . Было обнаружено, что для воспроизведения экспериментально наблюдаемого резкого уменьшения токов окисления водорода при потенциалах выше 0.15 В необходимо предположить относительно быстрое протекание стадий окисления никеля ( $k_4^0$  и  $k_5^0$ ) по сравнению со скоростью стадии Фольмера ( $k_3^0$ ). Кроме того, с целью уменьшения количества переменных, были предположены одинаковые значения констант скоростей  $k_4^0$ ,  $k_{-4}^0$ ,  $k_5^0$ ,  $k_{-5}^0$  для активированного и неактивированного Ni электродов.



**Рис. 3.18** Сравнение экспериментальных (а, б) и модельных (в, г) ЦВА, полученных для неактивированного (а, в) и Хим. активированного (б, г) Ni стержней в насыщенном азотом (кривая 1, черная) или водородом (кривая 2, красная) растворе 0.10 М NaOH при  $\nu = 20$  мВ  $\text{с}^{-1}$  и  $T = 298$  К.

На Рис. 3.18а и в представлено сравнение экспериментальных и модельных ЦВА для неактивированного Ni стержня в атмосфере  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$ . Основные экспериментально наблюдаемые особенности, такие как наличие анодного ( $a_1$ ) и катодного ( $c_1$ ) пиков на ЦВА в инертной атмосфере, а также низкая активность металлического Ni в ВЭР могут быть качественно воспроизведены, если предположить, что  $\Delta_{\text{ad}}G^0_{\text{H}} = -0.10$  эВ (остальные параметры представлены в Приложение 2). Низкая скорость реакции окисления водорода в области потенциалов  $[0 - 0.15 \text{ В}]$  может быть объяснена, с одной стороны, прочной адсорбцией атомарного водорода на поверхности Ni, а, с другой стороны, относительно низкой константой скорости стадии Фольмера. Скорость электрокаталитического окисления водорода возрастает с потенциалом и начинает заметно превышать фоновые токи при  $E > \sim 0.15 \text{ В}$ , тогда как при потенциалах  $E > \sim 0.25 \text{ В}$  происходит спад токов окисления водорода, который обусловлен образованием на поверхности электрода монослоя гидроксида никеля. Как показано на Рис. 3.18в, согласно разработанной кинетической модели, в инертной атмосфере пик  $a_1$  соответствует вкладу двух процессов: электрохимической десорбции  $\text{H}_{\text{ad}}$  и образованию  $\text{Ni}(\text{OH})_{2,\text{ad}}$ , что согласуется с выводами работы Hall и соавт. [64].

В случае частично окисленной поверхности Ni электрода экспериментально наблюдаемое изменение формы ЦВА и увеличение активности Ni в ВЭР можно объяснить, если предположить уменьшение энергии связи Ni-H<sub>ad</sub> в присутствии оксида никеля, что соответствует увеличению значения  $\Delta_{ad}G^0_{H}$  на  $\sim 0.08$  эВ. Это предположение позволило также воспроизвести появление пика  $a_2$  (см. Рис. 3.18б и г), который на основе данных кинетического моделирования был отнесен к окислению H<sub>ad</sub> и образованию Ni-OH<sub>ad</sub>, что согласуется с предположениями, высказанными в некоторых более ранних работах [62,66,115]. В то же время окисление Ni-OH<sub>ad</sub> с образованием Ni(OH)<sub>2,ad</sub> по-прежнему происходит в интервале потенциалов пика  $a_1$ . Кроме того, как продемонстрировано на Рис. 3.19, существенное увеличение активности в ВЭР в случае активированного Ni не может быть объяснено только увеличением  $\Delta_{ad}G^0_{H}$ , но также требует увеличения на порядок величины константы скорости  $k_3^0$  стадии Фольмера, что, по-видимому, связано с изменениями в двойном электрическом слое на границе раздела металл/электролит в присутствии оксидных центров на поверхности электрода [47]. Данное наблюдение согласуется с результатами DFT расчётов, которые предсказывают влияние адсорбированных по соседству атомов O<sub>ad</sub> не только на энергию связей Ni-H<sub>ad</sub> и Ni-OH<sub>ad</sub>, но также и на прочность адсорбции молекул воды на поверхности никеля [150,155].

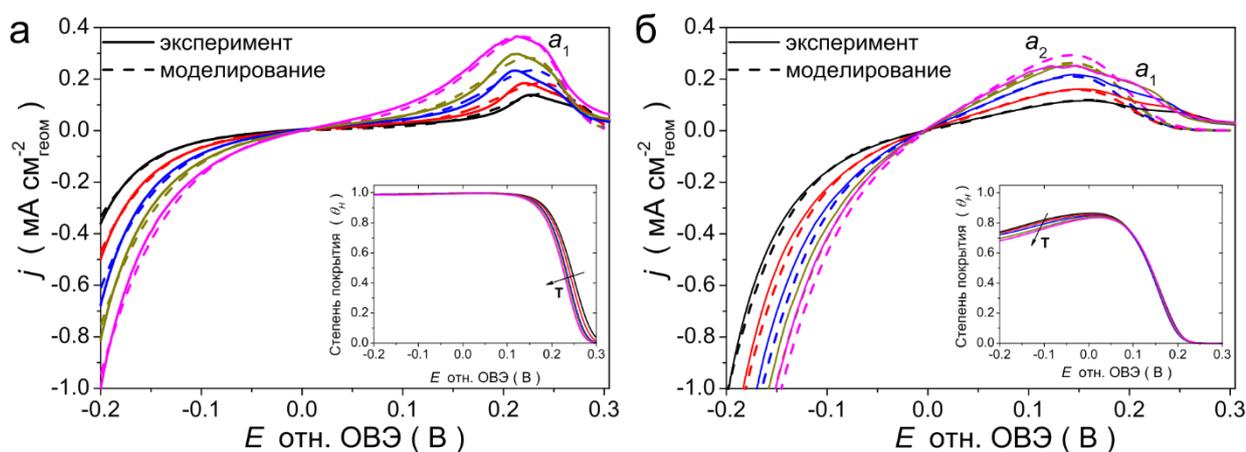


**Рис. 3.19** Модельные ЦВА, полученные после изменения  $\Delta_{ad}G^0_{H}$  с -0.10 до -0.02 эВ (а), либо 10 кратного увеличения  $k_3^0$  (б) по сравнению с параметрами, определенными для неактивированного Ni, в отсутствие (кривая 1, черная) или присутствии (кривая 2, красная) водорода при  $\nu = 20$  мВ с<sup>-1</sup> и  $T = 298$  К.

#### Влияние температуры на кинетику ВЭР

Для того определения механизма ВЭР, а также уточнения кинетических параметров отдельных стадий процессов, протекающих на поверхности активированного и неактивированного Ni электродов, разработанная кинетическая модель была использована для описания экспериментальных ЦВА, полученных при различных температурах. При этом

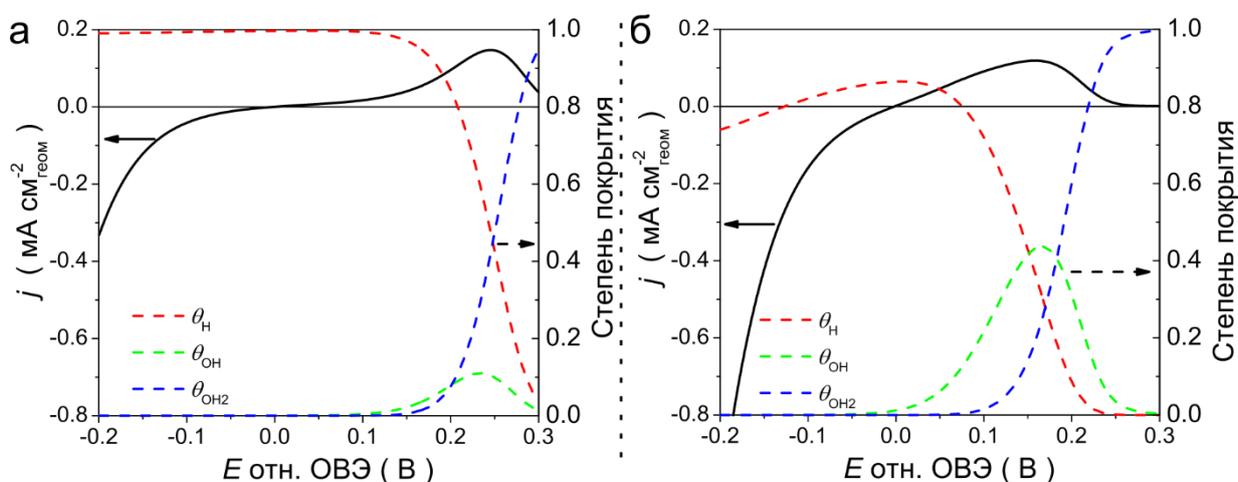
значения констант скоростей стадий Тафеля, Гейровского и Фольмера были подобраны таким образом, чтобы описать анодный ход ЦВА, зарегистрированных в атмосфере  $H_2$  (Рис. 3.16). Для определения констант скоростей процессов окисления никеля использовались ЦВА, полученные в инертной атмосфере (Рис. 3.5). Как было показано выше, в области потенциалов анодного пика  $a_1$  протекают два процесса: окисление прочно адсорбированного  $H_{ad}$  и образование  $Ni(OH)_2$ . Учитывая это, а также тот факт, что температурный сдвиг пика  $a_1$  существенно превосходит смещение катодного пика  $c_1$  (Рис. 3.5), можно предположить, что положение пика  $a_1$  определяется главным образом кинетикой процесса электрохимической десорбции  $H_{ad}$ . В связи с этим, подбор констант скорости окисления  $Ni$  осуществлялся таким образом, чтобы описать положение катодного пика  $c_1$  на ЦВА, полученных в инертной атмосфере, а также промоделировать резкое уменьшение токов окисления водорода, наблюдаемое на анодном ходе ЦВА в атмосфере водорода. Как и ранее, с целью уменьшения количества варьируемых параметров использовался одинаковый набор констант  $k_4^0, k_{-4}^0, k_5^0, k_{-5}^0$  для неактивированного и ЭХ активированного  $Ni$  электродов (Приложение 3).



**Рис. 3.20** Сравнение экспериментальных (сплошные линии) и модельных (пунктирные линии) кривых ЦВА, полученных для (а) неактивированного и (б) ЭХ активированного  $Ni$  стержня в насыщенном водородом растворе  $0.10\text{ M NaOH}$  при  $\nu = 5\text{ мВ с}^{-1}$  и  $298 \leq T \leq 338\text{ K}$ . Вставки показывают покрытие поверхности  $Ni$  адсорбированным водородом в зависимости от приложенного потенциала.

На Рис. 3.20а представлено сравнение экспериментальных и модельных ЦВА, полученных в атмосфере водорода для неактивированного  $Ni$  стержня. Разработанная модель позволяет воспроизвести экспериментальные данные во всем изученном интервале

потенциалов, если предположить  $\Delta_{ad}G^0_{H} = -0.15$  эВ<sup>c</sup>, а также считая, что константы скоростей стадий Гейровского и Фольмера увеличиваются с ростом температуры (Рис. 3.22а, Приложение 3), в то время как вклад стадии Тафеля в ВЭР на металлическом никеле является несущественным. Как видно из вставки на Рис. 3.20а, высокая степень покрытия поверхности Ni прочно адсорбированным  $H_{ad}$  наблюдается вплоть до  $E \approx 0.15$  В, что соответствует ранее сделанным выводам. В то же время при более высоких потенциалах одновременно с окислением  $H_{ad}$  начинается окисление поверхности Ni, которое достигает максимума при  $E \approx 0.3$  В, приводя к полному ингибированию реакции окисления водорода (Рис. 3.21).

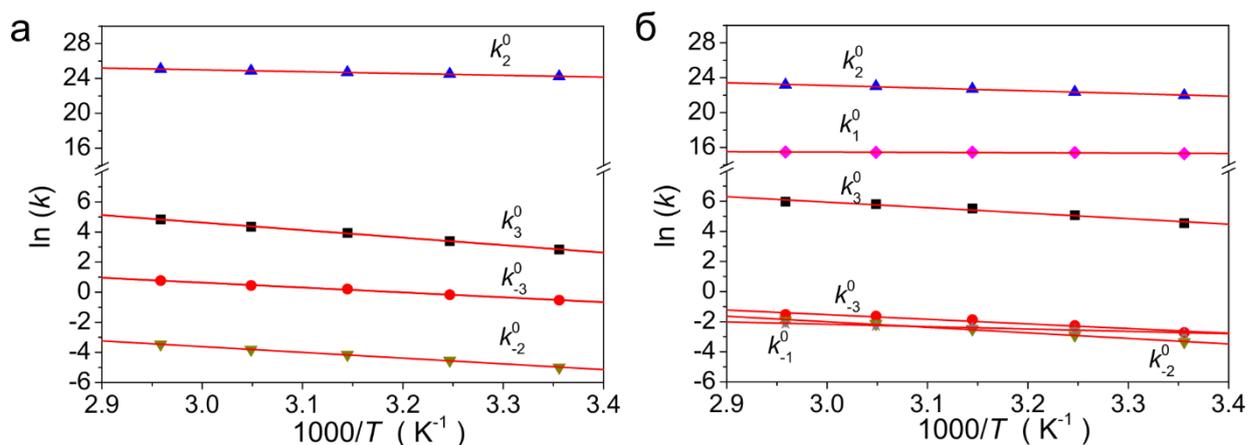


**Рис. 3.21** Модельные ЦВА кривые для (а) неактивированного и (б) ЭХ активированного Ni стержней в насыщенном водородом растворе 0.10 М NaOH при  $\nu = 5$  мВ с<sup>-1</sup> и  $T = 298$  К. Пунктирные кривые показывают степень покрытия поверхности электрода реакционными интермедиатами

На основе анализа констант скоростей, определенных для элементарных стадий ВЭР (Приложение 3, Рис. 3.22), можно сделать вывод о том, что на поверхности неактивированного Ni электрода ВЭР протекает в соответствии с механизмом Гейровского-Фольмера, что согласуется с работами других исследователей, в которых было предположено (практически) полное покрытие поверхности Ni адсорбированным  $H_{ad}$  в области потенциалов реакции выделения водорода [78,253,257]. Следует отметить, что в настоящей работе впервые показано, что механизм Гейровского-Фольмера применим не

<sup>c</sup> Более низкое значение  $\Delta_{ad}G^0_{H}$  в данном случае по сравнению с ранее определенной величиной (-0.10 эВ) свидетельствует о недооценке величины энергии связи Ni- $H_{ad}$  в предыдущих экспериментах

только к реакции выделения водорода на никеле, но и к реакции окисления водорода. Кроме того, на основании данных, представленных в Таблице 3.3, можно сделать вывод о том, что скорость катодного выделения водорода определяется обратной реакцией стадии Гейровского ( $k_{-2}^0$ ), тогда как скорость анодного окисления водорода контролируется прямой реакцией стадии Фольмера ( $k_3^0$ ). Рассчитанная для  $k_{-2}^0$  энергия активации практически совпадает с экспериментально определенным значением  $E_a$  (прибл. 32 и 30 кДж моль<sup>-1</sup> соответственно, Таблицы 3.2 и 3.3), в то время как энергия активации для  $k_3^0$ , согласно результатом моделирования, оказалась существенно выше (прибл. 42 кДж моль<sup>-1</sup>, Таблица 3.4).



**Рис. 3.22** Константы скоростей, рассчитанные для стадий Фольмера ( $k_{\pm 3}^0$ ), Гейровского ( $k_{\pm 2}^0$ ) и Тафеля ( $k_{\pm 1}^0$ ) и построенные в Аррениусовских координатах для (а) неактивированного и (б) ЭХ активированного Ni стержней

Как было показано выше, увеличение активности в ВЭР и изменение формы ЦВА на частично окисленном Ni электроде может быть воспроизведено, если предположить, что значение  $\Delta_{ad}G_{H}^0$  увеличивается в присутствии оксидных центров на поверхности Ni электрода. На основе анализа ЦВА, полученных при разных температурах, изменение  $\Delta_{ad}G_{H}^0$  составило  $\sim 0.10$  эВ (с  $-0.15$  до  $-0.05$  эВ). В интервале потенциалов  $[-0.2 - \sim 0.2$  В] наблюдается хорошее соответствие между экспериментальными и модельными вольтамперными кривыми для активированного Ni электрода (Рис. 3.20б). В то же время при  $E > 0.2$  В наблюдаются различия, которые, по-видимому, связаны с приближениями, использованными при разработке кинетической модели. Во-первых, процесс окисления поверхности Ni в реальности является более сложным, с возможным образованием многослойных островков  $Ni(OH)_2$  до полного покрытия поверхности гидроксидом никеля [79,80]. Во-вторых, на поверхности активированного электрода, вероятно, существует

несколько типов реакционных центров с различной активностью в ВЭР, тогда как в рамках приближения среднего поля, поверхность электрода считается однородной.

Несмотря на некоторые ограничения модели, на основе проведенного анализа можно сделать ряд качественных выводов. Было установлено, что ВЭР на поверхности активированного Ni протекает с участием всех трех элементарных стадий, хоть и с большим вкладом стадий Гейровского и Фольмера. При этом скорости обратных реакций стадий Фольмера ( $k_{-3}^0$ ) и Гейровского ( $k_{-2}^0$ ), участвующих в процессе катодного выделения водорода, сопоставимы, что приводит к уменьшению степени покрытия поверхности Ni адсорбированным  $H_{ad}$  по сравнению с неактивированным Ni электродом (Рис. 3.20). В то же время процесс анодного окисления водорода по-прежнему контролируется медленной стадией Фольмера ( $k_3^0$ ). Наконец, было обнаружено, что при переходе от металлического к частично окисленному Ni энергия активации, рассчитанная для прямой реакции стадии Фольмера, уменьшается с 42 до 34 кДж моль<sup>-1</sup> и становится сопоставимой со значением, полученным для прямой реакции стадии Гейровского (28 кДж моль<sup>-1</sup>). Экспериментально определенная кажущаяся энергия активации была еще ниже (прибл. 26 кДж моль<sup>-1</sup>), что также свидетельствует о вкладе стадии Тафеля в механизм ВЭР на активированном Ni.

**Таблица 3.4** Энергии активации и предэкспоненциальные множители, определенные для констант скоростей стадий Тафеля ( $k_{\pm 1}^0$ ), Гейровского ( $k_{\pm 2}^0$ ) и Фольмера ( $k_{\pm 3}^0$ ) из анализа Рис. 3.22

		$k_1^0$ , см <sup>3</sup> с <sup>-1</sup> моль <sup>-1</sup>	$k_{-1}^0$ , с <sup>-1</sup>	$k_2^0$ , см <sup>6</sup> с <sup>-1</sup> моль <sup>-2</sup>	$k_{-2}^0$ , с <sup>-1</sup>	$k_3^0$ , см <sup>3</sup> с <sup>-1</sup> моль <sup>-1</sup>	$k_{-3}^0$ , с <sup>-1</sup>
<b>Неактивированный Ni</b>	$E_a$ , кДж моль <sup>-1</sup>	-	-	17±1	32±1	42±1	27±1
	$A_i^0$	-	-	3.7·10 <sup>13</sup>	2.5·10 <sup>3</sup>	3.2·10 <sup>8</sup>	3.2·10 <sup>4</sup>
<b>ЭХ активированный Ni</b>	$E_a$ , кДж моль <sup>-1</sup>	4±1 <sup>d</sup>	13±1 <sup>d</sup>	28±1	33±1	34±2	30±2
	$A_i^0$	2.2·10 <sup>7</sup> <sup>d</sup>	12 <sup>d</sup>	2.9·10 <sup>14</sup>	2.1·10 <sup>4</sup>	1.1·10 <sup>8</sup>	1.1·10 <sup>4</sup>

### 3.4. Выводы к Главе 3

На основании проведенных в текущей главе экспериментов было установлено, что электрохимические и электрокаталитические свойства Ni в ВЭР существенно зависят от предобработки поверхности электрода. Так, если измерения проводились непосредственно

<sup>d</sup> Значения для стадии Тафеля определены с меньшей точностью по сравнению с остальными

после полировки поверхности Ni стержня, и его контакт с воздухом был минимальным, то электрокаталитическая активность Ni в ВЭР была низкой и составляла  $\sim 2 \mu\text{A cm}^{-2}_{\text{Ni}}$  или  $\sim 6 \mu\text{A cm}^{-2}_{\text{геом}}$  при нормировке токов обмена на электрохимическую или геометрическую площадь поверхности Ni электрода соответственно. Если, однако, Ni электрод был «активирован» путем частичного окисления либо при контакте с кислородом воздуха, либо электрохимически, то его активность в ВЭР возрастала до  $\sim 20 \mu\text{A cm}^{-2}_{\text{Ni}}$  ( $32 \mu\text{A cm}^{-2}_{\text{геом}}$ ) или  $\sim 15 \mu\text{A cm}^{-2}_{\text{Ni}}$  ( $29 \mu\text{A cm}^{-2}_{\text{геом}}$ ) соответственно для химической и электрохимической активации. На основании проведенных *ex situ* РФЭС измерений, увеличение активности было отнесено к наличию на поверхности активированного электрода существенного количества оксида NiO.

Данные кинетического моделирования указывают на то, что увеличение электрокаталитической активности Ni в присутствии поверхностных (гидр)оксидов обусловлено уменьшением энергии адсорбции атомов водорода, являющихся интермедиатом в ВЭР, а также увеличением константы скорости стадии Фольмера. Сделанные выводы согласуются с опубликованными DFT расчётами, предсказывающими уменьшение энергии связи Ni-H<sub>ад</sub> и увеличение энергии связи Ni-H<sub>2</sub>O<sub>ад</sub> в присутствии адсорбированных атомов кислорода на поверхности Ni. Кроме того, было установлено, что механизм ВЭР также зависит от степени окисленности поверхности Ni электрода. На поверхности металлического Ni ВЭР протекает по механизму Гейровского-Фольмера, причем стадия Фольмера является скоростью-определяющей для анодного процесса окисления водорода, тогда как скорость катодного выделения водорода контролируется стадией Гейровского. В то же время на поверхности «активированного» Ni электрода, где центры металлического Ni сосуществуют со «стабильными» окисленными участками, вклад стадии Тафеля в механизм ВЭР возрастает. При этом скорости стадий Гейровского и Фольмера сопоставимы в области потенциалов выделения водорода, тогда как реакция окисления водорода контролируется медленной стадией Фольмера.

Результаты данного исследования помимо прочего позволяют объяснить противоречивость опубликованных в литературе данных относительно электрокаталитической активности Ni в ВЭР и механизма этого процесса (механизм Гейровского-Фольмера или Тафеля-Фольмера), и отнести наблюдаемые противоречия к различиям в состоянии поверхности Ni электродов.

## ГЛАВА 4. НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ НИКЕЛЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

### 4.1. Введение

Для практического применения (например, для анодов ТПЩТЭ) необходимы высокодисперсные катализаторы с высоким процентным содержанием активного компонента, закрепленные на поверхности проводящего (как правило, углеродного) носителя. Такие материалы обеспечивают высокую площадь поверхности активного компонента, необходимую для изготовления компактных и высокоэффективных систем на основе ТЭ. Однако приготовление нанесенных Ni катализаторов традиционными методами, такими как пропитка по влагоемкости или адсорбция, зачастую приводят к образованию довольно крупных агломератов и, как следствие, низкой дисперсности. Альтернативный способ синтеза нанесенных катализаторов основан на методе электроосаждения, основным преимуществом которого является возможность варьирования структуры и размера частиц путем изменения параметров электроосаждения, таких как потенциал, время и состав электролитической ванны. Кроме того, данный метод позволяет получить наноструктурированные материалы с высоким содержанием межкристаллитных границ, для которых было обнаружено увеличение активности в ряде каталитических [281,282] и электрокаталитических [283–288] процессов.

Принимая во внимание вышперечисленное, основные задачи в текущей главе были сформулированы следующим образом:

- (i) Разработать процедуру электроосаждения, позволяющую получить наночастицы Ni относительно небольшого размера с высокой их плотностью на поверхности углеродного носителя;
- (ii) Сравнить электрохимическое поведение полученных образцов, а также их электрокаталитическую активность в ВЭР с результатами исследования поликристаллического Ni стержня;
- (iii) Выяснить, какое влияние оказывает окислительная предобработка поверхности полученных электродов на их активность в ВЭР.

Для определения параметров электроосаждения на первом этапе была проведена серия экспериментов по электроосаждению Ni на поверхность непористого СУ носителя. После отработки процедуры электроосаждения и выявления основных характеристик,

свойственных полученным образцам, была синтезирована также серия образцов с использованием коммерческого углеродного носителя Вулкан XC-72, что позволило впервые получить катализатор с высоким содержанием (~40 вес.%) наночастиц Ni малого размера (~10 нм).

## 4.2. Никель, электроосажденный на непористый СУ носитель

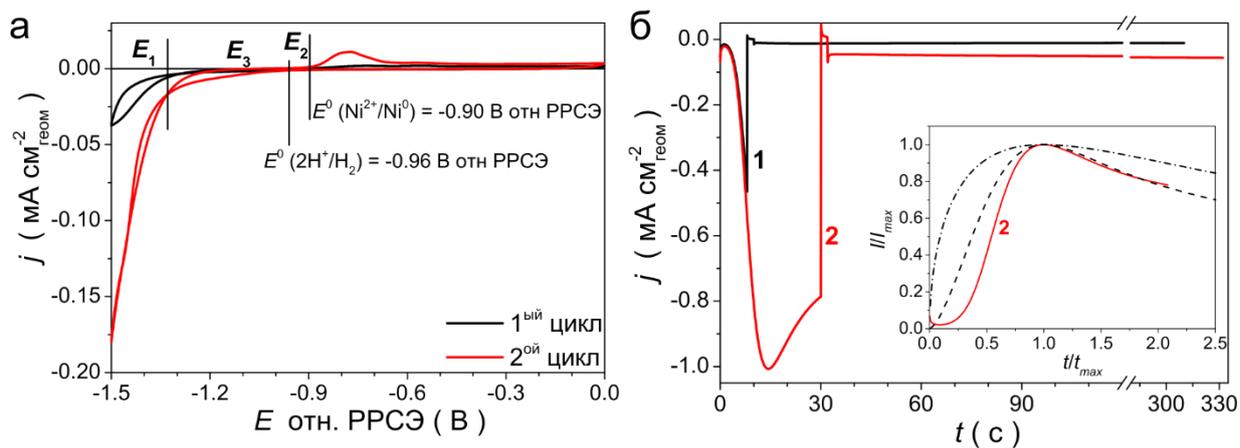
### 4.2.1. Выбор параметров электроосаждения и исследование приготовленных образцов физико-химическими методами

Для синтеза наноструктурированных катализаторов использовали процедуру потенциостатического осаждения в электролитической ванне, содержащей 0.01 М NiSO<sub>4</sub> и 0.10 М (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Определение интервала потенциалов осаждения Ni проводили на основе ЦВА, зарегистрированных в инертной атмосфере при скорости развертки 20 мВ с<sup>-1</sup>, и с использованием СУ стержня в качестве рабочего электрода (Рис. 4.1а). Можно видеть, что осаждение никеля на первом цикле (катодный ход) происходит при потенциалах  $E < -1.2$  В отн. РРСЭ<sup>е</sup>, а на анодном ходе ЦВА наблюдается так называемая «нуклеационная петля», типичная для процессов нуклеации и роста. Видно также, что на втором цикле осаждение начинается при более положительных потенциалах, что связано с ростом ранее образованных частиц никеля. Кроме того, следует отметить, что осаждение никеля происходит одновременно с реакцией выделения водорода.

Для приготовления электроосажденного никеля был выбран импульсный потенциостатический режим, в котором потенциал первого импульса ( $E_1 = -1.50$  В отн. РРСЭ) задавали таким образом, чтобы при нем происходил в основном процесс нуклеации Ni наночастиц. После этого подавался потенциал  $E_2 = -0.93$  В отн. РРСЭ, при котором не происходит электроосаждения, для выравнивания концентрации Ni<sup>2+</sup> ионов вблизи поверхности электрода. Импульс  $E_3 = -1.25$  В отн. РРСЭ был выбран таким образом, чтобы при этом преимущественно происходил рост частиц никеля, образованных при подаче первого импульса потенциала.

---

<sup>е</sup> РРСЭ = Ртуть-ртуть сульфатный электрод,  $E_{\text{РРСЭ}} = 0.96$  В отн. ОБЭ при  $T = 298$  К, рН (0.01 М NiSO<sub>4</sub> + 0.10 М (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ≈ 5.4



**Рис. 4.1** (а) ЦВА, зарегистрированные для СУ стержня в насыщенном азотом растворе 0.01 М  $\text{NiSO}_4 + 0.10 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при  $\nu = 20 \text{ мВ с}^{-1}$  и  $T = 298 \text{ К}$ ; (б) Транзиенты осаждения никеля, полученные для  $\text{Ni}_{3\text{O}}/\text{СУ}-1$  (кривая 1, черная) и  $\text{Ni}_{3\text{O}}/\text{СУ}-2$  (кривая 2, красная) (параметры осаждения указаны в Таблице 4.1). Вставка на панели (б) показывает транзиенты осаждения для  $\text{Ni}_{3\text{O}}/\text{СУ}-2$  в приведенных координатах совместно с модельными транзиентами для мгновенной (штрихпунктирная кривая) и прогрессирующей (пунктирная кривая) нуклеации.

Для исследования влияния параметров электроосаждения на морфологию полученных Ni наночастиц была синтезирована серия образцов  $\text{Ni}_{3\text{O}}/\text{СУ}$  путем варьирования либо времени первой стадии нуклеации, либо концентрации  $\text{Ni}^{2+}$  ионов в электролите (Таблица 4.1). На представленных на Рис. 4.1б транзиентах осаждения никеля на СУ подложку при достаточно продолжительной первой стадии ( $> \sim 20 \text{ с}$ ) наблюдался ярко выраженный максимум ( $I_{\text{max}}$  при времени  $t_{\text{max}}$ ), что позволяет построить зависимость  $I$  от  $t$  в приведенных (т. е. нормированных на  $I_{\text{max}}$  и  $t_{\text{max}}$ ) координатах. Однако анализ экспериментальных транзиентов и сопоставление их с модельными транзиентами для мгновенной и прогрессирующей нуклеации [289,290] затруднен вследствие протекания сопутствующего процесса выделения водорода. Ввиду малого количества электроосажденного на СУ никеля, невозможно было провести корректное измерение его массы и, таким образом, оценить выход по току для процесса электроосаждения. Между тем, как будет в дальнейшем показано для электроосаждения Ni на углеродный носитель Вулкан (см. Раздел 4.3.1), вклад токов выделения водорода является существенным и не может быть игнорирован. Данный факт позволяет объяснить существенное расхождение, наблюдаемое между экспериментальными и модельными транзиентами при  $t < t_{\text{max}}$  (см. вставка к Рис. 4.1б), поскольку в случае высокого вклада токов выделения водорода происходит переоценка значения  $I_{\text{max}}$ , приводящая тем самым к занижению величины  $I/I_{\text{max}}$ . Аналогично, несмотря

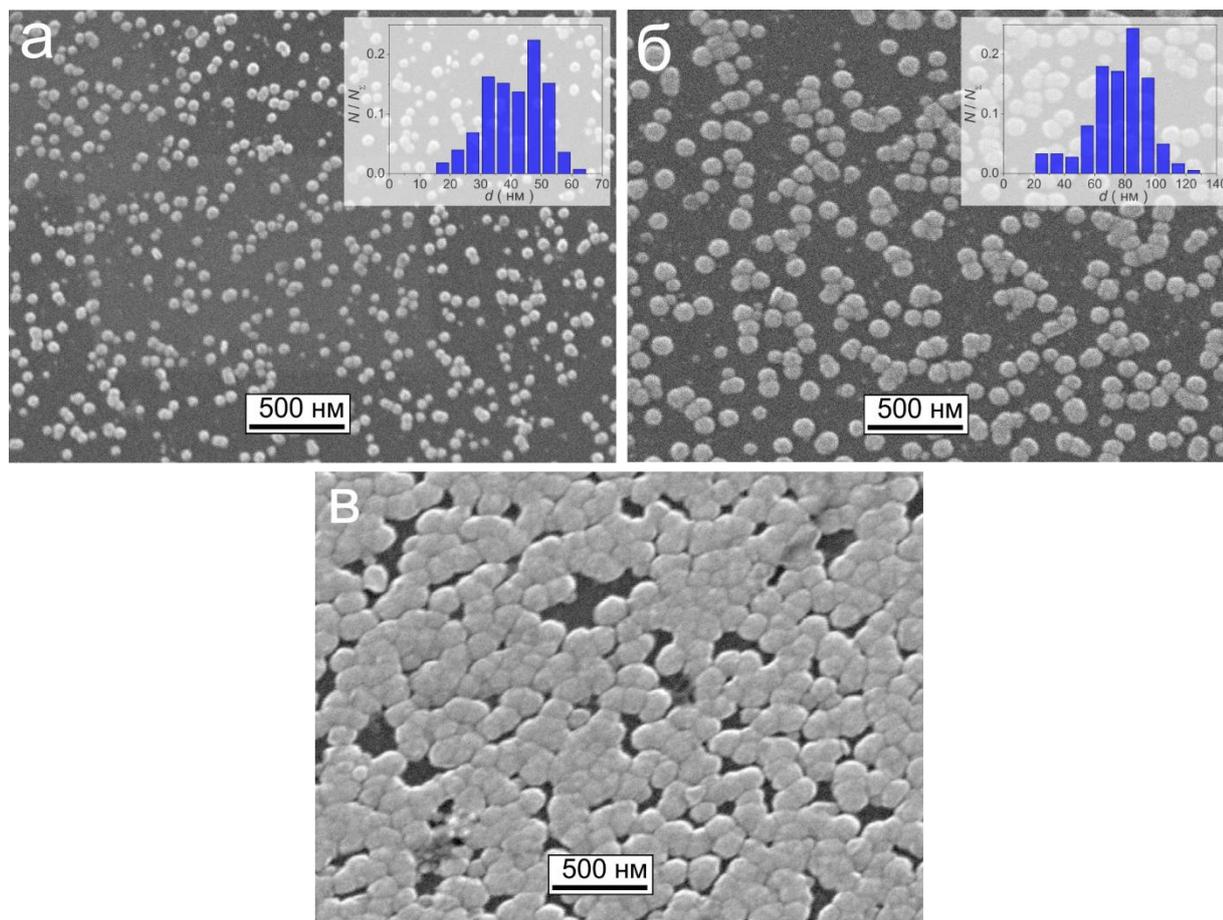
на довольно хорошее совпадение между экспериментальными и модельными транзидентами для прогрессирующей нуклеации при  $t > t_{\max}$ , невозможность корректного вычитания вклада токов выделения водорода не позволяет сделать каких-либо определенных выводов относительно характера нуклеации и роста частиц Ni (см. вставка к Рис. 4.1б).

Для исследования микроструктуры и морфологии осадков, анализ полученных образцов проводили методом СЭМ. Типичные изображения, полученные для ряда образцов (Рис. 4.2), свидетельствуют о том, что увеличение времени приложения потенциала осаждения  $E_1$  (Ni<sub>ЭО</sub>/СУ-2) или концентрации Ni<sup>2+</sup> ионов в электролите (Ni<sub>ЭО</sub>/СУ-3) приводит к росту размера частиц Ni.

**Таблица 4.1** Параметры электроосаждения Ni на поверхность СУ стержня. Варьируемые параметры выделены жирным шрифтом

Образец	Состав электролитической ванны	Параметры осаждения ( $E_1 = -1.50$ В, $E_2 = -0.93$ В, $E_3 = -1.25$ В отн. РРСЭ)	$Q_{\text{общий}}$ , мКл	$d_{\text{СЭМ}}$ , нм
Ni <sub>ЭО</sub> /СУ-1	0.01 М NiSO <sub>4</sub> + 0.1 М (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$t_1 = 8$ с, $t_2 = 2$ с, $t_3 = 300$ с	$1.0 \pm 0.4$	$40 \pm 10$
Ni <sub>ЭО</sub> /СУ-2	0.01 М NiSO <sub>4</sub> + 0.1 М (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$t_1 = \mathbf{30}$ с, $t_2 = 2$ с, $t_3 = 300$ с	$5.0 \pm 1.2$	$80 \pm 25$
Ni <sub>ЭО</sub> /СУ-3	<b>0.10</b> М NiSO <sub>4</sub> + 0.1 М (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$t_1 = 8$ с, $t_2 = 2$ с, $t_3 = 300$ с	$27.0 \pm 4.0$	~ 150
Ni <sub>ЭО</sub> /СУ-4 <sup>f</sup>	0.01 М NiSO <sub>4</sub> + 0.1 М (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$t_1 = 8$ с, $t_2 = 2$ с, $t_3 = \mathbf{120}$ с	$3.6 \pm 1.8$	$25 \pm 5$

<sup>f</sup> Перед проведением электроосаждения поверхность СУ стержня полировалась с применением порошков Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с диаметром частиц 1.0 и 0.3 мкм, тогда как в случае образцов Ni<sub>ЭО</sub>/СУ-1,2,3, поверхность СУ стержня также полировалась порошком Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с диаметром частиц 0.05 мкм

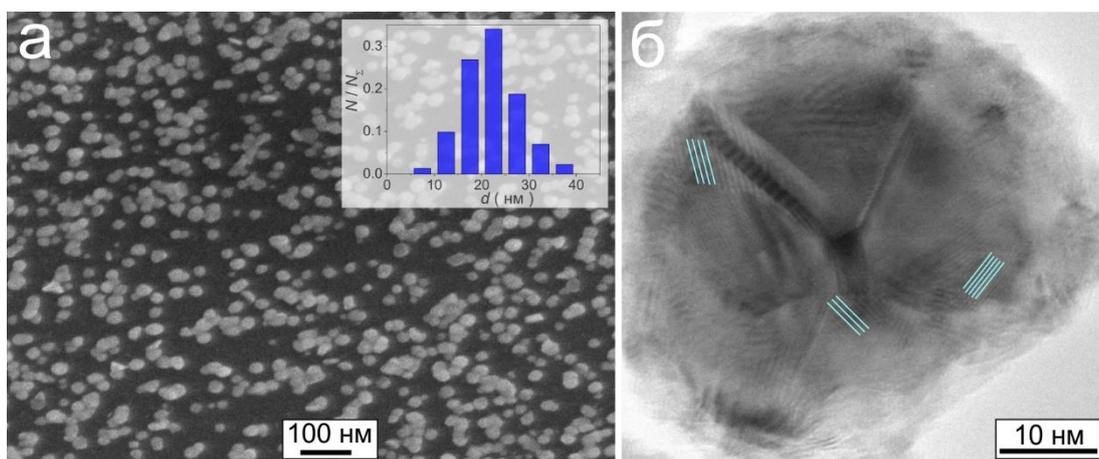


**Рис. 4.2** Фрагменты снимков СЭМ, полученных для электроосажденных на СУ стержень Ni частиц: Ni<sub>3</sub>O/CY-1 (а), Ni<sub>3</sub>O/CY-2 (б), Ni<sub>3</sub>O/CY-3 (с), и соответствующие гистограммы распределения глобул по размерам.

Для получения более узкого распределения частиц Ni по размерам в дальнейшем время первой стадии электроосаждения при синтезе модельных Ni<sub>3</sub>O/CY образцов устанавливали до достижения  $t_{\max}$  ( $t_1 = 8$  с), тем самым уменьшая вклад процессов вторичной нуклеации и роста частиц Ni при приложении потенциала  $E_1$ . Кроме того, с целью повышения количества центров, доступных для первичной нуклеации, также был увеличен фактор шероховатости поверхности СУ стержня, что достигалось путем исключения финальной стадии полировки стержня с использованием пасты на основе 50 нм частиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (т. е. СУ стержни полировались только с порошками Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с диаметром частиц 1.0 и 0.3  $\mu\text{m}$ ). При этом было обнаружено, что плотность частиц Ni на единицу поверхности увеличивается примерно в 7 раз при сравнении образцов Ni<sub>3</sub>O/CY-1 ( $\sim 7.7 \cdot 10^9$  ед  $\text{cm}^{-2}_{\text{геом}}$ ) и Ni<sub>3</sub>O/CY-4 ( $\sim 5.5 \cdot 10^{10}$  ед  $\text{cm}^{-2}_{\text{геом}}$ ). В последнем случае для уменьшения количества агломерированных частиц, было уменьшено также время третьей стадии электроосаждения с 300 до 120 с, что привело к уменьшению среднего размера частиц Ni (Таблица 4.1, Рис. 4.3а). В дальнейшем для

проведения электрохимических и электрокаталитических измерений была получена серия  $\text{Ni}_{3\text{O}}/\text{Cu}$  образцов с использованием параметров, указанных в Таблице 4.1 для образца  $\text{Ni}_{3\text{O}}/\text{Cu}$ -4.

Как было отмечено ранее, использование метода электроосаждения часто приводит к образованию осадков металла с блочной структурой, которая связана с процессами вторичной нуклеации [283,286–288,290,291]. Данное утверждение верно в том числе и для частиц  $\text{Ni}_{3\text{O}}/\text{Cu}$ , о чём свидетельствует их анализ методом ПЭМ (после переноса осадков с поверхности  $\text{Cu}$  стержня на медную сеточку). Дефектность структуры и наличие межкристаллитных границ можно наблюдать на снимке ПЭМ, приведенном на Рис. 4.3б для отдельной частицы  $\text{Ni}$ . К сожалению, движение наночастиц  $\text{Ni}$  под воздействием электронного пучка не позволило получить снимки с более высоким разрешением, исключая проведение их более детальный анализ.

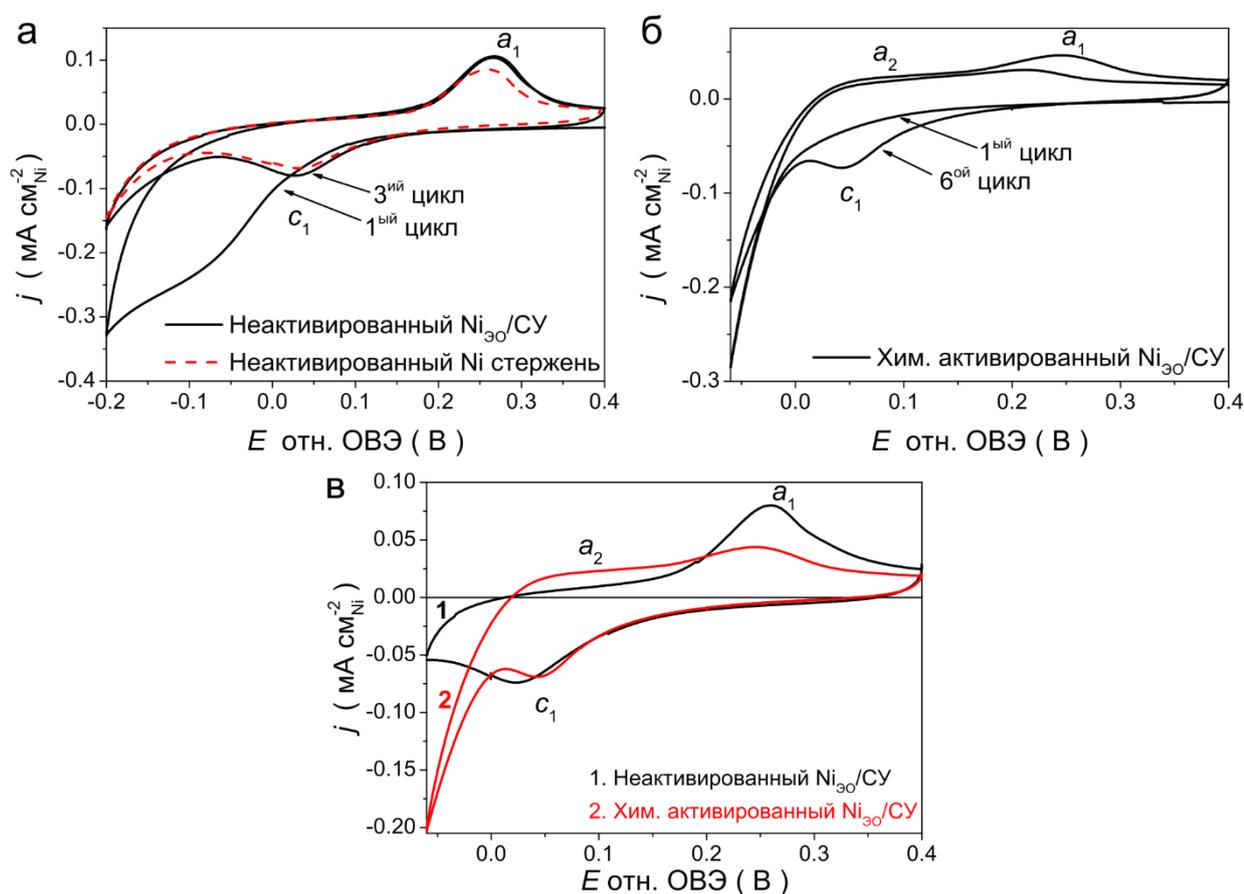


**Рис. 4.3** Фрагменты снимков СЭМ и ПЭМ для частиц  $\text{Ni}_{3\text{O}}/\text{Cu}$ -4 (параметры синтеза приведены в Таблице 4.1).

#### 4.2.2. Электрохимические свойства $\text{Ni}_{3\text{O}}/\text{Cu}$ электрокатализаторов

На Рис. 4.4а представлены ЦВА, зарегистрированные непосредственно после погружения свежеприготовленного образца  $\text{Ni}_{3\text{O}}/\text{Cu}$  в насыщенный азотом электролит 0.10 М NaOH. Как и в случае неактивированного  $\text{Ni}$  стержня, на первом цикле ЦВА, полученной для неактивированного  $\text{Ni}_{3\text{O}}/\text{Cu}$  электрода, можно наблюдать катодный пик, приписываемый восстановлению (гидр)оксидов  $\text{Ni}$ , образованных на поверхности электрода во время его непродолжительного контакта с воздухом (см. Раздел 3.2.1). Однако по сравнению с  $\text{Ni}$  стержнем, наблюдаемый катодный пик является существенно более широким и расположен при более отрицательных потенциалах ( $\sim -0.08$  и  $\sim -0.02$  В для

неактивированных частиц  $\text{Ni}_{30}/\text{CU}$  и  $\text{Ni}$  стержня соответственно) (Рис. 4.4а и 3.1а). Данное отличие, вероятно, связано с более значительным окислением поверхности наночастиц  $\text{Ni}_{30}/\text{CU}$  во время контакта с воздухом при переносе электрода в ячейку с раствором 0.1 М  $\text{NaOH}$  (несмотря на быстроту переноса (15 с)). Это согласуется с более анодным значением потенциала разомкнутой цепи, измеренным непосредственно после погружения  $\text{Ni}_{30}/\text{CU}$  электрода в электролит, по сравнению с потенциалом, зарегистрированным для свежеполитованного  $\text{Ni}$  стержня (0.4 – 0.5 и 0.2 – 0.3 В соответственно). Тем не менее, уже после первого цикла ЦВА, зарегистрированной в интервале потенциалов [-0.20 – 0.40 В], происходит восстановление образованных на воздухе (гидр)оксидов  $\text{Ni}$ , в результате чего на последующих циклах форма ЦВА совпадает с наблюдаемой ранее для неактивированного  $\text{Ni}$  стержня (Рис. 4.4а).



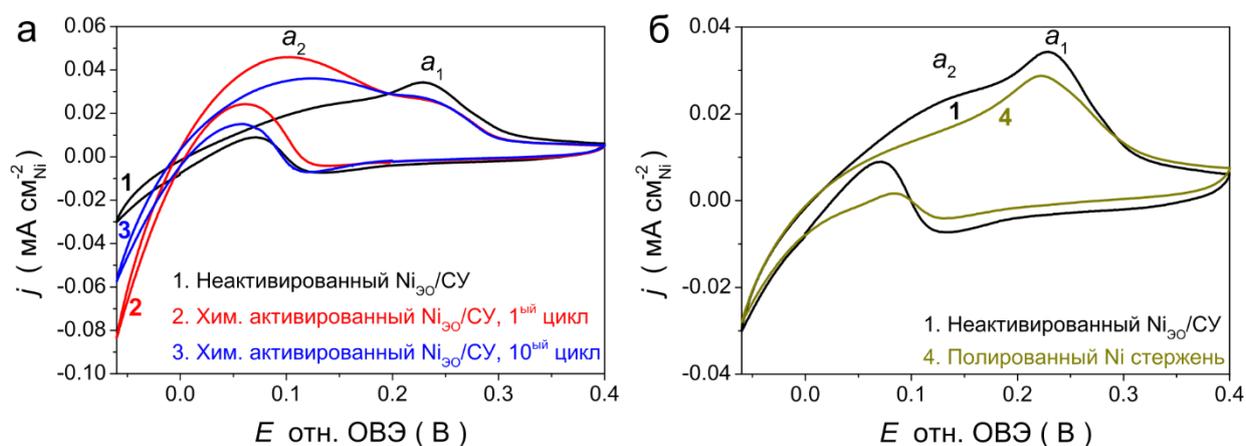
**Рис. 4.4** ЦВА, зарегистрированные в насыщенном азотом электролите 0.10 М  $\text{NaOH}$  при  $v = 20 \text{ мВ с}^{-1}$  для (а) неактивированного и (б) Хим. активированного  $\text{Ni}_{30}/\text{CU}$  непосредственно после погружения электродов в электролит; (в) сравнение стабилизированных ЦВА, полученных для неактивированного (кривая 1, черная) и Хим. активированного (кривая 2, красная)  $\text{Ni}_{30}/\text{CU}$ .

Для того, чтобы выяснить, присуще ли наночастицам Ni описанное в предыдущей главе явление изменения электрохимических и электрокаталитических свойств после их частичного окисления (см. Главу 3), свежеприготовленный Ni<sub>ЭО</sub>/СУ электрод был высушен в токе азота и подвергнут окислению кислородом воздуха в течение продолжительного времени (обычно 24 ч.) («Хим. активированный», см. Раздел 2.3.4.1). Потенциал разомкнутой цепи, определенный после погружения Хим. активированного Ni<sub>ЭО</sub>/СУ в раствор 0.1 М NaOH, устанавливался в диапазоне 0.55 и 0.70 В, что на ~0.15 В больше по сравнению с величиной, измеренной для Хим. активированного Ni стержня (см. Раздел 3.2.2), свидетельствуя, вероятно, о более глубоком окислении Ni наночастиц по сравнению с поликристаллическим Ni стержнем. Как и ранее, на первом цикле ЦВА, зарегистрированной в интервале потенциалов [-0.06 – 0.40 В], наблюдалось отсутствие каких-либо катодных пиков (Рис. 4.4б и 3.3б), тогда как частичное восстановление поверхности электрода приводило к появлению характерных анодного ( $a_1$ ) и катодного ( $c_1$ ) пиков (Рис. 4.4б). При этом пик  $a_2$  был менее выраженным по сравнению с наблюдавшимся для Хим. активированного Ni стержня, хотя его вклад в анодные токи хорошо заметен при сравнении ЦВА, полученных для неактивированного и Хим. активированного Ni<sub>ЭО</sub>/СУ (Рис. 4.4в).

#### 4.2.3. Кинетика ВЭР на Ni<sub>ЭО</sub>/СУ электрокатализаторах

Для определения электрокаталитической активности Ni<sub>ЭО</sub>/СУ наночастиц в ВЭР регистрировали ЦВА в насыщенном водородом растворе 0.10 М NaOH при  $\nu = 5 \text{ мВ с}^{-1}$  (Рис. 4.5). Анализ представленных в Таблице 4.2 плотностей токов обмена показывает, что активность неактивированного Ni<sub>ЭО</sub>/СУ практически в 3 раза выше по сравнению с активностью неактивированного Ni стержня (Таблица 3.1). Наблюдаемое различие, наиболее вероятно, вызвано более продолжительным временем нахождения образца Ni<sub>ЭО</sub>/СУ при контакте со щелочным электролитом. В отличие от неактивированного Ni стержня, для которого ЦВА в атмосфере водорода были получены непосредственно после полировки поверхности, измерение активности неактивированного Ni<sub>ЭО</sub>/СУ проводилось после записи ЦВА в инертной атмосфере (для определения значений  $S_{ЭХ}$ ). Действительно, в результате проведения дополнительных экспериментов с использованием свежеполитованного Ni стержня (далее именуется «политованный Ni стержень») по аналогичной методике (последовательная регистрация ЦВА в атмосфере азота и водорода)

были получены сопоставимые значения удельных активностей для Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu частиц и поликристаллического Ni стержня (Таблица 4.2), хотя можно наблюдать некоторые различия в форме ЦВА для двух типов электродов (Рис. 4.5б).



**Рис. 4.5** (а) ЦВА, зарегистрированные в насыщенном водородом электролите 0.10 М NaOH при  $\nu = 5 \text{ мВ с}^{-1}$  для неактивированного (кривая 1, черная) и Хим. активированного (1 цикл – кривая 2, красная и 10 цикл – кривая 3, синяя) Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu; (б) Сравнение ЦВА, полученных для неактивированного Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu (кривая 1, черная) и полированного Ni стержня (кривая 4, тёмно-жёлтая)

Исследование Хим. активированного Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu электрода в атмосфере водорода показало, что его удельная активность в ВЭР возрастает практически в 4 раза по сравнению с неактивированным Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu, тогда как значение  $S_{ЭХ}$  в результате частичного окисления поверхности частиц Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu уменьшается менее чем на 20 % (Таблица 4.2). Однако, также как и для ЭХ активированного Ni стержня (см. Раздел 3.3.1), активность Хим. активированного Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu уменьшается во время циклирования электрода в интервале потенциалов [-0.06 – 0.40 В] (примерно на 30 % в течение 10 циклов), что, вероятно, связано с последовательным восстановлением поверхностных (гидр)оксидов Ni (Рис. 4.5а).

**Таблица 4.2** Значения удельных электрокаталитических активностей в ВЭР, полученные для частиц Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu и Ni стержня после различной предобработки их поверхности

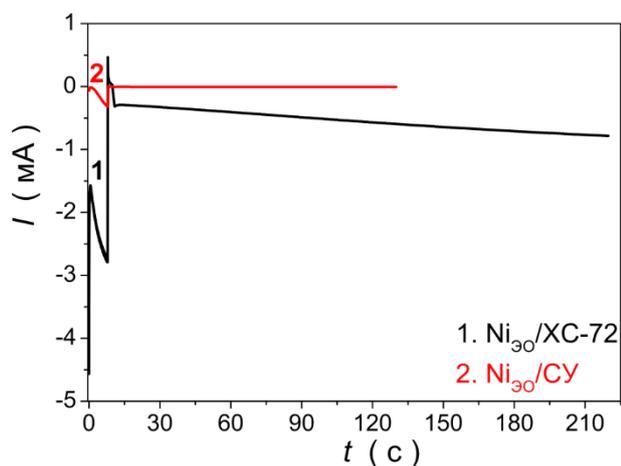
Катализатор	$S_{ЭХ} / \text{см}^2$	$j_0, \mu\text{А} \cdot \text{см}^{-2}\text{Ni}$
Неактивированный Ni <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Cu	$0.20 \pm 0.09$	$6.4 \pm 0.6$
Хим. активированный Ni <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Cu	$0.17 \pm 0.04$	$25 \pm 3$
Полированный Ni стержень	$0.52 \pm 0.03$	$6.0 \pm 0.8$

### 4.3. Никель, электроосажденный на пористый углеродный носитель ХС-72

#### 4.3.1. Выбор параметров электроосаждения и исследование приготовленных образцов физико-химическими методами

Для оценки перспективности использования метода потенциостатического электроосаждения Ni для получения анодных катализаторов для ТПЩТЭ данный подход был применен с использованием высокоповерхностного углеродного носителя Вулкан ХС-72, который наносили на поверхность СУ стержня в виде тонкого слоя ( $\sim 100 \text{ мкг см}^{-2}_{\text{геом}}$ ). Условия электроосаждения были несколько изменены по сравнению с описанными выше. Во-первых, с целью получения высокого процентного содержания никеля на пористом углеродном носителе время третьей стадии электроосаждения ( $t_3$ ) было увеличено со 120 до 210 с. Во-вторых, было обнаружено, что вращение электрода со скоростью 400 об мин<sup>-1</sup> позволяет увеличить токи транзиентов осаждения, вероятно, вследствие удаления с поверхности электрода пузырьков водорода, образующихся в процессе электроосаждения, а также уменьшения толщины диффузного слоя. На Рис. 4.6 транзиенты осаждения Ni на поверхность ХС-72/СУ приведены в сравнении с таковыми для осаждения на поверхность СУ. Как видно, на ХС-72 осаждается существенно большее количество Ni, что связано с увеличением площади поверхности носителя и, как следствие, увеличением количества центров нуклеации. Соответствующие величины полного заряда осаждения (включая токи, пошедшие на выделения водорода) составили  $140 \pm 20$  и  $3.6 \pm 1.8$  мКл для ХС-72/СУ и СУ соответственно.

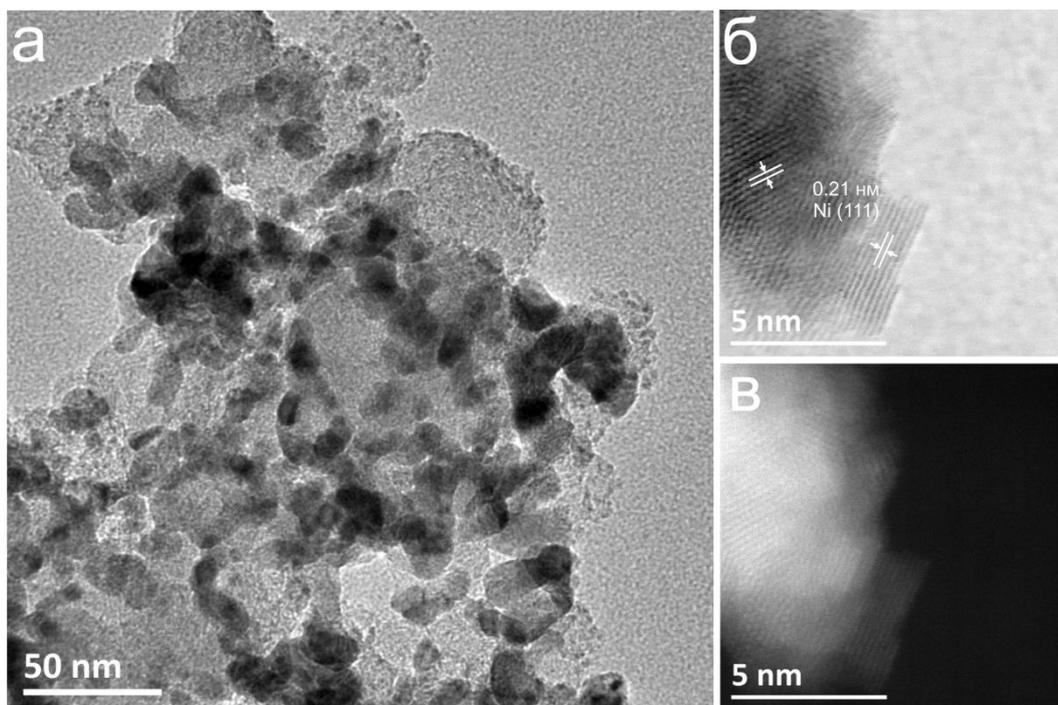
Увеличение количества никеля при электроосаждении на пористый углеродный носитель позволило измерить массу осадков для нескольких образцов Ni<sub>30</sub>/ХС-72 с помощью метода ИСП-АЭС (см. Раздел 2.2.6). На основе проведенных измерений было установлено, что выход по току процесса осаждения (при данных условиях) составляет прибл. 35% (что подтверждает высокий вклад токов выделения водорода), тогда как процентное содержание никеля на поверхности носителя ХС-72 составило  $42 \pm 3$  вес.% (по отношению к общей массе электрокатализатора).



**Рис. 4.6** Транзиенты осаждения никеля, полученные для образцов  $\text{Ni}_{3\text{O}}/\text{ХС-72}$  (кривая 1, черная) и  $\text{Ni}_{3\text{O}}/\text{СУ}$  (кривая 2, красная) в насыщенном азотом растворе  $0.01 \text{ M NiSO}_4 + 0.10 \text{ M (NH}_4)_2\text{SO}_4$  при  $T = 298 \text{ K}$ .

#### *Исследование микроструктуры образцов $\text{Ni}_{3\text{O}}/\text{ХС-72}$*

Микроструктуру частиц металла в образцах  $\text{Ni}_{3\text{O}}/\text{ХС-72}$  исследовали с помощью методов ПЭМ и ПРЭМ, фрагменты снимков представлены на Рис. 4.7. Обзорные снимки ПЭМ (Рис. 4.7а) свидетельствуют об относительно равномерном распределении частиц никеля по поверхности носителя, при этом средний по поверхности диаметр частиц (в предположении их сферической формы) составил  $10 \pm 2 \text{ нм}$ . Визуализация никелевых частиц при большем увеличении (Рис. 4.7б, в) наглядно демонстрирует их дефектную структуру, тогда как снимки в режиме «тёмного поля» свидетельствуют о том, что наблюдаемые частицы состоят из более мелких кристаллитов, соединенных посредством межкристаллитных границ. Межплоскостное расстояние, определенное при высоком разрешении, составляет прилб.  $0.21 \text{ нм}$ , что соответствует  $\text{Ni}(111)$ .



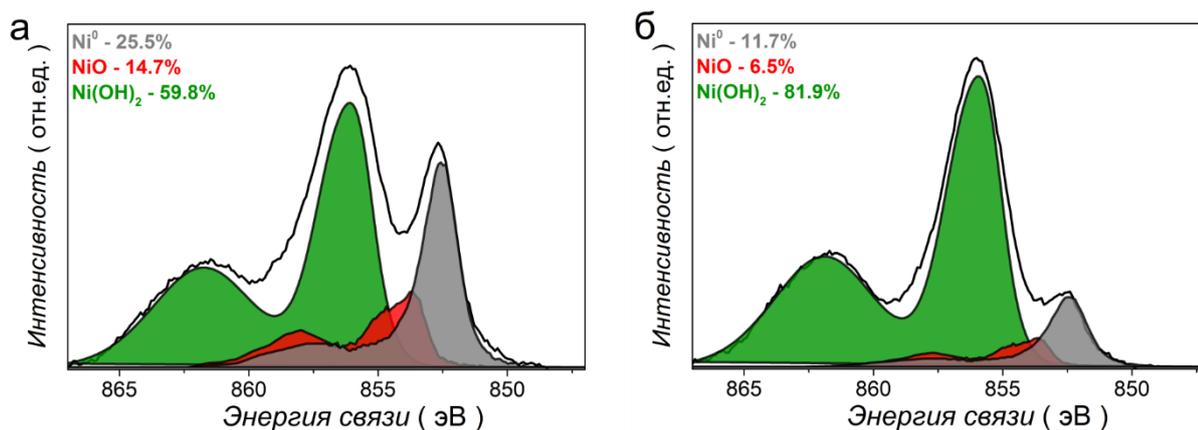
**Рис. 4.7** Фрагменты снимков ПЭМ (а) и ПРЭМ (в светлом (б) и тёмном (в) поле) для катализатора  $\text{Ni}_{3\text{O}}/\text{XC-72}$

#### *Исследование состояния поверхности образцов $\text{Ni}_{3\text{O}}/\text{XC-72}$*

Как будет показано далее, продолжительное циклирование  $\text{Ni}_{3\text{O}}/\text{XC-72}$  электрода в растворе 0.10 М NaOH в области потенциалов [-0.06 – 0.40 В] приводит к существенному увеличению его активности в ВЭР (см. Раздел 4.3.4). Для объяснения наблюдаемых изменений состояние поверхности  $\text{Ni}_{3\text{O}}/\text{XC-72}$  электрокатализатора исследовали с помощью метода РФЭС до и после соответствующей обработки. Как было отмечено в Разделе 3.2.5, поскольку измерения проводились *ex situ*, присутствие значительного количества (гидр)оксидов Ni на поверхности образцов вследствие их образования во время переноса электродов в камеру спектрометра через атмосферу воздуха было ожидаемо. В связи с этим полученные РФЭ-спектры могут быть использованы только для сравнительного анализа активированных и неактивированных образцов.

Разложение РФЭ-спектров Ni 2p (Рис. 4.8), полученных при угле вылета фотоэлектронов 0 градусов, на три компоненты: металл, оксид и гидроксид, проводили с использованием процедуры, описанной для экспериментов с Ni пластиной (см. Раздел 2.2.3). Из анализа полученных РФЭ-спектров можно сделать вывод, что поверхность неактивированных частиц  $\text{Ni}_{3\text{O}}/\text{XC-72}$  окислена в большей степени по сравнению с таковой для поликристаллической Ni пластины, что, вероятно, обусловлено их малым размером и

дефектной структурой, которые способствуют адсорбции кислородсодержащих соединений [292]. Продолжительное циклирование  $\text{Ni}_{\text{ЭО}}/\text{XC-72}$  электрода в электролите 0.10 М NaOH приводит к дальнейшему снижению вклада металлического  $\text{Ni}^0$  в РФЭ-спектры (Рис. 4.8б). При этом, как и в случае Ni пластины, поверхность свежеприготовленных частиц  $\text{Ni}_{\text{ЭО}}/\text{XC-72}$  преимущественно покрыта  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , который, вероятно, можно отнести к  $\alpha$ -форме, учитывая возможность его восстановления в условиях электрохимических измерений (см. Раздел 4.3.2). В то же время увеличение количества  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  на поверхности после продолжительного циклирования электрода в интервале потенциалов [-0.06 – 0.40 В], по-видимому, связано с образованием невосстанавливаемого  $\beta$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , что согласуется с уменьшением значения  $S_{\text{ЭХ}}$  для электрокатализатора  $\text{Ni}_{\text{ЭО}}/\text{XC-72}$  (Таблица 4.3). Присутствие оксида никеля на РФЭ-спектрах Ni2p, вероятно связано с его образованием в процессе переноса образцов в камеру спектрометра через атмосферу воздуха. Имеющиеся данные недостаточны для однозначного объяснения более значительного вклада оксида в спектр неактивированного образца.



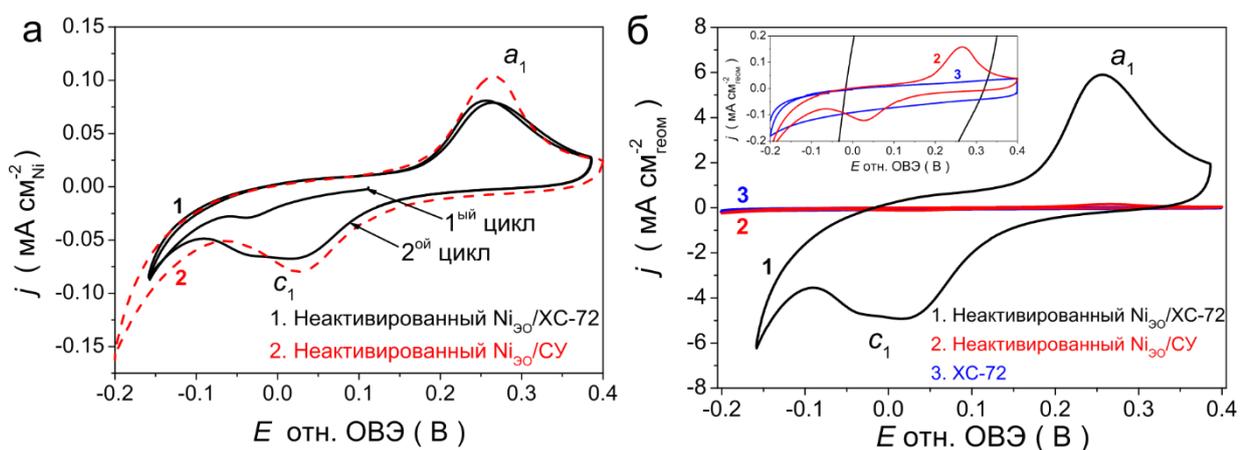
**Рис. 4.8** РФЭ-спектры  $\text{Ni}2p_{3/2}$  полученные для неактивированного  $\text{Ni}_{\text{ЭО}}/\text{XC-72}$  (а) до и (б) после циклирования в растворе 0.10 М NaOH в интервале потенциалов [-0.06 – 0.40 В] при угле вылета фотоэлектронов 0 градусов. Спектры были разложены с использованием трех компонент:  $\text{Ni}^0$  (серый),  $\text{NiO}$  (красный) и  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (зеленый), вклад которых указан на соответствующих панелях. Процедура разложения описана в Разделе 2.2.3.

#### 4.3.2. Электрохимические свойства $\text{Ni}_{\text{ЭО}}/\text{XC-72}$ электрокатализаторов

На Рис. 4.9а представлены ЦВА, зарегистрированные для свежеприготовленного неактивированного образца  $\text{Ni}_{\text{ЭО}}/\text{XC-72}$  непосредственно после его погружения в насыщенный азотом электролит 0.10 М NaOH. В отличие от изученных ранее образцов, на первом цикле можно наблюдать только незначительный катодный пик. Кроме того,

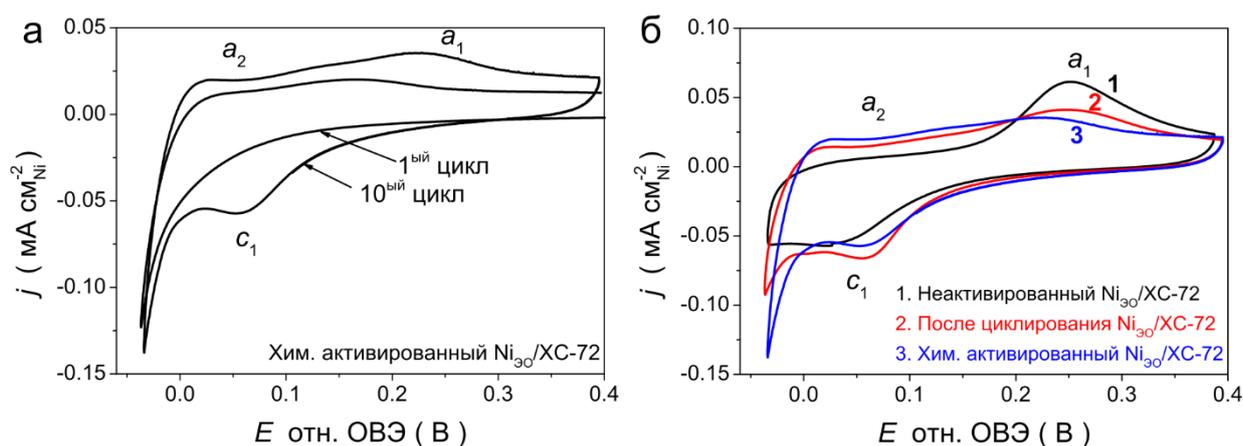
потенциал разомкнутой цепи для неактивированного  $\text{Ni}_{\text{ЭО}}/\text{XC-72}$  был существенно ниже (0.1 – 0.15 В) по сравнению со значениями, полученными для неактивированных частиц  $\text{Ni}_{\text{ЭО}}/\text{СУ}$  и поликристаллического  $\text{Ni}$  стержня (0.4 – 0.5 и 0.2 – 0.3 В соответственно). Можно предположить, что существенно меньшее окисление поверхности свежеприготовленного образца  $\text{Ni}_{\text{ЭО}}/\text{XC-72}$  во время его переноса в электрохимическую ячейку с 0.10 М NaOH (процедура обычно занимала менее 15 с) обусловлено пористой структурой углеродного носителя, что затрудняет диффузию кислорода воздуха к поверхности  $\text{Ni}$  частиц. Кажущееся на первый взгляд противоречие с результатами РФЭС измерений можно объяснить их малой глубиной анализа (< 10 нм) вследствие чего в РФЭС-спектры дают вклад только частицы никеля, располагающиеся на внешней поверхности углеродного носителя. В то же время для электрохимических измерений доступны также никелевые частицы, находящиеся внутри пор углеродного носителя XC-72. На втором цикле ЦВА можно наблюдать характерные анодный  $a_1$  и катодный  $c_1$  пики (Рис. 4.9а). Следует отметить, что в связи с протеканием более значительных токов для электроосажденных на XC-72 образцов потребовалась корректировка ЦВА с учётом омических потерь, что приводит к значительному изменению пределов циклирования по сравнению с заданным [-0.20 – 0.40 В].

На Рис. 4.9б представлено сравнение ЦВА, полученных для неактивированного  $\text{Ni}_{\text{ЭО}}/\text{XC-72}$  и XC-72/СУ (электрод до проведения электроосаждения  $\text{Ni}$ ), после нормирования токов на геометрическую площадь поверхности СУ стержня. Было установлено, что вследствие высокого содержания никеля на поверхности носителя XC-72 ( $42 \pm 3$  вес.%), вклад токов углерода является несущественным по сравнению с токами, соответствующими электрохимическим процессам на поверхности  $\text{Ni}$  частиц. Поэтому в ходе дальнейших обсуждений вклад углерода не учитывался. Кроме того, сравнение ЦВА, полученных для неактивированных  $\text{Ni}_{\text{ЭО}}/\text{XC-72}$  и  $\text{Ni}_{\text{ЭО}}/\text{СУ}$  (Рис. 4.9б), подтверждает осаждение значительно большего количества  $\text{Ni}$  на поверхность пористого носителя XC-72 по сравнению с непористым СУ носителем.



**Рис. 4.9** ЦВА, полученные в насыщенном азотом электролите 0.10 М NaOH при  $\nu = 20 \text{ мВ с}^{-1}$  для неактивированных Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/XC-72 (кривая 1, черная), Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/СУ (кривая 2, красная), а также XC-72/СУ (кривая 3, синяя). Токи ЦВА нормированы на (а)  $S_{\text{ЭХ}}$  и (б)  $S_{\text{геом}}$  для СУ стержня.

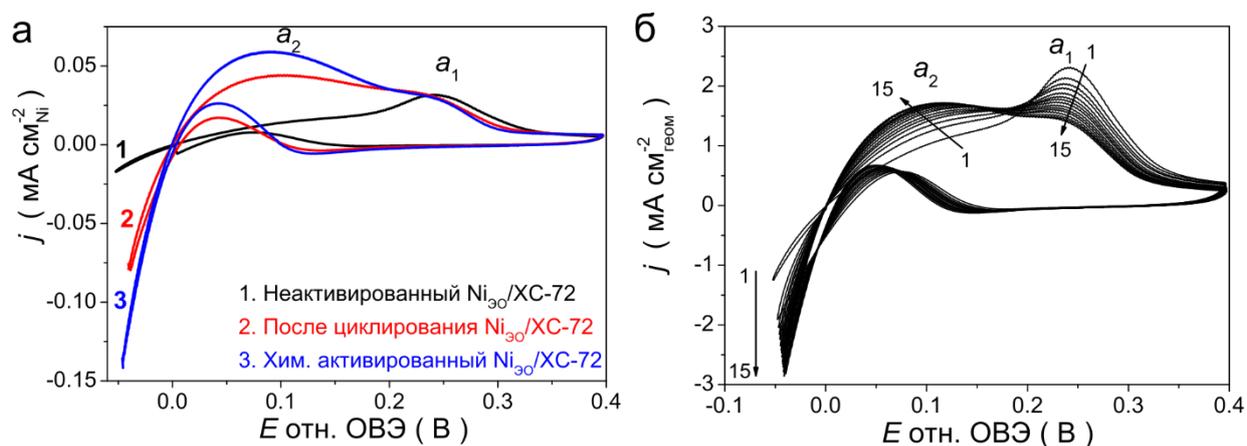
Для исследования влияния частичного окисления поверхности наночастиц Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/XC-72 на их электрохимические и электрокаталитические свойства, была протестирована серия образцов, полученных путем химического окисления свежеприготовленного Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/XC-72 электрода под воздействием кислорода воздуха в течение ~24 ч. (более детальное описание методики представлено в Разделе 2.3.4.1). Было установлено, что потенциал разомкнутой цепи для взятого с воздуха Хим. активированного Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/XC-72 электрода после его погружения в раствор 0.10 М NaOH находится в диапазоне 0.60 – 0.70 В, что совпадает со значениями, полученным для Хим. активированного Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/СУ. Последующее циклирование электрода в интервале потенциалов [-0.06 – 0.40 В] позволяет наблюдать типичную эволюцию ЦВА (Рис. 4.10а), которая была описана выше. При этом, как и в случае Хим. активированного Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/СУ, после частичного восстановления поверхности Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/XC-72 наночастиц вместо выраженного пика  $a_2$  наблюдается плечо в области потенциалов [0 – 0.20 В], которое отсутствует для неактивированных образцов (Рис. 4.10б). На Рис. 4.10б представлена также ЦВА, полученная после продолжительного циклирования свежеприготовленного Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/XC-72 электрода в атмосфере водорода в области потенциалов [-0.06 – 0.40 В] (см. Раздел 4.3.4). Форма данной кривой сходна с формой ЦВА для Хим. активированного Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/XC-72, что свидетельствует о частичном окислении поверхности никелевых частиц после продолжительного циклирования в щелочном электролите и согласуется с результатами РФЭС измерений (см. Раздел 4.3.1).



**Рис. 4.10** ЦВА, зарегистрированные в насыщенном азотом электролите 0.10 М NaOH при  $\nu = 20 \text{ мВ с}^{-1}$  для (а) Хим. активированного  $\text{Ni}_{3\text{O}}/\text{XC-72}$  непосредственно после погружения электрода в электролит; (б) сравнение стабилизированных ЦВА, полученных для неактивированного  $\text{Ni}_{3\text{O}}/\text{XC-72}$  электрода до (кривая 1, черная) и после циклирования в интервале потенциалов  $[-0.06 - 0.40 \text{ В}]$  (кривая 2, красная) и Хим. активированного (кривая 3, синяя)  $\text{Ni}_{3\text{O}}/\text{XC-72}$  электродов.

#### 4.3.4. Кинетика ВЭР на $\text{Ni}_{3\text{O}}/\text{XC-72}$ электрокатализаторах

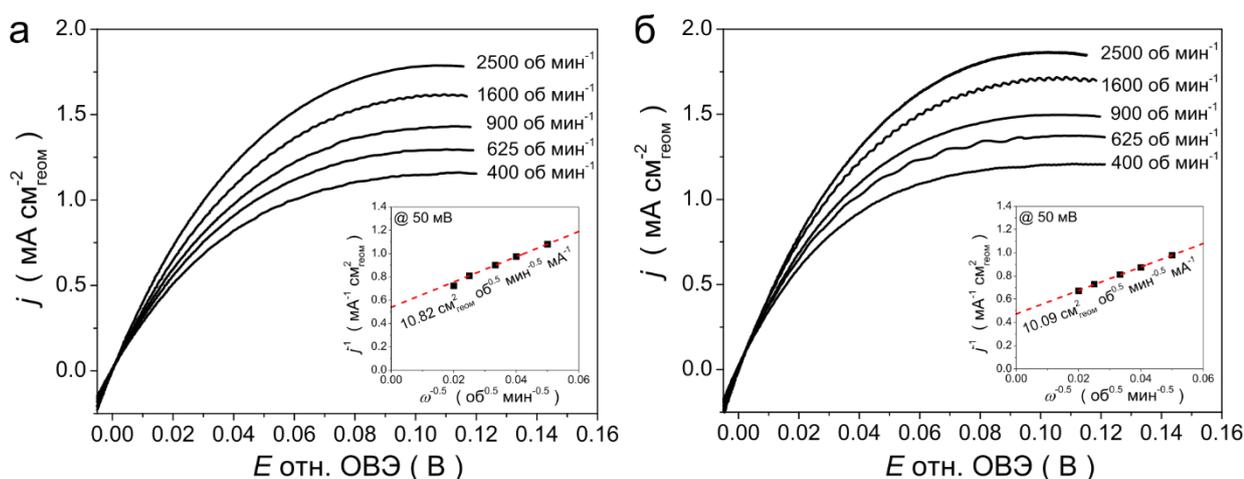
На Рис. 4.11а представлены ЦВА, зарегистрированные для электрокатализаторов  $\text{Ni}_{3\text{O}}/\text{XC-72}$  в атмосфере водорода при  $\nu = 5 \text{ мВ с}^{-1}$ . В отличие от поликристаллического Ni стержня и образцов  $\text{Ni}_{3\text{O}}/\text{СУ}$ , для  $\text{Ni}_{3\text{O}}/\text{XC-72}$  была обнаружена зависимость токов от скорости вращения электрода (Рис. 4.12), что свидетельствует о влиянии массопереноса водорода к поверхности электрода. Такое различие в поведении  $\text{Ni}_{3\text{O}}/\text{XC-72}$  с одной стороны, и Ni стержня и  $\text{Ni}_{3\text{O}}/\text{СУ}$  частиц – с другой, обусловлено существенно бóльшим количеством никеля в случае использования  $\text{Ni}_{3\text{O}}/\text{XC-72}$  электрода. Поэтому определение токов обмена проводилось при вращении электрода ( $1600 \text{ об мин}^{-1}$ ). Значения удельной электрокаталитической активности  $\text{Ni}_{3\text{O}}/\text{XC-72}$  образцов, отнесенные к  $S_{\text{ЭХ}}$  или массе никеля, представлены в Таблице 4.3.



**Рис. 4.11** (а) ЦВА, зарегистрированные для неактивированного  $\text{Ni}_{3\text{O}_4}/\text{XC-72}$  электрода до (кривая 1, черная) и после циклирования в интервале потенциалов  $[-0.06 - 0.40 \text{ V}]$  (кривая 2, красная), а также для Хим. активированного (кривая 3, синяя)  $\text{Ni}_{3\text{O}_4}/\text{XC-72}$  электрода в насыщенном водородом электролите  $0.10 \text{ M NaOH}$  при  $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$  и  $\omega = 1600 \text{ об мин}^{-1}$ ; (б) ЦВА, полученные для неактивированного  $\text{Ni}_{3\text{O}_4}/\text{XC-72}$  электрода во время продолжительного циклирования в атмосфере водорода в интервале потенциалов  $[-0.06 - 0.40 \text{ V}]$  при  $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$  и  $\omega = 1600 \text{ об мин}^{-1}$ .

Было установлено, что удельная активность свежеприготовленного  $\text{Ni}_{3\text{O}_4}/\text{XC-72}$  на единицу поверхности находится в одном ряду со значениями, полученными для свежеприготовленного  $\text{Ni}_{3\text{O}_4}/\text{СУ}$  и полированного  $\text{Ni}$  стержня (Приложение 1), несмотря на разницу в размере частиц  $\text{Ni}$ , осажденных на поверхность  $\text{СУ}$  и  $\text{XC-72}$  носителей ( $25 \pm 5$  и  $10 \pm 2 \text{ нм}$  соответственно). Данное наблюдение подтверждает сделанное ранее предположение о независимости удельной активности  $\text{Ni}$  катализаторов в ВЭР от их морфологии в случае (практически) полностью восстановленной поверхности, по крайней мере при размере частиц более  $10 \text{ нм}$ . В то же время размер частиц  $\text{Ni}$  влияет на процесс окисления электроосажденных образцов и, вероятно, на устойчивость образованных (гидр)оксидов к восстановлению, в результате чего удельная активность Хим. активированного  $\text{Ni}_{3\text{O}_4}/\text{XC-72}$  на единицу поверхности в два раза превосходит значения, полученные для Хим. активированного  $\text{Ni}_{3\text{O}_4}/\text{СУ}$  (Приложение 1). Более того, вследствие склонности наночастиц никеля к окислению, было обнаружено последовательное увеличение активности в ВЭР и изменение формы ЦВА для неактивированного  $\text{Ni}_{3\text{O}_4}/\text{XC-72}$  в процессе циклирования в интервале потенциалов  $[-0.06 - 0.40 \text{ V}]$  (Рис. 4.11б). В результате, после  $\sim 15$  циклов форма ЦВА практически стабилизируется, свидетельствуя, вероятно, об установлении квазистационарного состояния между металлическими и окисленными центрами никеля на поверхности  $\text{Ni}_{3\text{O}_4}/\text{XC-72}$  катализатора в данных условиях. Полученный

в результате образец обозначен «После циклирования». При этом увеличение активности в ВЭР по сравнению с неактивированным Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/XC-72 составило приблизительно 4.7 и 2.5 раза на единицу поверхности и на единицу массы Ni соответственно (Таблица 4.3).



**Рис. 4.12** Потенциодинамические кривые окисления водорода, зарегистрированные при помощи метода вращающегося дискового электрода в насыщенном H<sub>2</sub> электролите 0.10 M NaOH при  $\nu = 5 \text{ мВ с}^{-1}$  и различных скоростях вращения электрода для (а) Хим. активированного Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/XC-72 и (б) полученного после продолжительного циклирования Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/XC-72 электрода. Вставки демонстрируют зависимость значений плотности тока при перенапряжении 50 мВ от скорости вращения в соответствии с уравнением Коутецкого-Левича.

В заключение представляется интересным провести сравнение электрокаталитической активности образцов Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/XC-72 в реакции окисления водорода со значениями, представленными в литературе для катализаторов на основе неблагородных металлов, а также высокодисперсных Pd/C и Pt/C катализаторов (Приложение 1). Было найдено, что удельная активность (на единицу поверхности) активированных Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/XC-72 наночастиц либо сопоставима (для образца, полученного после циклирования), либо превышает (для Хим. активированного образца) значения, полученные для лучших на сегодняшний день катализаторов данного процесса на основе неблагородных металлов. Кроме того, удельная массовая активность неактивированного катализатора Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/XC-72 более чем в 1.5 раза превышает значения, полученные для наиболее активного никелевого катализатора Ni/N-CNT (3.5 A g<sub>Ni</sub><sup>-1</sup>) (Приложение 1), что можно отнести к малому размеру частиц Ni (10 ± 2 нм) и, возможно, также их «блочной» структуре. Более того, активация электрокатализатора Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/XC-72 путем частичного окисления его поверхности позволяет еще больше увеличить его удельную массовую активность, которая в случае образца, полученного в результате

циклирования, и Хим. активированного образца составила  $\sim 14$  и  $\sim 22$  А  $\Gamma_{Ni}^{-1}$ , причем последнее значение лишь в 1.7 и 16 раз меньше по сравнению с коммерческими катализаторами 20% Pd/C (Premetek Co) и 46% Pt/C (ТКК) соответственно. Наконец, определенные в соответствии с ур. 2.5 (см. Раздел 2.3.4.3) плотности кинетического тока окисления водорода при перенапряжении 50 мВ (при нормировке на массу никеля) для активированных Ni<sub>ЭО</sub>/XC-72 образцов оказались примерно в 3.5 раз выше по сравнению со значениями, измеренными для лучшего из описанных к настоящему времени в литературе катализаторов на основе неблагородных металлов Ni/N-CNT (Приложение 1)

**Таблица 4.3** Значения удельных электрокаталитических активностей в ВЭР, полученные для частиц Ni<sub>ЭО</sub>/XC-72 после различной предобработки поверхности

Катализатор	$S_{ЭХ} / \text{см}^2$	Плотность тока обмена		Кинетическая плотность тока	
		$j_0, \mu\text{А} \cdot \text{см}^{-2}_{Ni}$	$i_0 / \text{А} \Gamma_{Ni}^{-1}$	$i_k^{50\text{мВ}} / \text{А} \Gamma_{Ni}^{-1}$	$j_k^{50\text{мВ}} / \mu\text{А} \text{см}_{Ni}^{-2}$
Неактивированный Ni <sub>ЭО</sub> /XC-72	$13.0 \pm 1.1$	$6.2 \pm 0.6$	$5.7 \pm 0.2$	-	-
После циклирования Ni <sub>ЭО</sub> /XC-72	$6.1 \pm 1.4$	$29 \pm 7$	$14.2 \pm 3.1$	$27.8 \pm 1.4$	$50 \pm 4$
Хим. активированный Ni <sub>ЭО</sub> /XC-72	$4.9 \pm 0.9$	$56 \pm 10$	$22.4 \pm 4.3$	$32.1 \pm 4.8$	$83 \pm 12$

#### 4.4. Выводы к Главе 4

В данной главе продемонстрирована возможность получения наноструктурированных частиц Ni малого размера на поверхности как гладкого (стеклоуглерод), так и пористого (Вулкан XC-72) носителя с использованием метода электроосаждения. Основные тенденции, а именно: изменение формы циклических вольтамперограмм и увеличение удельной активности никеля в ВЭР, наблюдаемые для массивного поликристаллического Ni после частичного окисления его поверхности, были также обнаружены в случае электроосажденных частиц Ni разного диаметра. Исходя из этого был сделан вывод об универсальности наблюдаемых изменений и их применимости вне зависимости от морфологии никелевого катализатора.

Синтезированный методом электроосаждения катализатор  $\sim 40$  вес.% Ni<sub>ЭО</sub>/XC-72 по своей удельной активности на единицу массы в 6 раз превосходит лучший из описанных к настоящему времени катализаторов на основе неблагородных металлов Ni/N-CNT. Такая высокая электрокаталитическая активность Ni<sub>ЭО</sub>/XC-72 может быть предположительно отнесена к малому размеру частиц Ni, их блочной структуре, а также синергетическому

эффекту между центрами металлического Ni и стабильными формами (гидр)оксидов Ni на поверхности Ni<sub>3</sub>O/ХС-72 катализатора. Учитывая также несущественную разницу между удельной массовой активностью активированного Ni<sub>3</sub>O/ХС-72 катализатора и коммерческого Pd/C катализатора, полученный в данной работе образец может рассматриваться в качестве перспективной альтернативы благородным металлам на аноде ТПЩТЭ.

## ГЛАВА 5. БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

### 5.1. Введение

Из представленного в Разделе 1.3.3 анализа литературы следует, что многие би- и полиметаллические катализаторы на основе никеля были исследованы в реакции *выделения водорода*, демонстрируя при этом увеличение каталитической активности и, что немаловажно, стабильности по сравнению с монометаллическими никелевыми электрокатализаторами. Однако только для ограниченного числа материалов был проведен анализ *анодного* процесса *окисления водорода* [28,192,195,293]. Бурное развитие ТПЩТЭ и необходимость замены платиновых катализаторов недорогими аналогами на основе неблагородных металлов способствуют росту интереса к исследованию биметаллических никелевых катализаторов в качестве анодов ТПЩТЭ. Кроме того, несмотря на значительное количество проведенных работ, вопрос об оптимальной композиции в тех или иных NiM системах остается открытым даже для процесса катодного выделения водорода.

В данной главе проведен анализ NiCu/C и NiMo/C электрокатализаторов в щелочном электролите с целью установления влияния меди и молибдена на электрохимические свойства никеля, а также его активность в реакции окисления водорода. Положительный эффект Cu на активность Ni в реакции выделения водорода был продемонстрирован ранее в литературе с использованием электроосажденных пленок различного состава [201–203]. Однако нанесенные на углерод частицы металлов ранее в ВЭР не исследовались. Кроме того, неизвестно оптимальное соотношение Ni:Cu для анодного процесса окисления водорода. Согласно литературным данным добавление Mo в состав никелевого катализатора также позволяет существенно увеличить его активность Ni в реакции *выделения водорода* [211,212,214,216,217,220]. Однако до сих пор остается открытым вопрос о причинах повышения активности никеля. Кроме того, отсутствует информация об активности нанесенных на углеродный носитель электрокатализаторов NiMo/C в реакции окисления водорода.

### 5.2. Биметаллические NiCu/C электрокатализаторы

Для исследования влияния Cu на активность Ni в ВЭР и определения оптимального соотношения Ni:Cu использовали монометаллический Ni/C и биметаллические Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>/C

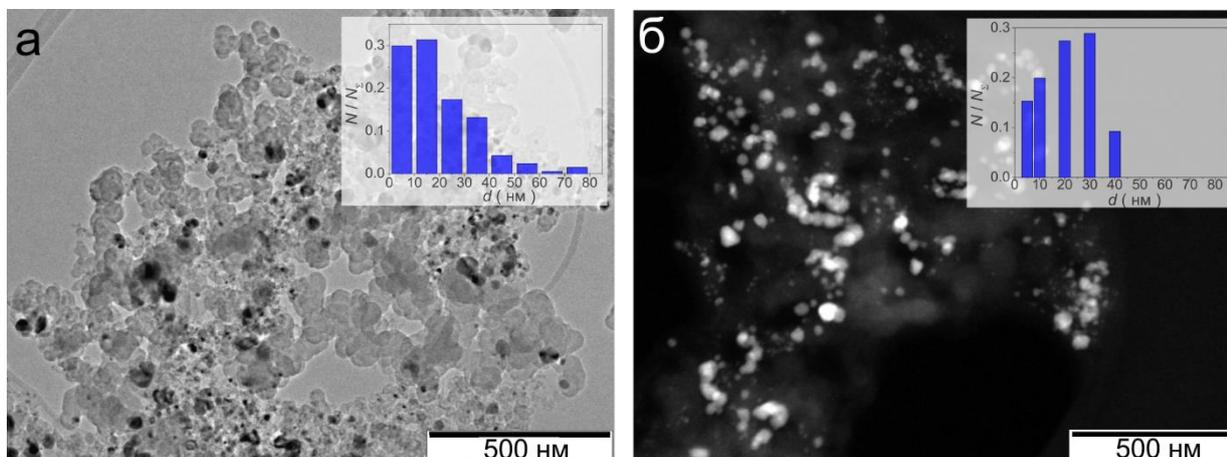
электрокатализаторы с общим содержанием металлов 25 вес.% и долей меди  $0.05 \leq x \leq 0.50$ , которые были приготовлены с использованием метода пропитки по влагоемкости, как описано в Разделе 2.1.3. Однако, как будет показано далее, полученные в результате образцы обладали высокой степенью гетерогенности, что затрудняло оценку оптимального соотношения Ni:Cu. Учитывая этот факт, процедура синтеза была модифицирована путем замены стадии сушки в вакууме на лиофильную сушку. Для второй серии катализаторов (для удобства идентификации обозначены как Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>/C (лио)) содержание Cu варьировалось в более узком диапазоне ( $0.02 \leq x \leq 0.10$ ) вблизи максимума активности, установленного для катализаторов Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>/C. Как будет показано в данном разделе, основные выводы справедливы для обеих серий образцов.

### **5.2.1. Исследование NiCu/C электрокатализаторов с помощью физико-химических методов**

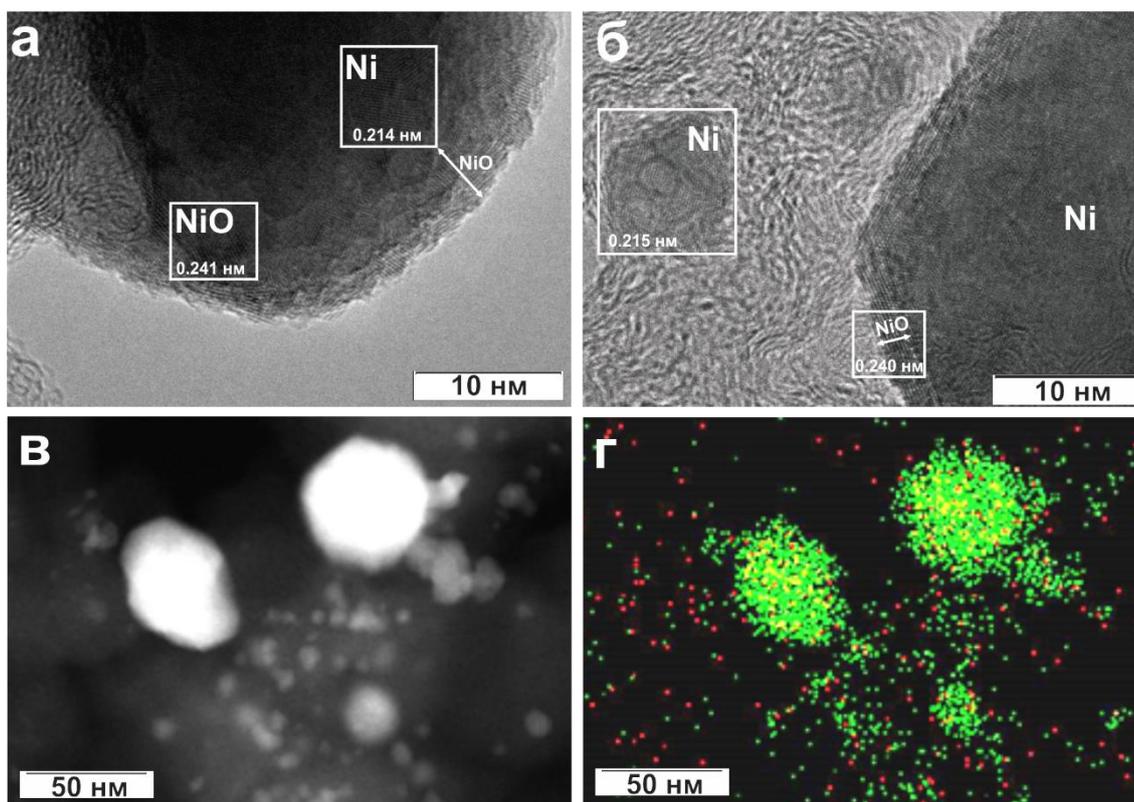
#### *Исследование морфологии и дисперсности Ni/C и NiCu/C частиц*

ПЭМ анализ Ni/C и Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>/C электрокатализаторов, полученных методом пропитки по влагоемкости в его традиционном исполнении, выявил высокую степень гетерогенности частиц металлов и варьирование их размера в интервале от 1 до 100 нм (Рис. 5.1а). Тем не менее сопоставление данных ПЭМ, полученных для монометаллического Ni/C и биметаллических Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>/C образцов, позволило сделать несколько важных выводов. Было обнаружено, что поверхность «крупных» частицы ( $d_{\text{ПЭМ}} > \sim 20$  нм) покрыта слоем оксида никеля вне зависимости от состава катализатора, однако толщина оксидной пленки уменьшается при добавлении меди (Рис. 5.2). Кроме того, «мелкие» частицы ( $d_{\text{ПЭМ}} < \sim 10$  нм) в составе Ni/C катализатора являются полностью окисленными, тогда как в Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>/C образцах они, напротив, присутствуют в виде металла (Рис. 5.2б). Локальный элементный анализ полученных образцов с помощью метода ЭДС показал, что состав биметаллических частиц также является неоднородным и зависит от размера частиц (Таблица 5.1). При этом наибольшее содержание меди обнаружено в частицах малого размера, тогда как крупные частицы в основном состоят из никеля. Данное наблюдение позволяет предварительно заключить, что присутствие металлических частиц с размером меньше 10 нм в составе биметаллических Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>/C образцов, вероятно, обусловлено существенным содержанием в них меди.

В то же время модифицирование процедуры синтеза с использованием лиофильной вместо традиционной сушки в вакууме позволило получить образцы с более узким распределением частиц по размерам (Рис. 5.1б) и, кроме того, с более однородным составом (Таблица 5.1).



**Рис. 5.1** Снимки ПЭМ, полученные для  $\text{Ni}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}/\text{C}$  катализаторов, синтезированных методом пропитки по влаге (а) в традиционном исполнении и (б) с использованием лиофильной сушки. Вставки демонстрируют распределение частиц по размерам



**Рис. 5.2** Фрагменты снимков ПЭМВР, полученных для (а)  $\text{Ni}/\text{C}$  и (б)  $\text{Ni}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}/\text{C}$  катализаторов; (в) Фрагмент снимка ПРЭМ в темном поле, полученного для  $\text{Ni}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}/\text{C}$  катализатора и (г) соответствующая ему карта распределения элементного состава ( $\text{Ni}$  – зеленый,  $\text{Cu}$  – красный)

**Таблица 5.1** Приблизительное содержание Ni в зависимости от размера частиц, определенное для Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>/C катализаторов из анализа снимков ПРЭМ в тёмном поле

Катализатор	Доля Ni (ат. %) в частицах в зависимости от их диаметра $d_{ПЭМ}$ (нм)		
	$d_{ПЭМ} < 5$	$5 \leq d_{ПЭМ} \leq 20$	$d_{ПЭМ} > 20$
Ni <sub>0.95</sub> Cu <sub>0.05</sub>	14-18	62-99 <sup>g</sup>	98-99
Ni <sub>0.90</sub> Cu <sub>0.10</sub>	- <sup>h</sup>	10-83g	71-89
Ni <sub>0.70</sub> Cu <sub>0.30</sub>	-h	2-6	83-89
Ni <sub>0.50</sub> Cu <sub>0.50</sub>	-h	2-14	75-83
Ni <sub>0.95</sub> Cu <sub>0.05</sub> (лио)	92	93	94

#### Исследование кристаллической структуры Ni/C и NiCu/C частиц

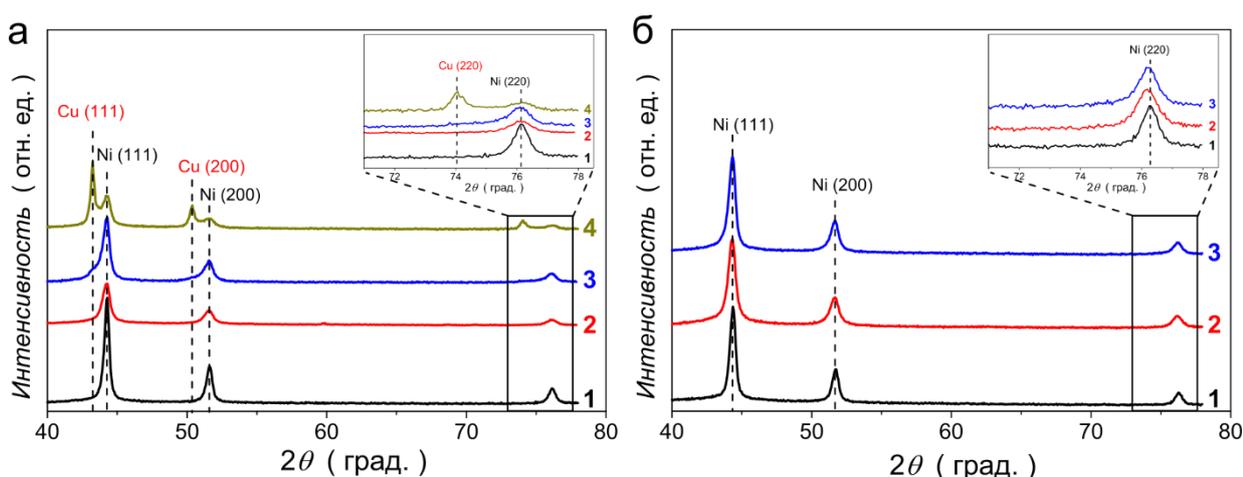
На Рис. 5.3 приведены фрагменты рентгеновских дифрактограмм, полученных для выбранных биметаллических Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>/C образцов, а также монометаллического Ni/C катализатора. Было установлено, что несмотря на окисление образцов, хранящихся на воздухе (о чем свидетельствуют данные измерений методами ПЭМ и РФЭС), на дифрактограммах отсутствуют пики, соответствующие фазам оксида и/или гидроксида никеля. Исходя из этого можно предположить, что (гидр)оксид никеля состоит из очень мелких либо сильно разупорядоченных кристаллов. Анализ дифрактограмм также выявил некоторые отличия в структуре биметаллических Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>/C и Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>/C (лио) катализаторов. В то время как для всех исследованных в первой серии образцов (Ni/C и Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>/C) параметр решетки фазы металлического никеля составлял  $a = 3.524 \text{ \AA}$ , что хорошо согласуется с табличными данными для металлического никеля [ICDD PDF-2 #00-004-0850], во второй серии образцов (Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>/C (лио)) он слегка превышал табличные значения ( $a = 3.527(2) \text{ \AA}$ ). Увеличение параметра решетки Ni проявляется в виде небольшого сдвига рефлекса 220 (Рис. 5.3б). В соответствии с законом Вегарда это свидетельствует об образовании твердого раствора с прибл. 5 ат.% содержанием Cu в образцах Ni<sub>0.95</sub>Cu<sub>0.05</sub>/C (лио) и Ni<sub>0.90</sub>Cu<sub>0.10</sub>/C (лио). В последнем случае меньшее количество меди по сравнению с номинальным, можно предположительно отнести к её сегрегации на

<sup>g</sup> Доля Ni существенно возрастает с увеличением размера частиц от 5 до 20 нм

<sup>h</sup> Доля Ni ниже предела обнаружения

поверхности частиц вследствие меньшей поверхностной энергии, как было обнаружено в ряде экспериментальных и расчётных работ [294–296].

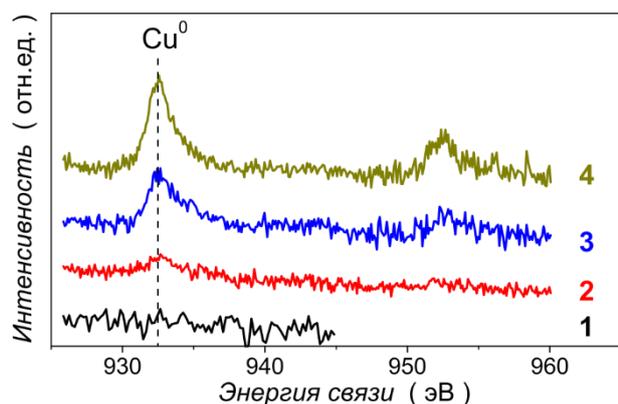
Таким образом на основании рентгенофазового анализа можно сделать вывод, что сушка прекурсора катализатора в вакууме способствует разделению фаз никеля и меди (Рис. 5.3а), в то время как использование лиофильной сушки приводит к формированию более однородных частиц NiCu сплава. Средний размер кристаллитов, оценённый из полуширины пика (111) по формуле Шеррера, изменяется в диапазоне 11 – 17 нм в зависимости от состава катализатора.



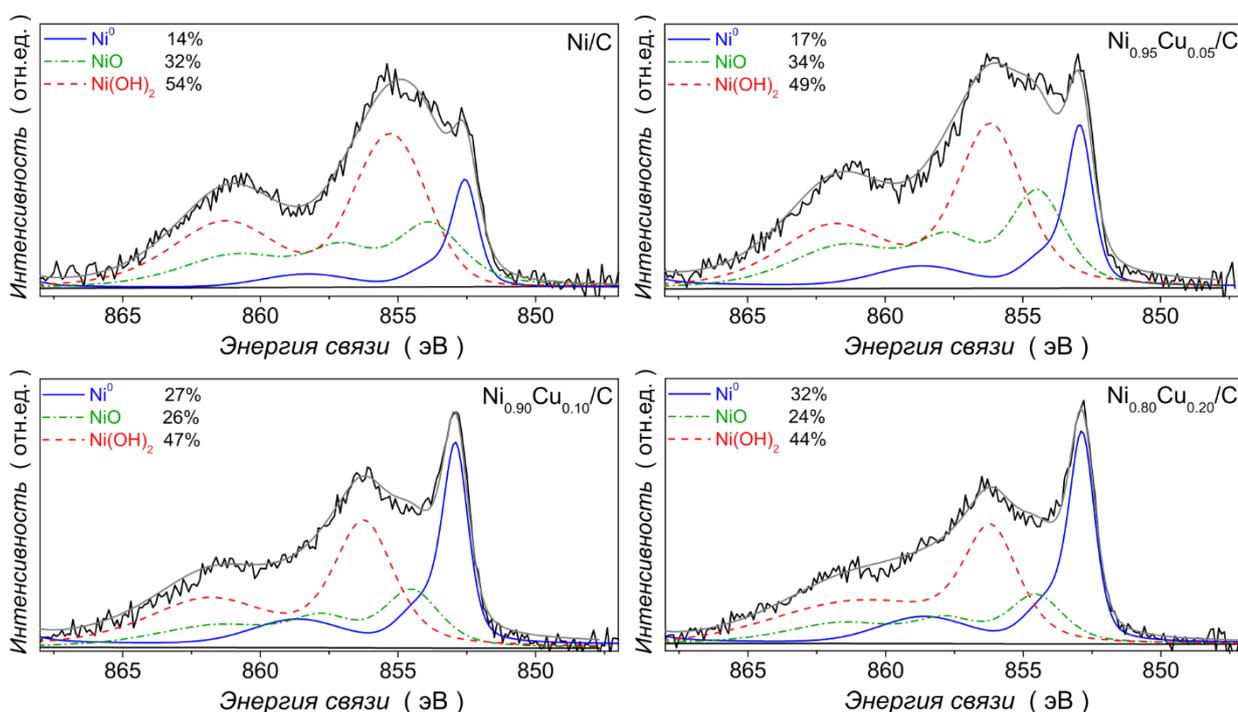
**Рис. 5.3** Фрагменты рентгеновских дифрактограмм, зарегистрированных для катализаторов (а) Ni/C (1), Ni<sub>0.95</sub>Cu<sub>0.05</sub>/C (2), Ni<sub>0.80</sub>Cu<sub>0.20</sub>/C (3), Ni<sub>0.50</sub>Cu<sub>0.50</sub>/C (4) и (б) Ni/C (лио) (1), Ni<sub>0.95</sub>Cu<sub>0.05</sub>/C (лио) (2), Ni<sub>0.90</sub>Cu<sub>0.10</sub>/C (лио) (3). Вставки на панелях демонстрируют выделенные области, соответствующие рефлексам Cu (220) и Ni (220), в увеличенном масштабе.

#### *Исследование состояния поверхности Ni/C и NiCu/C частиц*

Как было показано в предыдущих главах, состояние поверхности никелевых электрокатализаторов может оказывать существенное влияние на их электрохимические и электрокаталитические свойства. В связи с этим был проведен РФЭС анализ некоторых Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>/C образцов, из которого следует, что медь всегда присутствует в металлическом состоянии (Рис. 5.4), в то время как на РФЭС-спектрах Ni2p после разложения по описанной ранее процедуре могут быть выделены компоненты Ni<sup>0</sup>, NiO и Ni(OH)<sub>2</sub> (Рис. 5.5). Анализ результатов разложения показывает, что увеличение меди в составе катализатора препятствует его окислению, приводя тем самым к увеличению вклада металлического Ni<sup>0</sup> и уменьшению вклада NiO и Ni(OH)<sub>2</sub>, что подтверждает выводы, сделанные на основе анализа снимков ПЭМ.



**Рис. 5.4** РФЭ-спектры Cu 2p, полученные для катализаторов Ni/C (1, черный), Ni<sub>0.95</sub>Cu<sub>0.05</sub>/C (2, красный), Ni<sub>0.90</sub>Cu<sub>0.10</sub>/C (3, синий) и Ni<sub>0.80</sub>Cu<sub>0.20</sub>/C (4, тёмно-жёлтый) при угле вылета фотоэлектронов 0 градусов.



**Рис. 5.5** РФЭ-спектры Ni 2p<sub>3/2</sub>, полученные для катализаторов Ni/C, Ni<sub>0.95</sub>Cu<sub>0.05</sub>/C, Ni<sub>0.90</sub>Cu<sub>0.10</sub>/C и Ni<sub>0.80</sub>Cu<sub>0.20</sub>/C при угле вылета фотоэлектронов 0 градусов. Спектры были разложены с использованием трех компонент: Ni<sup>0</sup> (сплошные кривые, синие), NiO (штрихпунктирные кривые, зеленые) и Ni(OH)<sub>2</sub> (пунктирные кривые, красные), вклад которых указан на соответствующих панелях. Процедура разложения описана в Разделе 2.2.3.

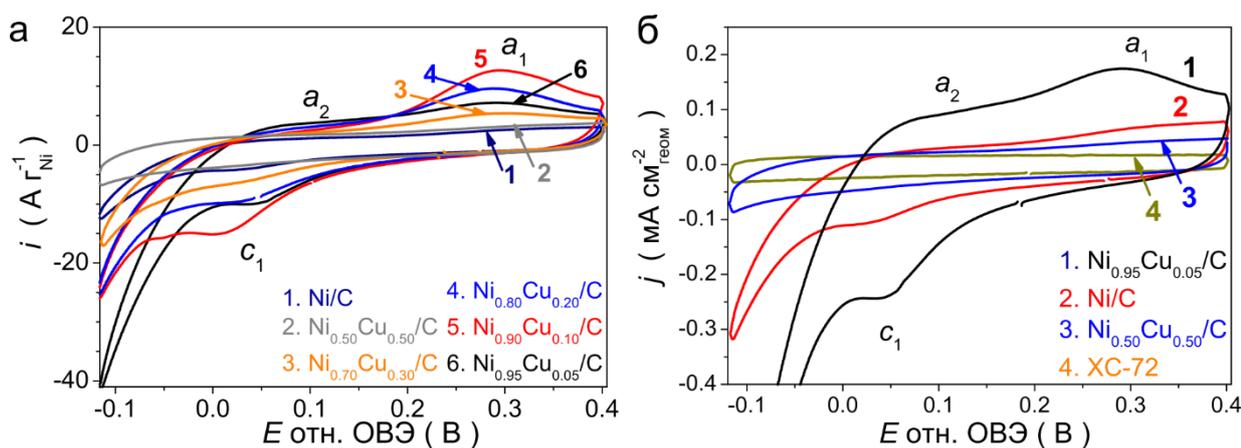
### 5.2.2. Электрохимические свойства NiCu/C электрокатализаторов

Несмотря на то, что использование лиофильной сушки позволяет получить более однородные катализаторы, было установлено, что электрохимическое поведение образцов

$Ni_{1-x}Cu_x/C$  и  $Ni_{1-x}Cu_x/C$  (лио) в щелочном электролите существенно не отличается. Поэтому в данном разделе приводится анализ только первой серии образцов, в которых содержание меди изменялось в более широком диапазоне.

В согласии с данными ПЭМ и РФЭС, электрохимические измерения также показали, что поверхность  $Ni/C$  и  $Ni_{1-x}Cu_x/C$  катализаторов в значительной степени окислена, о чем, в частности, свидетельствует значение потенциала разомкнутой цепи (0.75 – 0.85 В), определенного в момент погружения электрода в электролит. В связи с этим перед проведением основных измерений проводили электрохимическое восстановление поверхности электрода как описано в Разделе 2.3.4.1. Тем не менее присутствие некоторого количества невосстановленного  $\beta-Ni(OH)_2$  на поверхности  $Ni/C$  и  $Ni_{1-x}Cu_x/C$  катализаторов после такой обработки не может быть исключено.

На Рис. 5.6а представлены ЦВА, полученные в атмосфере аргона после электрохимического восстановления. Для большинства катализаторов можно видеть характерные анодный ( $a_1$ ) и катодный ( $c_1$ ) пики  $Ni$ , обсуждаемые в предыдущих главах. Низкая интенсивность токов образца  $Ni_{0.50}Cu_{0.50}/C$  по отношению к токам углеродного носителя (Рис. 5.6б), вероятно, связана с блокировкой активных центров  $Ni$  атомами меди, которая, как было показано в ряде работ [294–296], сегрегирует на поверхность  $NiCu$  частиц. В то же время низкие токи монометаллического  $Ni/C$  образца по сравнению с биметаллическими катализаторами (Рис. 5.6б), по-видимому, обусловлены, во-первых, меньшим значением удельной площади поверхности никеля (см. ниже) и, во-вторых, более сильным её окислением (см. Рис. 5.5). Стоит также отметить, что на ЦВА, полученных для ряда  $Ni_{1-x}Cu_x/C$  катализаторов, наряду с пиком  $a_1$  были обнаружены анодные токи в области потенциалов пика  $a_2$ , описанного выше для частично окисленных  $Ni$  образцов (см. Главы 3 и 4), причем их относительный вклад в анодные токи максимален для образца  $Ni_{0.95}Cu_{0.05}/C$ .

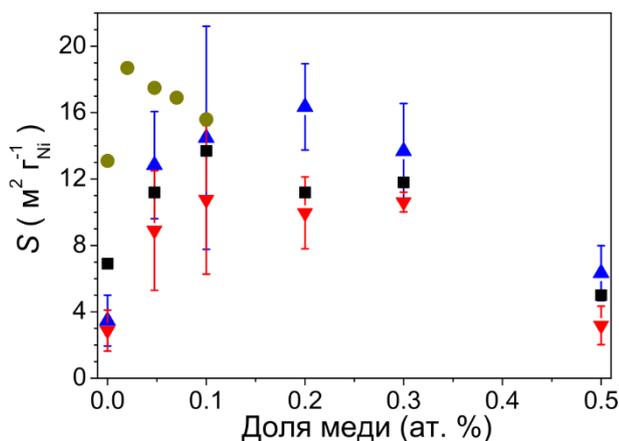


**Рис. 5.6** ЦВА, полученные для образцов Ni/C и Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>/C в насыщенном аргоне электролите 0.10 М NaOH при  $\nu = 20$  мВ с<sup>-1</sup> и  $T = 298$  К. Для сравнения на панели (б) представлена ЦВА носителя XC-72, количество которого на СУ стержне было аналогично таковому в нанесенных катализаторах. Токи ЦВА нормированы на (а) массу Ni, либо (б) геометрическую площадь поверхности СУ стержня.

#### Определение площади поверхности Ni

Определение площади поверхности Ni в монометаллических Ni/C и биметаллических NiCu/C катализаторах проводили с использованием двух подходов: (i) методом газовой хемосорбции CO, проведенной непосредственно после приготовления образцов ( $S_{CO}$ , процедура измерений описана в Разделе 2.2.5) и (ii) путем измерения анодного заряда ЦВА ( $S_{ЭХ}$ ), полученных в интервале потенциалов [-0.02 – 0.40 В] или [-0.12 – 0.40 В] при скорости развертки 20 мВ с<sup>-1</sup>, после вычитания заряда, соответствующего вкладу токов носителя XC-72. Как можно видеть из рис. 5.7, оба метода дают сходные значения удельной площади поверхности Ni, но в зависимости от установленного катодного предела значения  $S_{ЭХ}$  либо несколько превосходят (при  $E_C = -0.12$  В), либо немного уступают (при  $E_C = -0.02$  В) величинам  $S_{CO}$ . Как было показано в Разделе 3.2.1, данное расхождение, вероятно, обусловлено переоценкой значений  $S_{ЭХ}$  в первом случае (вследствие вклада токов окисления гидридов Ni) или их недооценкой во втором (вследствие неполного восстановления образовавшихся (гидр)оксидов Ni). Тем не менее, вне зависимости от метода определения, сопоставление данных на Рис. 5.7 позволяет проследить основные закономерности, а именно: увеличение удельной площади поверхности Ni с добавлением небольших количеств меди и последующее её уменьшение при увеличении доли Cu в катализаторах. Можно также видеть, что более высокие значения  $S_{CO}$  были получены для образцов, синтезированных с использованием лиофильной сушки. Принимая во внимание расхождение значений  $S_{ЭХ}$ , определенных при разных пределах циклирования, в

дальнейшем при обсуждении кинетики ВЭР на NiCu/C катализаторах мы использовали значения  $S_{CO}$ .



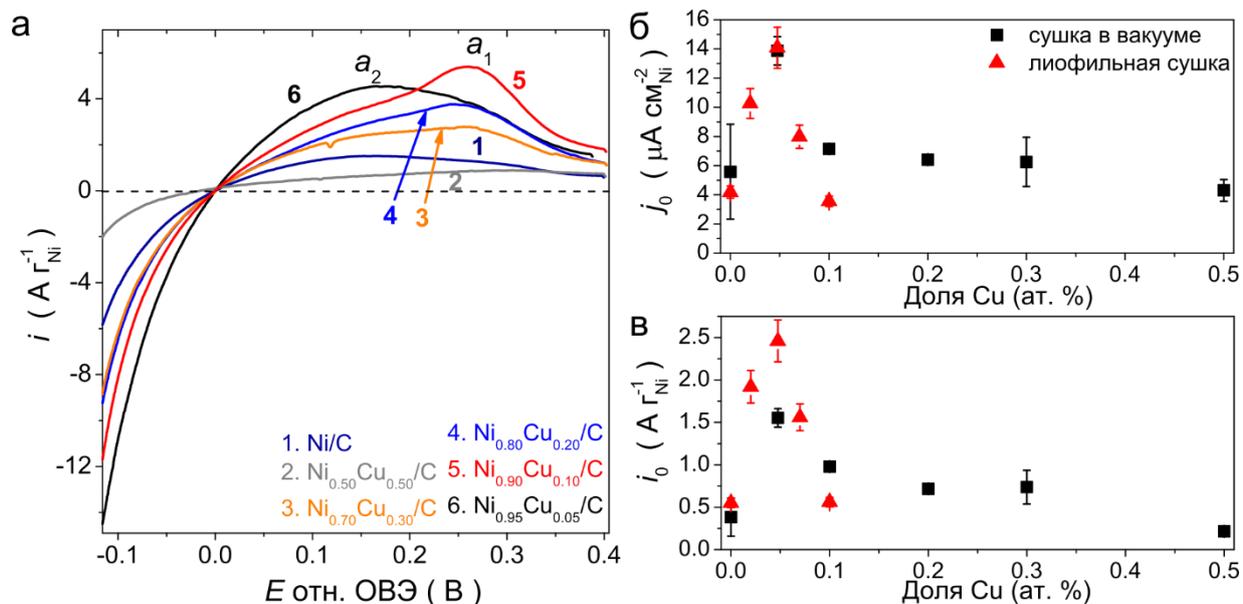
**Рис. 5.7** Сопоставление значений удельной площади поверхности Ni, определенных методом хемосорбции CO,  $S_{CO}$  (Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>/C – черные квадраты и Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>/C (лио) – темные желтые круги) или электрохимически,  $S_{ЭХ}$ , на основе ЦВА, полученных в интервале потенциалов [-0.02 – 0.40 В] (красные треугольники) или [-0.12 – 0.40 В] (синие треугольники) при скорости развертки 20 мВ с<sup>-1</sup>.

### 5.2.3. Кинетика ВЭР на NiCu/C электрокатализаторах

*Исследование влияния состава катализаторов на их электрокаталитическую активность в ВЭР*

Измерение электрокаталитической активности Ni/C и NiCu/C катализаторов в ВЭР проводили с использованием ЦВА, зарегистрированных в атмосфере водорода при  $v = 2$  мВ с<sup>-1</sup> (Рис. 5.8а). Поскольку активность меди в ВЭР существенно ниже таковой для никеля [23,203], полученные из анализа области микрополяризации токи обмена нормировали на массу ( $i_0$ ) или площадь поверхности ( $j_0$ ) никеля (Рис. 5.8б и в).

Как можно видеть из рис. Рис. 5.8в, добавление небольших количеств меди ( $0.05 \leq x \leq 0.30$ ) позволяет существенно увеличить удельную активность Ni в ВЭР на единицу массы, причем данное увеличение обусловлено влиянием двух факторов: (i) повышением удельной площади поверхности Ni (Рис. 5.7) и (ii) увеличением активности Ni на единицу поверхности (Рис. 5.8б). Кроме того, приготовление более однородных образцов Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>/C (лио) позволило, во-первых, подтвердить, что максимум активности в ВЭР достигается при 5 ат.% содержании меди в катализаторе, а также повысить удельную активность на единицу массы вследствие повышения дисперсности катализатора.



**Рис. 5.8** (а) Сравнение анодного хода ЦВА, полученных для Ni/C и Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>/C образцов в насыщенном водородом электролите 0.10 М NaOH при  $\nu = 2 \text{ мВ с}^{-1}$ . Сопоставление удельных активностей на единицу массы (б) и поверхности (в) в зависимости от доли меди в катализаторе.

#### Влияние меди на активность никеля в ВЭР

На основании анализа NiCu/C образцов различными физико-химическими методами можно сделать вывод, что введение меди в состав никелевых катализаторов препятствует их глубокому окислению, а также способствует восстановлению поверхностных (гидр)оксидов при проведении электрохимических измерений. Данные наблюдения согласуются с результатами РФЭС измерений, проведенных Domnick и соавт., которые показали, что находящаяся в подповерхностном слое медь препятствует окислению верхнего слоя никеля [297].

Исследование электрохимического поведения NiCu/C образцов в щелочном электролите показало, что увеличение активности при добавлении малого количества меди коррелирует с изменением формы ЦВА, полученных в инертной атмосфере (Рис. 5.6а). Наибольшая активность в ВЭР была обнаружена для образца Ni<sub>0.95</sub>Cu<sub>0.05</sub>/C, для которого также наблюдался наибольший относительный вклад пика  $a_2$  в анодные токи в инертной атмосфере. Как обсуждалось в Разделе 3.3.3, появление дополнительного анодного пика при более низких потенциалах предположительно можно объяснить уменьшением энергии связи Ni-H<sub>ad</sub>, что может быть одной из причин увеличения активности Ni в ВЭР. Однако для более однозначных выводов необходимо проведение кинетического моделирования для

NiCu/C образцов. При этом изменение энергии связи Ni-H<sub>ad</sub> при введении меди в состав катализатора может быть обусловлено влиянием двух эффектов: (i) «электронного эффекта», в соответствии с которым изменяются электронные свойства никеля и (ii) «эффекта ансамбля», согласно которому присутствие меди на поверхности влияет на соотношение между центрами металлического Ni и окисленными участками NiO. Для понимания вклада каждого эффекта необходимо проведение *in situ* спектроскопических измерений и определение состояния поверхности NiCu/C электрокатализаторов в зависимости от подаваемого напряжения.

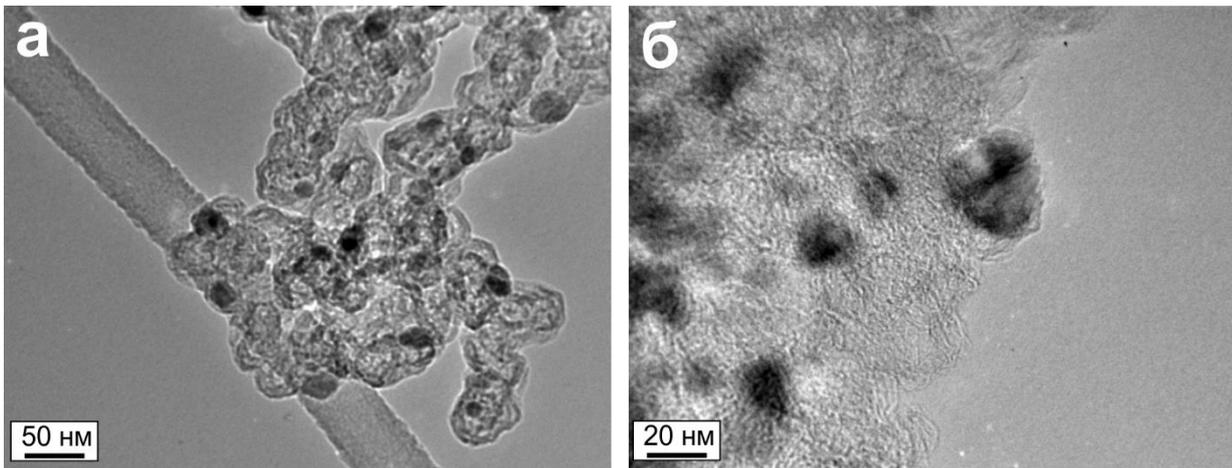
### 5.3. Биметаллический NiMo/C электрокатализатор

Анализ литературных данных показал (см. Раздел 1.2.2.3), что среди NiMo катализаторов наибольшая активность в реакции выделения водорода наблюдается в системах с содержанием молибдена около 10 вес.% [212]. Для ответа на вопрос о перспективности использования NiMo электрокатализаторов в ТПЦТЭ, нами был исследован образец Ni<sub>0.9</sub>Mo<sub>0.1</sub>/KB с общим содержанием металлов 50 вес.% (методика синтеза описана в Разделе 2.1.4).

#### 5.3.1. Исследование NiMo/C электрокатализатора с помощью физико-химических методов

##### *Исследование морфологии и дисперсности NiMo/C частиц*

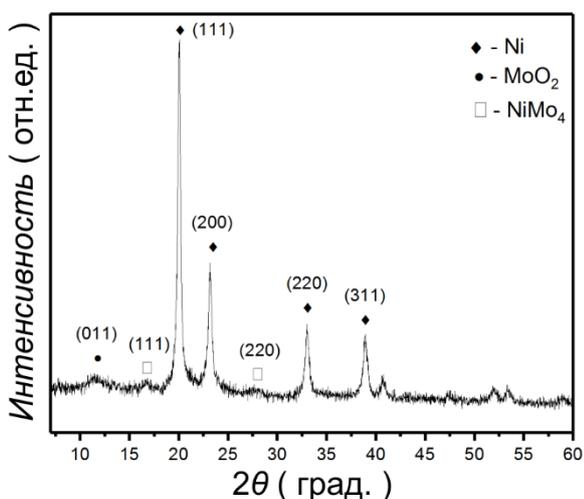
Исследование электрокатализатора Ni<sub>0.9</sub>Mo<sub>0.1</sub>/KB с помощью ПЭМ показало, что несмотря на высокое содержание активного компонента (50 вес. %), частицы металлов относительно равномерно распределены по поверхности носителя, признаков их агломерации не обнаружено (Рис. 5.9). Средний по поверхности размер частиц составил 22 ± 6 нм (в предположении сферической формы частиц).



**Рис. 5.9** Фрагменты снимков ПЭМВР, полученных для катализатора  $\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}/\text{KB}$  при различном увеличении

*Исследование кристаллической структуры  $\text{NiMo}/\text{C}$  частиц*

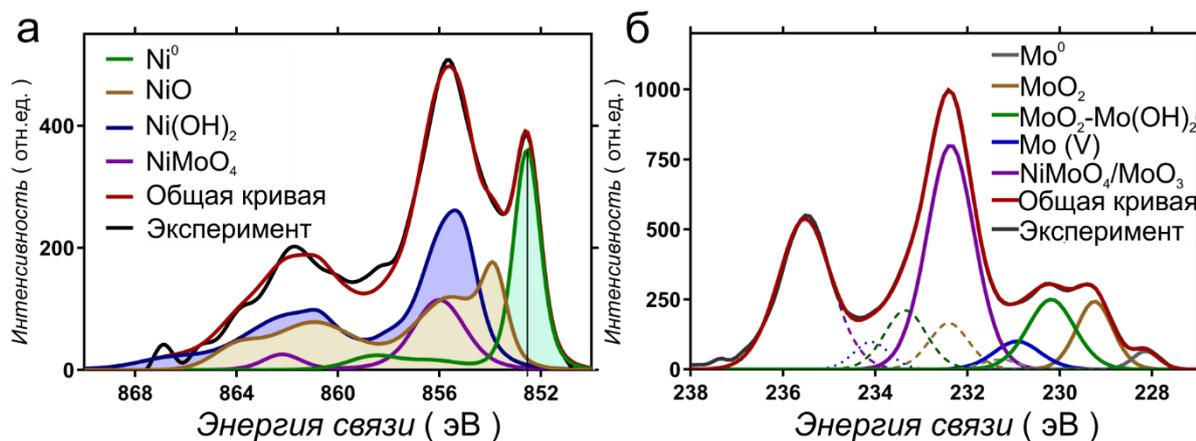
Рентгенофазовый анализ электрокатализатора  $\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}/\text{KB}$  показал присутствие трех фаз: металлического Ni (гцк),  $\text{MoO}_2$  (моноклинная) и примеси  $\text{NiMo}_4$  (гцк), содержание которых составило приibl. 80, 18 и 2 вес.% соответственно (Рис. 5.10). При этом, как и в случае  $\text{NiCu}/\text{C}$  образцов, на дифрактограммах отсутствовали пики, соответствующие фазам оксида и гидроксида никеля. Параметр ячейки для металлического Ni составил  $a = 3.529 \text{ \AA}$ , что слегка превосходит табличную величину для чистого Ni (гцк)  $3.524 \text{ \AA}$  [ICDD PDF-2 #00-004-0850]. Средний размер кристаллитов Ni, оценённый из полуширины пика (111) по формуле Шеррера, составил приibl. 19 нм. Слабые рефлексы для фаз  $\text{NiMo}_4$  и  $\text{MoO}_2$  указывают на низкую степень их кристалличности, в связи с чем невозможно исключить присутствие аморфной фазы молибдата никеля ( $\text{NiMoO}_4$ ).



**Рис. 5.10** Фрагмент рентгеновской дифрактограммы, зарегистрированной для катализатора  $\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}/\text{KB}$ . Рефлексы использованных в анализе фаз приведены в правом углу рисунка.

*Исследование состояния поверхности NiMo/C частиц*

Анализ поверхности образца  $\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}/\text{KB}$  с помощью метода РФЭС показал её существенное (по сравнению с объемом) обогащение молибденом. После учета разницы в глубине проникновения фотоэлектронов для  $\text{Mo}3d$  (~5 нм) и  $\text{Ni}2p$  (~2.4 нм) было установлено, что соотношение  $\text{Ni}:\text{Mo}$  в поверхностном слое составляет 1.5:1, что значительно ниже по сравнению с атомным соотношением ( $\text{Ni}:\text{Mo} = 9:1$ ). На рис. 5.11 представлены РФЭ-спектры  $\text{Ni} 2p$  и  $\text{Mo} 3d$ , разложение которых на составляющие проводили в предположении, что окисление  $\text{Ni}$  приводит к образованию  $\text{NiO}$  и  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  [64,89,110,263], тогда как окисление  $\text{Mo}$  приводит к образованию смеси оксидов  $\text{Mo}$  (IV),  $\text{Mo}$  (V) and  $\text{Mo}$  (VI) [270,271]. Помимо этого была учтена возможность образования  $\text{NiMoO}_4$ , присутствие которого наблюдалось в некоторых работах [268,269]. Из представленных в Таблице 5.2 результатов разложения РФЭ-спектров следует, что на поверхности катализатора никель в основном находится в окисленном состоянии с содержанием металла около 19% и присутствием 11% молибдата никеля. В то же время наибольший вклад в РФЭ-спектр  $\text{Mo}3d$  дают соединения в высшей степени окисления  $\text{MoO}_3$  и  $\text{NiMoO}_4$ , при небольшом содержании  $\text{Mo}(\text{IV})$  и  $\text{Mo}(\text{V})$ .



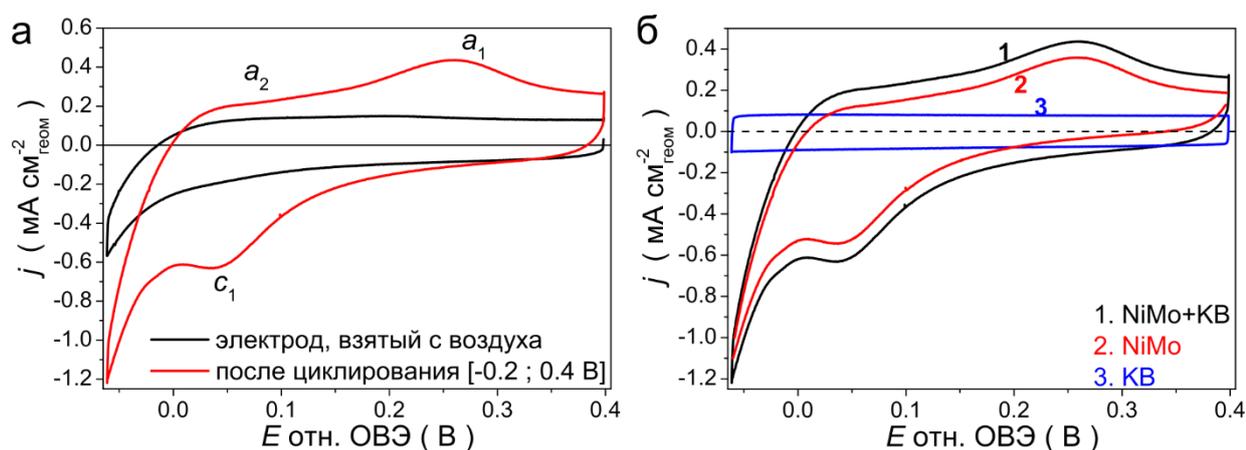
**Рис. 5.11** РФЭ-спектры  $\text{Ni}2p_{3/2}$  (а) и  $\text{Mo}3d$  (б), полученные для катализатора  $\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}/\text{KB}$  при угле вылета фотоэлектронов 0 градусов. Спектры были разложены с использованием компонент указанных на рисунках, процедура разложения описана в Разделе 2.2.3

**Таблица 5.2** Концентрации (в ат.%) различных соединений никеля и молибдена, присутствующих на поверхности образца Ni<sub>0.9</sub>Mo<sub>0.1</sub>/KB согласно анализу РФЭ-спектров

Ni2p <sub>3/2</sub>	Ni <sup>0</sup>	NiO	Ni(OH) <sub>2</sub>	NiMoO <sub>4</sub>	
	19.0	30.2	39.4	11.4	
Mo3d	Mo <sup>0</sup>	MoO <sub>2</sub>	MoO <sub>2</sub> - Mo(OH) <sub>2</sub>	Mo (V)	NiMoO <sub>4</sub> / MoO <sub>3</sub>
	2.7	13.6	18.1	7.2	58.4

### 5.3.2. Электрохимические свойства NiMo/C электрокатализатора

В согласии с данными РФЭС, электрохимические измерения также показали, что поверхность электрокатализатора Ni<sub>0.9</sub>Mo<sub>0.1</sub>/KB, взятого с воздуха, блокирована (гидр)оксидами металлов, о чем свидетельствует значение потенциала разомкнутой цепи (0.50 – 0.60 В), определенного в момент погружения электрода в электролит. Кроме того, на зарегистрированной в интервале потенциалов [-0.06 – 0.40 В] ЦВА отсутствовали какие-либо пики (Рис. 5.12а), в связи с чем Ni<sub>0.9</sub>Mo<sub>0.1</sub>/KB электрод был подвергнут более глубокому электрохимическому восстановлению, как описано в Разделе 2.3.4.1. Как хорошо видно из Рис. 5.12а, данная процедура приводит к существенному увеличению наблюдаемых токов и появлению характерных для никеля пиков  $a_1$  и  $c_1$ , а также плеча в области потенциалов пика  $a_2$ . В то же время было обнаружено, что несмотря на высокое (50 вес.%) содержание металлов на поверхности носителя KB, вклад токов углерода является существенным, о чем свидетельствует сравнение ЦВА, представленных на Рис. 5.12б, и что согласуется с высокой удельной поверхностью использованного носителя. Учитывая данное наблюдение, значение  $S_{ЭХ}$  определяли после вычитания токов углерода (Таблица 5.3). Средний размер частиц Ni, оцененный из величины  $S_{ЭХ}$  (в предположении сферической формы частиц), составил  $36 \pm 2$  нм, что несколько превосходит значения, определенные на основе анализа снимков ПЭМ ( $22 \pm 6$  нм), свидетельствуя тем самым о восстановлении значительной части поверхности Ni.



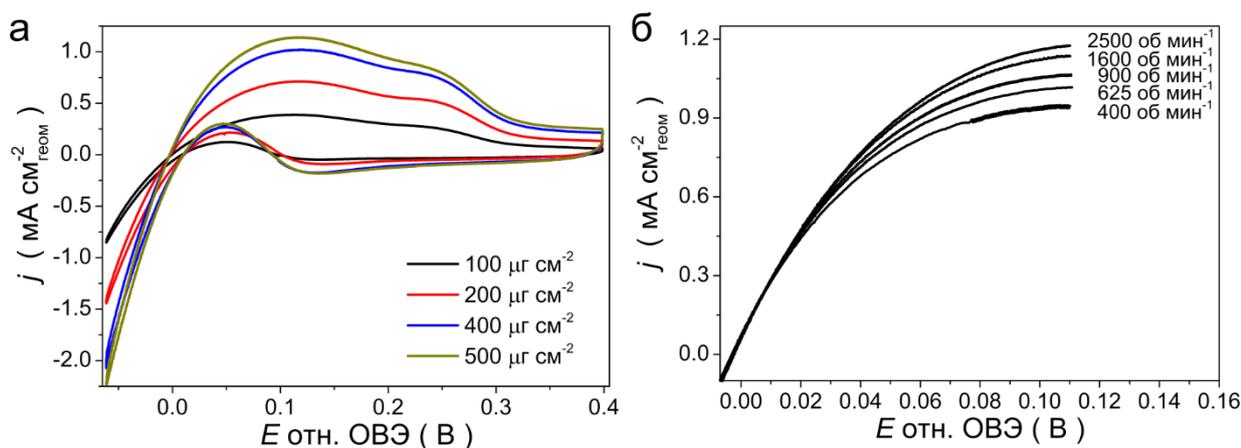
**Рис. 5.12** (а) ЦВА, зарегистрированные в насыщенном азотом электролите 0.10 М NaOH при  $\nu = 20 \text{ мВ с}^{-1}$  для образца  $\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}/\text{KB}$  непосредственно после погружения в раствор (черная кривая) и после электрохимического восстановления поверхности (красная кривая); (б) Сравнение ЦВА, зарегистрированных для образца  $\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}/\text{KB}$  ( $100 \text{ мкг см}^{-2}_{\text{геом}}$ , кривая 1, черная) и углеродного носителя KB ( $50 \text{ мкг см}^{-2}_{\text{геом}}$ , кривая 3, синяя); дополнительно приведена ЦВА, полученная после вычитания токов носителя KB (кривая 2, красная).

### 5.3.3. Кинетика ВЭР на NiMo/C электрокатализаторе

*Исследование электрокаталитической активности в зависимости от загрузки катализатора*

Измерение электрокаталитической активности  $\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}/\text{KB}$  катализатора в ВЭР проводили на основе ЦВА, зарегистрированных в атмосфере водорода при  $\nu = 5 \text{ мВ с}^{-1}$  и скорости вращения электрода  $1600 \text{ об мин}^{-1}$  (Рис. 5.13а). Значения удельных активностей, отнесенных к  $S_{\text{ЭХ}}$  ( $j_0$ ) или массе металлов (Ni+Mo,  $i_0$ ) представлены в Таблице 5.3. Было установлено, что удельная активность (как на единицу массы, так и на единицу поверхности) катализатора  $\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}/\text{KB}$  превосходит значения, полученные для катализатора  $\text{Ni}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}/\text{C}$  и опубликованные в литературе для Ni/N-CNT (Приложение 1). Тем не менее при загрузке катализатора на поверхности СУ стержня  $100 \text{ мкг см}^{-2}$ , измеряемые токи практически не зависели от вращения. Увеличение загрузки катализатора со  $100$  до  $500 \text{ мкг см}^{-2}$  позволило существенно увеличить измеряемые токи (Рис. 5.13а) и наблюдать их зависимость от вращения при максимальной загрузке (Рис. 5.13б). Однако, как хорошо видно из Рис. 5.13а и Таблицы 5.3, рост токов не пропорционален увеличению количества металла на поверхности электрода, что, вероятно, обусловлено недоступностью части поверхности катализатора для электролита при увеличении толщины слоя. Учитывая данное обстоятельство, определение кинетической плотности тока на основе полученной

зависимости от скорости вращения электрода является некорректным и поэтому не проводилось.



**Рис. 5.13** (а) ЦВА, зарегистрированные в насыщенном водородом электролите 0.1 М NaOH при  $\nu = 5 \text{ мВ с}^{-1}$  и  $\omega = 1600 \text{ об мин}^{-1}$  для катализатора  $\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}/\text{КВ}$  при варьировании его загрузки на поверхности СУ стержня; (б) Потенциодинамические кривые окисления водорода, зарегистрированные для  $\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}/\text{КВ}$  ( $500 \text{ мкг см}^{-2}$ ) в насыщенном водородом электролите 0.10 М NaOH при  $\nu = 5 \text{ мВ с}^{-1}$  и различных скоростях вращения электрода

**Таблица 5.3** Значения удельных электрокаталитических активностей в ВЭР, полученные для электрокатализатора  $\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}/\text{КВ}$  при различной загрузке на поверхности СУ стержня

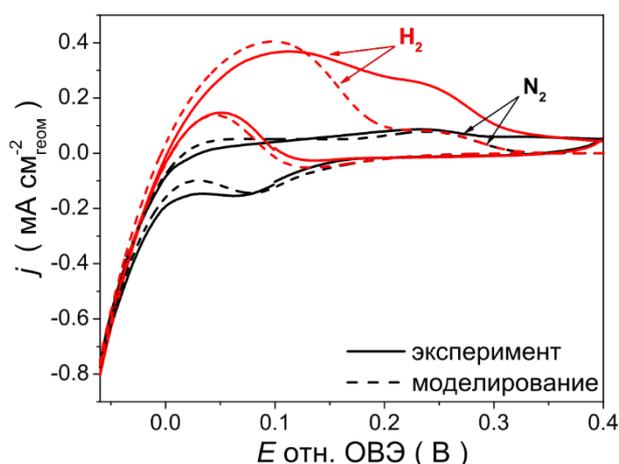
$m_{\text{Me+C}} / \text{мкг см}^{-2}_{\text{геом}}$	$S_{\text{ЭХ}} / \text{см}^2_{\text{Ni}}$	Плотность тока обмена	
		$j_0 / \text{мкА см}^{-2}_{\text{Ni}}$	$i_0 / \text{А гMe}^{-1}$
100	$1.6 \pm 0.2$	$27 \pm 2$	$4.5 \pm 0.2$
200	2.4	26	3.1
400	4.7	25	2.9
500	4.8	27	2.6

#### Влияние молибдена на активность никеля в ВЭР

Для того, чтобы лучше понять природу высокой активности  $\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}/\text{КВ}$  электрокатализатора в ВЭР, был проведен анализ экспериментальных ЦВА с использованием метода кинетического моделирования (см. Раздел 2.4). Используемые параметры представлены в Приложении 2.

Как можно видеть из представленного на Рис. 5.14 сравнения ЦВА, полученных в атмосфере  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$ , модель удовлетворительно описывает экспериментальные данные в интервале потенциалов  $[-0.06 - 0.15 \text{ В}]$  тогда как при более высоких потенциалах токи на модельных кривых существенно ниже экспериментальных. Данное наблюдение, по-видимому, связано с существованием разных реакционных центров на поверхности

электрода, тогда как в используемом для моделирования приближении среднего поля вся поверхность считается однородной. Несмотря на некоторые расхождения с экспериментальными данными, на основе кинетического моделирования было установлено, что энергия Гиббса для адсорбированных атомов водорода ( $\Delta_{\text{ad}}G^0_{\text{H}}$ ) в случае катализатора  $\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}/\text{KB}$  составляет 0.04 эВ, что прибл. на 0.2 эВ выше по сравнению со значением, полученным для неактивированного Ni стержня (-0.15 эВ) (см. Приложения 2 и 3). Таким образом, высокая активность катализатора  $\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}/\text{KB}$  в ВЭР может быть связана с уменьшением прочности связи Ni- $\text{H}_{\text{ad}}$ . Изменение энергии адсорбции водорода согласуется с наблюдениями Paloukis и соавт. [213], которые на основе РФЭС измерений сделали вывод, что смещение пика металлического  $\text{Ni}^0$  на РФЭС-спектрах  $\text{Ni}2p_{3/2}$  с 852.4 эВ до 852.6 эВ обусловлено влиянием Mo на электронные свойства Ni. Кроме того, присутствие на поверхности катализатора  $\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}/\text{KB}$  оксидов молибдена также может способствовать увеличению активности в реакции окисления водорода, вследствие увеличения скорости стадии Фольмера [44,132].

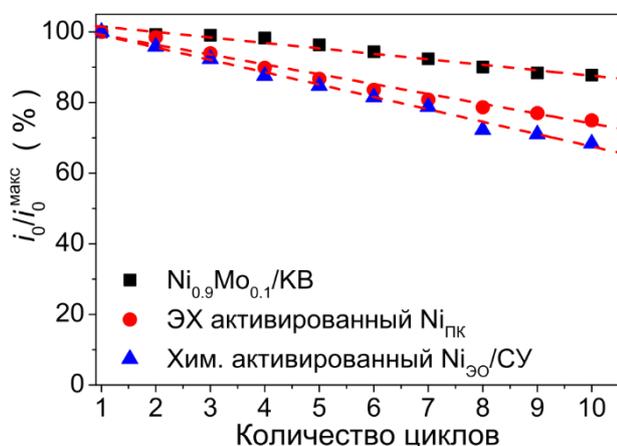


**Рис. 5.14** Сравнение экспериментальных (сплошные кривые) и модельных (пунктирные кривые) ЦВА, полученных для катализатора  $\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}/\text{KB}$  ( $100 \mu\text{г см}^{-2}$ ) в насыщенном азотом (черные кривые) или водородом (красные кривые) электролите 0.10 М NaOH при  $\nu = 5 \text{ мВ с}^{-1}$  и  $T = 298 \text{ К}$ . Все кривые представлены после вычитания токов носителя KB.

#### *Влияние молибдена на стабильность никелевых катализаторов в ВЭР*

Как было показано в литературном обзоре (см. Раздел 1.3.4), помимо увеличения каталитической активности никелевых катализаторов в ВЭР, введение второго металла в ряде случаев позволяет также увеличить их стабильность. Чтобы проверить данное утверждение, три типа катализаторов, а именно: ЭХ активированный Ni стержень, Хим. активированные  $\text{Ni}_{30}/\text{СУ}$  наночастицы и нанесенный  $\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}/\text{KB}$ , были

проанализированы на предмет падения активности в ВЭР в течение регистрации 10 первых циклов ЦВА в атмосфере водорода в интервале потенциалов  $[-0.06 - 0.40 \text{ В}]$  при скорости развертки потенциала  $5 \text{ мВ с}^{-1}$ . Как видно из Рис. 5.15, наибольшее падение активности обнаружено для Хим. активированных электроосажденных наночастиц  $\text{Ni}_{\text{ЭО}}/\text{СУ}$ , в то время как падение активности  $\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}/\text{КВ}$  образца заметно ниже и составляет прибл. 12% после 10 циклов. Исходя из этого, биметаллические электрокатализаторы на основе никеля можно считать более перспективными с точки зрения длительного использования в качестве анодных катализаторов ВЭР. Тем не менее вопрос их долговременной стабильности в реакции окисления водорода в зависимости от режима поляризации требует дополнительного изучения.



**Рис. 5.15** Изменение удельной массовой активности по отношению к максимальной, зафиксированное для  $\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}/\text{КВ}$  (черные квадраты), ЭХ активированного  $\text{Ni}$  стержня (красные круги) и Хим. активированных частиц  $\text{Ni}_{\text{ЭО}}/\text{СУ}$  (синие треугольнички) во время циклирования электродов в насыщенном водородом электролите  $0.10 \text{ М NaOH}$  в интервале потенциалов  $[-0.06 - 0.4 \text{ В}]$  при  $\nu = 5 \text{ мВ с}^{-1}$

#### 5.4. Выводы к Главе 5

В данной главе мы исследовали нанесенные на углеродный носитель монометаллические  $\text{Ni}/\text{C}$ , а также биметаллические  $\text{NiCu}/\text{C}$  (с различным содержанием меди) и  $\text{NiMo}/\text{C}$  электрокатализаторы. Было установлено, что добавление небольших количеств меди в состав никелевых катализаторов приводит к (i) повышению устойчивости никеля к окислению, (ii) увеличению удельной площади поверхности  $\text{Ni}$  частиц в процессе синтеза, а также к (iii) увеличению удельной массовой активности  $\text{Ni}$  в ВЭР. При этом увеличение активности было отнесено к влиянию двух факторов: во-первых, увеличению удельной площади поверхности  $\text{Ni}$  и, во-вторых, увеличению удельной поверхностной

активности в ВЭР вследствие электронного эффекта и/или эффекта ансамблей, оказываемых медью, которые в наибольшей степени проявляются для катализатора  $\text{Ni}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}/\text{C}$ .

Анализ электрокатализатора  $\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}/\text{KB}$  показал, что добавление молибдена, наряду с медью, способствует электрохимическому восстановлению (гидр)оксидов никеля, присутствующих на поверхности взятого с воздуха образца. Кроме того, удельная активность  $\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}/\text{KB}$  электрокатализатора превосходит приibl. в 2 раза значения, полученные для лучшего из серии  $\text{NiCu}/\text{C}$  катализаторов  $\text{Ni}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}/\text{C}$ . С помощью метода кинетического моделирования высокая активность  $\text{NiMo}/\text{C}$  катализатора в ВЭР была отнесена к уменьшению энергии адсорбции атомов водорода, являющихся интермедиатом в ВЭР, по сравнению с неактивированным  $\text{Ni}$ . Кроме того, было показано, что добавление молибдена в состав никелевого катализатора позволяет уменьшить падение активности в ВЭР при циклировании потенциала.

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что окисление поверхности никелевых электрокатализаторов существенным образом влияет на их электрохимические свойства в щелочном электролите. Обнаружено, что удельная активность никеля в ВЭР не зависит от морфологии катализаторов, но увеличивается до 10 раз после частичного окисления их поверхности, в то время как полное окисление поверхности приводит к практически полному подавлению активности никеля в ВЭР.
2. Разработана кинетическая модель, позволяющая описать кинетику реакций выделения и окисления водорода с учётом процесса окисления поверхности никеля с образованием гидроксида никеля. На основании данных математического моделирования установлено, что:
  - увеличение электрокаталитической активности никеля в ВЭР в присутствии поверхностных (гидр)оксидов связано с уменьшением энергии адсорбции атомов водорода на никеле, а также увеличением константы скорости стадии Фольмера;
  - механизм ВЭР на никеле описывается преимущественно стадиями Гейровского и Фольмера, тогда как вклад стадии Тафеля становится заметным лишь после частичного окисления поверхности никеля. При этом стадия Фольмера является скоростью-определяющей для процесса анодного окисления водорода вне зависимости от степени окисленности поверхности никеля.
3. Впервые методом электроосаждения на пористый углеродный носитель получен высокодисперсный электрокатализатор 40 вес.% Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/XC-72. Удельная массовая активность этого электрокатализатора в реакции анодного окисления водорода превосходит активность известных на сегодняшний день катализаторов на основе благородных металлов и приближается к активности коммерческого 20% Pd/C катализатора.
4. В результате исследования серии нанесенных на углерод электрокатализаторов NiCu/C установлено, что введение в активный компонент меди приводит к:
  - увеличению удельной активности никеля в ВЭР по сравнению с синтезированным аналогичным способом монометаллическим образцом, причем наиболее высокая активность наблюдается при 5 ат.% меди;
  - повышению устойчивости никеля к окислению.

5. В результате исследования нанесенного на углерод электрокатализатора  $\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}/\text{C}$  установлено, что введение в активный компонент молибдена позволяет повысить удельную активность катализатора в ВЭР; данные кинетического моделирования указывают на то, что это увеличение обусловлено уменьшением энергии адсорбции атомов водорода на никеле и увеличением скорости стадии Фольмера.

## СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. 2-е изд. – М.: Высш. школа, – 1983. – 400 с.
2. Krischer K., Savinova E.R. Fundamentals of Electrocatalysis // Handbook of Heterogeneous Catalysis / ed. Ertl G., Knözinger H., Schüth F., Weitkamp J. – V. 1 – Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, – 2008. – P. 1873–1958.
3. Tafel J. Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung // Z. Phys. Chem. Z phys Chem, – 1905. – V. 50. – P. 641–712.
4. Erdey-Gruz T., Volmer M. The theory of hydrogen overvoltage // Z. Phys. Chem. – 1930. – V. 150. – P. 203–213.
5. Erdey-Gruz T., Volmer M. Zur Frage der Wasserstoffüberspannung // Zeitschrift für Phys. Chemie A. – 1932. – V. 162. – P. 53.
6. Kobosew N., Nekrassow N.I. Bildung freier wasserstoffatome bei kathodenpolarisation der metalle // Z. Electrochem. – 1930. – V. 36. – P. 529–544.
7. Heyrovský J. Researches with the dropping mercury cathode: Part I. General introduction // Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas. – 1925. – V. 44, – I. 6. – P. 488–495.
8. Heyrovský J., Shikata M. Researches with the dropping mercury cathode: Part II. The Polarograph // Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas. – 1925. – V. 44, – I. 6. – P. 496–498.
9. Heyrovský J. Researches with the dropping mercury cathode: Part III. A Theory of Over-potential // Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas. – 1925. – V. 44, – I. 6. – P. 499–502.
10. Frumkin A.N. Comments to the Theory of Hydrogen Overpotential // Z. Phys. Chem. – 1932. – V. 160. – P. 116–118.
11. Frumkin A.N. Hydrogen Overpotential and the Double Layer Structure // Z. Phys. Chem. – 1933. – V. 164. – P. 121–123.
12. Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С. Иоффе З.А., Кабанов Б.Н. // Кинетика электродных процессов. Изд. МГУ. – 1952.
13. Conway B.E., Salomonl M. Electrochemical reaction orders: Applications to the hydrogen- and oxygen-evolution reactions // Electrochim. Acta. – 1964. – V. 9, – I. 12. – P. 1599–1615.
14. Trasatti S. Electrocatalysis of Hydrogen Evolution: Progress in Cathode Activation // Advances in Electrochemical Science and Engineering. Wiley-VCH Verlag GmbH, – 2008. – V. 2. – P. 1–85.
15. Notoya R., Matsuda A. Determination of the rate of the discharge step of hydrogen ion on a hydrogen-platinum electrode in aqueous solutions by the galvanostatic transient method // J. Phys. Chem. – 1989. – V. 93, – I. 14. – P. 5521–5523.
16. Saraby-Reintjes A. The hydrogen evolution reaction under mixed kinetic control // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases. – 1986. – V. 82, – I. 11. – P. 3343–3355.
17. Divisek J. Determination of the kinetics of hydrogen evolution by analysis of the potential current and potential coverage curves // J. Electroanal. Chem. – 1986. – V. 214, – I. 1–2. – P. 615–632.
18. Trasatti S. Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals III. Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions. – 1972. – V. 39. – P. 163–184.
19. Sabatier P. Hydrogénations et déshydrogénations par catalyse // Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft. – 1911. – V. 44, – I. 3. – P. 1984–2001.
20. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, – 1986. – 304 с.

21. Parsons R. The rate of electrolytic hydrogen evolution and the heat of adsorption of hydrogen // *Trans. Faraday Soc.* – 1958. – V. 54. – P. 1053–1063.
22. Nørskov J.K., Bligaard T., Logadottir A., Kitchin J.R., Chen J.G., Pandelov S., Stimming U. Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution // *J. Electrochem. Soc.* – 2005. – V. 152, – I. 3. – P. J23–J26.
23. Sheng W., Myint M.N.Z., Chen J.G., Yan Y. Correlating the hydrogen evolution reaction activity in alkaline electrolytes with the hydrogen binding energy on monometallic surfaces // *Energy Environ. Sci.* – 2013. – V. 6, – I. 5. – P. 1509–1512.
24. Santos E., Hindelang P., Quaino P., Schulz E.N., Soldano G., Schmickler W. Hydrogen electrocatalysis on single crystals and on nanostructured electrodes. // *ChemPhysChem.* – 2011. – V. 12, – I. 12. – P. 2274–2279.
25. Petrii O.A., Tsirlina G.A. Electrocatalytic activity prediction for hydrogen electrode reaction: intuition, art, science // *Electrochim. Acta.* – 1994. – V. 39, – I. 11–12. – P. 1739–1747.
26. Quaino P., Juarez F., Santos E., Schmickler W. Volcano plots in hydrogen electrocatalysis - uses and abuses. // *Beilstein J. Nanotechnol.* – 2014. – V. 5. – P. 846–854.
27. Greeley J., Jaramillo T.F., Bonde J., Chorkendorff, I.B., Nørskov J.K. Computational high-throughput screening of electrocatalytic materials for hydrogen evolution. // *Nat. Mater.* – 2006. – V. 5, – I. 11. – P. 909–913.
28. Sheng W., Bivens A.P., Myint M.N.Z., Zhuang Z., Forest R.V., Fang Q., Chen J.G., Yan Y. Non-precious metal electrocatalysts with high activity for hydrogen oxidation reaction in alkaline electrolytes // *Energy Environ. Sci.* – 2014. – V. 7, – I. 5. – P. 1719–1724.
29. Jakšić M.M. Advances in electrocatalysis for hydrogen evolution in the light of the Brewer-Engel valence-bond theory // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 1987. – V. 12, – I. 11. – P. 727–752.
30. Leonard K.C., Bard A.J. Pattern Recognition Correlating Materials Properties of the Elements to Their Kinetics for the Hydrogen Evolution Reaction // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135, – I. 42. – P. 15885–15889.
31. Kita H., Kurisu T. Electrocatalysis by d- and sp-metals // *J. Res. Inst. Catalysis.* – 1974. – P. – 200–246.
32. Sheng W., Gasteiger H.A., Shao-Horn Y. Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Platinum: Acid vs Alkaline Electrolytes // *J. Electrochem. Soc.* – 2010. – V. 157, – I. 11. – P. B1529.
33. Durst J., Siebel A., Simon C., Hasché F., Herranz J., Gasteiger H.A. New insights into the electrochemical hydrogen oxidation and evolution reaction mechanism // *Energy Environ. Sci.* – 2014. – V. 7, – I. 7. – P. 2255–2260.
34. Marković N.M., Grgur B.N., Ross P.N. Temperature-Dependent Hydrogen Electrochemistry on Platinum Low-Index Single-Crystal Surfaces in Acid Solutions // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. – V. 101, – I. 27. – P. 5405–5413.
35. Rheinlander P.J., Herranz J., Durst J., Gasteiger H.A. Kinetics of the Hydrogen Oxidation/Evolution Reaction on Polycrystalline Platinum in Alkaline Electrolyte Reaction Order with Respect to Hydrogen Pressure // *J. Electrochem. Soc.* – 2014. – V. 161, – I. 14. – P. F1448–F1457.
36. Zheng J., Sheng W., Zhuang Z., Xu B., Yan Y. Universal dependence of hydrogen oxidation and evolution reaction activity of platinum-group metals on pH and hydrogen binding energy // *Sci. Adv.* – 2016. – V. 2, – I. 3. – P. e1501602.
37. Sheng W., Zhuang Z., Gao M., Zheng J., Chen J.G., Yan Y. Correlating hydrogen oxidation and evolution activity on platinum at different pH with measured hydrogen binding energy // *Nat. Commun.* – 2015. – V. 6. – P. 5848.

38. Van Der Niet M.J.T.C., Garcia-Araez N., Hernandez J., Feliu J.M., Koper M.T.M. Water dissociation on well-defined platinum surfaces: The electrochemical perspective // *Catal. Today*. – 2013. – V. 202, – I. 1. – P. 105–113.
39. Strmcnik D., Lopes P.P., Genorio B., Stamenkovic V.R., Markovic N.M. Design principles for hydrogen evolution reaction catalyst materials // *Nano Energy*. – 2016. – V. 29. – P. 29–36.
40. Strmcnik D., Uchimura M., Wang C., Subbaraman R., Danilovic N., van der Vliet D., Paulikas A.P., Stamenkovic V.R., Markovic N.M. Improving the hydrogen oxidation reaction rate by promotion of hydroxyl adsorption. // *Nat. Chem*. – 2013. – V. 5, – I. 4. – P. 300–306.
41. Wang Y., Wang G., Li G., Huang B., Pan J., Liu Q., Han J., Xiao Li, Lu J., Zhuang L. Pt–Ru catalyzed hydrogen oxidation in alkaline media: oxophilic effect or electronic effect? // *Energy Environ. Sci.* – 2015. – V. 8, – I. 1. – P. 177–181.
42. Rizo R., Sitta E., Herrero E., Climent V., Feliu J.M. Towards the understanding of the interfacial pH scale at Pt(111) electrodes // *Electrochim. Acta*. – 2015. – V. 162. – P. 138–145.
43. Martínez-Hincapié R., Sebastián-Pascual P., Climent V., Feliu J.M. Exploring the interfacial neutral pH region of Pt(111) electrodes // *Electrochem. Commun.* – 2015. – V. 58. – P. 62–64.
44. Subbaraman R., Tripkovic D., Chang K.-C., Strmcnik D., Paulikas A.P., Hirunsit P., Chan M., Greeley J., Stamenkovic V., Markovic N.M. Trends in activity for the water electrolyser reactions on 3d M(Ni,Co,Fe,Mn) hydr(oxy)oxide catalysts. // *Nat. Mater.* – 2012. – V. 11, – I. 6. – P. 550–557.
45. Subbaraman R., Tripkovic D., Strmcnik D., Chang K.-C., Uchimura M., Paulikas A.P., Stamenkovic V., Markovic N.M. Enhancing hydrogen evolution activity in water splitting by tailoring Li<sup>+</sup>-Ni(OH)<sub>2</sub>-Pt interfaces. // *Science*. – 2011. – V. 334, – I. 6060. – P. 1256–1260.
46. Zeng Z., Chang K.-C., Kubal J., Markovic N.M., Greeley J. Stabilization of ultrathin (hydroxy)oxide films on transition metal substrates for electrochemical energy conversion // *Nat. Energy*. – 2017. – V. 2, – I. May. – P. 17070.
47. Ledezma-Yanez I., Wallace W.D.Z., Sebastián-Pascual P., Climent V., Feliu J.M., Koper M.T.M. Interfacial water reorganization as a pH-dependent descriptor of the hydrogen evolution rate on platinum electrodes // *Nat. Energy*. – 2017. – V. 2, – I. 4. – P. 17031.
48. Pletcher D., Li X. Prospects for alkaline zero gap water electrolyzers for hydrogen production // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2011. – V. 36, – I. 23. – P. 15089–15104.
49. Emelianova N. V. Researches with the dropping mercury cathode: Part VII. Nickel and Cobalt // *Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas*. – 1925. – V. 44, – I. 6. – P. 528–548.
50. Lukovtsev P., Levina S., Frumkin A. Hydrogen Overpotential on Nickel // *Acta Physicochim. U.S.S.R.* – 1939. – V. 11. – P. 21.
51. Frumkin A. Hydrogen overvoltage // *Discuss. Faraday Soc.* – 1947. – V. 1. – P. 57–67.
52. Легран А., Левина С. Перенапряжение водорода на никеле в растворах кислот // *Журнал Физической Химии*. – 1940. – Т. XIV, – I. 2. С. 211–216.
53. Conway B.E., Bourgault P.L. The electrochemical behavior of the nickel – nickel oxide electrode: part i. kinetics of self-discharge // *Can. J. Chem.* – 1959. – V. 37, – I. 1. – P. 292–307.
54. Bourgault P.L., Conway B.E. The electrochemical behavior of the nickel oxide electrode: part ii. quasi-equilibrium behavior // *Can. J. Chem.* – 1960. – V. 38, – I. 9. – P. 1557–1575.
55. Conway B.E., Bourgault P.L. Electrochemistry of the nickel oxide electrode: part iii. anodic polarization and self-discharge behavior // *Can. J. Chem.* – 1962. – V. 40, – I. 8. – P. 1690–1707.

56. Conway B.E., Gileadi E. Electrochemistry of the nickel oxide electrode: part iv. electrochemical kinetic studies of reversible potentials as a function of degree of oxidation // *Can. J. Chem.* – 1962. – V. 40, – I. 10. – P. 1933–1942.
57. Conway B.E., Sattar M.A. Electrochemistry of the nickel oxide electrode // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* – 1968. – V. 19, – I. 4. – P. 351–364.
58. Conway B.E., Sattar M.A., Gilroy D. Electrochemistry of the nickel-oxide electrode—V. Self-passivation effects in oxygen-evolution kinetics // *Electrochim. Acta.* – 1969. – V. 14, – I. 8. – P. 677–694.
59. Sattar M.A., Conway B.E. Electrochemistry of the nickel-oxide electrode—VI. Surface oxidation of nickel anodes in alkaline solution // *Electrochim. Acta.* – 1969. – V. 14, – I. 8. – P. 695–710.
60. Conway B.E., Sattar M.A., Gilroy D. Electrochemistry of the nickel-oxide electrode—VII. Potentiostatic step method for study of adsorbed intermediates // *Electrochim. Acta.* – 1969. – V. 14, – I. 8. – P. 711–724.
61. Weininger J.L., Breiter M.W. Effect of Crystal Structure on the Anodic Oxidation of Nickel // *J. Electrochem. Soc.* – 1963. – V. 110, – I. 6. – P. 484.
62. Weininger J.L., Breiter M.W. Hydrogen Evolution and Surface Oxidation of Nickel Electrodes in Alkaline Solution // *J. Electrochem. Soc.* – 1964. – V. 111, – I. 6. – P. 707–712.
63. Bockris J.O., Potter E.C. The Mechanism of Hydrogen Evolution at Nickel Cathodes in Aqueous Solutions // *J. Chem. Phys.* – 1952. – V. 20, – I. 4. – P. 614–628.
64. Hall D.S., Bock C., MacDougall B.R. The Electrochemistry of Metallic Nickel: Oxides, Hydroxides, Hydrides and Alkaline Hydrogen Evolution // *J. Electrochem. Soc.* – 2013. – V. 160, – I. 3. – P. F235–F243.
65. Hall D.S., Lockwood D.J., Bock C., MacDougall B.R. Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties // *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* – 2014. – V. 471, – I. 2174. – P. 20140792.
66. Alsabet M., Grden M., Jerkiewicz G. Electrochemical Growth of Surface Oxides on Nickel. Part 1: Formation of  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> in Relation to the Polarization Potential, Polarization Time, and Temperature // *Electrocatalysis.* – 2011. – V. 2, – I. 4. – P. 317–330.
67. Alsabet M., Grden M., Jerkiewicz G. Electrochemical Growth of Surface Oxides on Nickel. Part 2: Formation of  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> and NiO in Relation to the Polarization Potential, Polarization Time, and Temperature // *Electrocatalysis.* – 2013. – V. 5, – I. 2. – P. 136–147.
68. Alsabet M., Grdeń M., Jerkiewicz G. Electrochemical Growth of Surface Oxides on Nickel. Part 3: Formation of  $\beta$ -NiOOH in Relation to the Polarization Potential, Polarization Time, and Temperature // *Electrocatalysis.* – 2014. – V. 6, – I. 1. – P. 60–71.
69. Grden M., Klimek K., Czerwinski A. A quartz crystal microbalance study on a metallic nickel electrode // *J. Solid State Electrochem.* – 2004. – V. 8, – I. 6. – P. 390–397.
70. Melendres C.A., Pankuch M. On the composition of the passive film on nickel: a surface-enhanced Raman spectroelectrochemical study // *J. Electroanal. Chem.* – 1992. – V. 333, – I. 1–2. – P. 103–113.
71. Simpraga R., Conway B.E. Realization of monolayer levels of surface oxidation of nickel by anodization at low temperatures // *J. Electroanal. Chem.* – 1990. – V. 280. – P. 341–357.
72. Beverskog B., Puigdomenech I. Revised Pourbaix diagrams for iron at 25–300°C // *Corrosion Science.* – 1996. – V. 38, – I. 12. – P. 2121–2135.

73. Grdeń M., Klimek K. EQCM studies on oxidation of metallic nickel electrode in basic solutions // *J. Electroanal. Chem.* – 2005. – V. 581, – I. 1. – P. 122–131.
74. Conway B.E., Barnett B., Angerstein-Kozłowska H., Tilak B.V. A surface-electrochemical basis for the direct logarithmic growth law for initial stages of extension of anodic oxide films formed at noble metals // *J. Chem. Phys.* – 1990. – V. 93, – I. 11. – P. 8361.
75. D'Alkaine C. V, Santanna M.A. Passivating films on nickel in alkaline solutions I. General aspects of the Ni (II) region // *J. Electroanal. Chem.* – 1998. – V. 457. – P. 5–12.
76. Šimpraga R., Conway B.E. Realization of monolayer levels of surface oxidation of nickel by anodization at low temperatures // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* – 1990. – V. 280, – I. 2. – P. 341–357.
77. Seyeux A., Maurice V., Klein L.H., Marcus P. In situ scanning tunnelling microscopic study of the initial stages of growth and of the structure of the passive film on Ni(111) in 1 mM NaOH(aq) // *J. Solid State Electrochem.* – 2005. – V. 9, – I. 5. – P. 337–346.
78. Machado S.A.S., Avaca L.A. The hydrogen evolution reaction on nickel surfaces stabilized by H-absorption // *Electrochim. Acta.* – 1994. – V. 39, – I. 10. – P. 1385–1391.
79. Nakamura M., Ikemiya N., Iwasaki A., Suzuki Y., Ito M. Surface structures at the initial stages in passive film formation on Ni(111) electrodes in acidic electrolytes // *J. Electroanal. Chem.* – 2004. – V. 566, – I. 2. – P. 385–391.
80. Seghioeur A., Chevalet J., Barhoun A., Lantelme F. Electrochemical oxidation of nickel in alkaline solutions: a voltammetric study and modelling // *J. Electroanal. Chem.* – 1998. – V. 442, – I. 1–2. – P. 113–123.
81. Visscher W., Barendrecht E. Anodic oxide films of nickel in alkaline electrolyte // *Surf. Sci.* – 1983. – V. 135, – I. 1–3. – P. 436–452.
82. Beden B., Bewick A. The anodic layer on nickel in alkaline solution: an investigation using in situ IR spectroscopy // *Electrochim. Acta.* – 1988. – V. 33, – I. 11. – P. 1695–1698.
83. Hoppe H.-W., Strehblow H.-H. XPS and UPS examinations of the formation of passive layers on Ni in 1 M sodium hydroxide and 0.5 M sulphuric acid // *Surf. Interface Anal.* – 1989. – V. 14, – I. 3. – P. 121–131.
84. Visscher W., Barendrecht E. Absorption of hydrogen in reduced nickel oxide // *J. Appl. Electrochem.* – 1980. – V. 10. – P. 269–274.
85. Burke L.D., Twomey T.A.M. Voltammetric behaviour of nickel in base with particular reference to thick oxide growth // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* – 1984. – V. 162, – I. 1–2. – P. 101–119.
86. MacDougall B., Cohen M. Anodic Oxidation of Nickel in Neutral Sulfate Solution // *J. Electrochem. Soc.* – 1974. – V. 121, – I. 9. – P. 1152.
87. Schreiber Guzmán R.S., Vilche J.R., Arvía A.J. The kinetics and mechanism of the nickel electrode-III. The potentiodynamic response of nickel electrodes in alkaline solutions in the potential region of Ni(OH)<sub>2</sub> formation // *Corrosion Science.* – 1978. – V. 18, – I. 8. – P. 765–778.
88. Desilvestro J. Characterization of Redox States of Nickel Hydroxide Film Electrodes by In Situ Surface Raman Spectroscopy // *J. Electrochem. Soc.* – 1988. – V. 135, – I. 4. – P. 885.
89. Medway S.L., Lucas C.A., Kowal A., Nichols R.J., Johnson D. In situ studies of the oxidation of nickel electrodes in alkaline solution // *J. Electroanal. Chem.* – 2006. – V. 587, – I. 1. – P. 172–181.

90. Самойлов Г.П., Хрущева Е.И., Шумилова Н.А., Багоцкий В.С. Исследование процесса адсорбции кислорода на никеле электрохимическим методом // *Кинетика и Катализ.* – 1973. – Т. XIV, – I. 5. С. 1235–1238.
91. Visscher W., Barendrecht E. The anodic oxidation of nickel in alkaline solution // *Electrochim. Acta.* – 1980. – V. 25, – I. 5. – P. 651–655.
92. Shumilova N.A., Bagotzky V.S. Oxygen ionization on nickel in alkaline solutions // *Electrochim. Acta.* – 1968. – V. 13, – I. 3. – P. 285–293.
93. Bode H., Dehmelt K., Witte J. Zur kenntnis der nickelhydroxidelektrode—I.Über das nickel (II)-hydroxidhydrat // *Electrochim. Acta.* – 1966. – V. 11, – I. 8. – P. 1079–1087.
94. Oliva P., Leonardi J., Laurent J.F., Delmas C., Braconnier, J.J., Figlarz M., Fievet F., de Guibert A. Review of the structure and the electrochemistry. – 1982. – V. 8. – P. 229–255.
95. de Souza L.M.M., Kong F.P. McLarnon F.R., Muller R.H. Spectroscopic ellipsometry study of nickel oxidation in alkaline solution // *Electrochim. Acta.* – 1997. – V. 42, – I. 8. – P. 1253–1267.
96. Guzmán R.S.S., Vilche J.R., Arvía A.J. Non-equilibrium effects in the nickel hydroxide electrode // *Journal of Applied Electrochemistry.* – 1979. – V. 9, – I. 2. – P. 183–189.
97. Kim M.-S. A Study on the Phase Transformation of Electrochemically Precipitated Nickel Hydroxides Using an Electrochemical Quartz Crystal Microbalance // *J. Electrochem. Soc.* – 1998. – V. 145, – I. 2. – P. 507.
98. Gomez Meier H., Vilche J.R., Arvia A.J. The influence of temperature on the current peak multiplicity related to the nickel hydroxide electrode // *J. Appl. Electrochem.* – 1980. – V. 10, – I. 5. – P. 611–621.
99. Trzesniewski B.J. et al. In Situ Observation of Active Oxygen Species in Fe-Containing Ni-Based Oxygen Evolution Catalysts: The Effect of pH on Electrochemical Activity // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137, – I. 48. – P. 15112–15121.
100. Johnston C., Graves P.R. In situ Raman spectroscopy study of the nickel oxyhydroxide electrode (NOE) system // *Appl. Spectrosc.* – 1990. – V. 44, – I. 1. – P. 105–115.
101. Oblonsky L.J., Devine T.M. Surface Enhanced Raman Spectra from the Films Formed on Nickel in the Passive and Transpassive Regions. – 1995. – V. 142, – I. 11.
102. Yeo B.S., Bell A.T. In Situ Raman Study of Nickel Oxide and Gold-Supported Nickel Oxide Catalysts for the Electrochemical Evolution of Oxygen // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – V. 116, – I. 15. – P. 8394–8400.
103. El Gabaly F., McCarty K.F., Bluhm H., McDaniel A.H. Oxidation stages of Ni electrodes in solid oxide fuel cell environments // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15, – I. 21. – P. 8334–8341.
104. Hall D.S., Lockwood D.J., Poirier S., Bock C., MacDougall B.R. Applications of in situ Raman spectroscopy for identifying nickel hydroxide materials and surface layers during chemical aging. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2014. – V. 6, – I. 5. – P. 3141–3149.
105. Flanagan T.B., Lewis F.A. Hydrogen absorption by palladium in aqueous solution // *Transactions of the Faraday Society.* – 1959. – V. 55. – P. 1400.
106. Wollan E., Cable J., Koehler W. The hydrogen atom positions in face centered cubic nickel hydride // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1963. – V. 24, – I. 9. – P. 1141–1143.
107. Baranowski B., Majchrzak S., Flanagan T.B. The volume increase of fcc metals and alloys due to interstitial hydrogen over a wide range of hydrogen contents // *J. Phys. F Met. Phys.* – 1971. – V. 1, – I. 3. – P. 307.

108. Boniszewski T., Smith G.C. A note on nickel hydride // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1961. – V. 21, – I. 1–2. – P. 115–118.
109. Soares D.M., Teschke O., Torriani I. Hydride Effect on the Kinetics of the Hydrogen Evolution Reaction on Nickel Cathodes in Alkaline Media // *J. Electrochem. Soc.* – 1992. – V. 139, – I. 1. – P. 98–105.
110. Holloway P.H. Chemisorption and oxide formation on metals: Oxygen–nickel reaction // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1981. – V. 18, – I. 2. – P. 653–659.
111. Maurice V., Talah H., Marcus P. A scanning tunneling microscopy study of the structure of thin oxide films grown on Ni (111) single crystal surfaces by anodic polarization in acid electrolyte // *Surf. Sci.* – 1994. – V. 6028, – I. 93.
112. Lambers E.S., Dykstal C.N., Seo J.M., Rowe J.E., Holloway P.H. Room-temperature oxidation of Ni(110) at low and atmospheric oxygen pressures // *Oxid. Met.* – 1996. – V. 45, – I. 3–4. – P. 301–321.
113. Katić J., Metikoš-Huković M., Peter R., Petravić M. The electronic structure of the  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> films: Influence on the production of the high-performance Ni-catalyst surface // *J. Power Sources*. – 2015. – V. 282. – P. 421–428.
114. MacDougall B., Mitchell D.F., Graham M.J. Changes in Oxide Films on Nickel during Long-Term Passivation // *J. Electrochem. Soc.* – 1985. – V. 132, – I. 12. – P. 2895.
115. Floner D., Lamy C., Leger J.-M. Electrocatalytic oxidation of hydrogen on polycrystal and single-crystal nickel electrodes // *Surf. Sci.* – 1990. – V. 234, – I. 1–2. – P. 87–97.
116. Hu C.-C., Wen T.-C. Effects of the nickel oxide on the hydrogen evolution and para-nitroaniline reduction at Ni-deposited graphite electrodes in NaOH // *Electrochim. Acta.* – 1998. – V. 43, – I. 12–13. – P. 1747–1756.
117. Pshenichnikov A.G. Electrocatalytic properties of nickel and nickel-based alloys // *Mater. Chem. Phys.* – 1989. – V. 22, – I. 1–2. – P. 121–148.
118. Karimi Shervedani R., Lasia A. Evaluation of the surface roughness of microporous Ni-Zn-P electrodes by in situ methods // *J. Appl. Electrochem.* – 1999. – V. 29, – I. 8. – P. 979–986.
119. Keddam M. Transpassive Dissolution of Ni in Acidic Sulfate Media: A Kinetic Model // *J. Electrochem. Soc.* – 1985. – V. 132, – I. 11. – P. 2561.
120. Beden B., Floner D., Léger J.M., Lamy C. A voltammetric study of the formation on hydroxides and oxyhydroxides on nickel single crystal electrodes in contact with an alkaline solution // *Surf. Sci.* – 1985. – V. 162, – I. 1–3. – P. 822–829.
121. Zoltowski P. The capacity of monocrystalline nickel electrode in potassium hydroxide solution at low hydrogen overpotentials // *Electrochim. Acta.* – 1993. – V. 38, – I. 14. – P. 2129–2133.
122. Trasatti S., Petrii O.A. Real surface area measurements in electrochemistry // *J. Electroanal. Chem.* – 1992. – V. 327, – I. 1–2. – P. 353–376.
123. Zhuang Z., Giles S.A., Zheng J., Jenness G.R., Caratzoulas S., Vlachos D.G., Yan Y. Nickel supported on nitrogen-doped carbon nanotubes as hydrogen oxidation reaction catalyst in alkaline electrolyte // *Nat. Commun.* – 2016. – V. 7. – P. 10141.
124. Grdeń M., Alsabet M., Jerkiewicz G. Surface science and electrochemical analysis of nickel foams. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2012. – V. 4, – I. 6. – P. 3012–3021.
125. Bai L., Harrington D.A., Conway B.E. Behavior of overpotential-deposited species in Faradaic reactions-II. ac Impedance measurements on H<sub>2</sub> evolution kinetics at activated and unactivated Pt cathodes // *Electrochim. Acta.* – 1987. – V. 32, – I. 12. – P. 1713–1731.

126. Lasia A., Rami A. Kinetics of hydrogen evolution on nickel electrodes // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* – 1990. – V. 294, – I. 1–2. – P. 123–141.
127. Navarro-Flores E., Chong Z., Omanovic S. Characterization of Ni, NiMo, NiW and NiFe electroactive coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution in an acidic medium // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2005. – V. 226, – I. 2. – P. 179–197.
128. Herraiz-Cardona I., Ortega E., Antón J.G., Pérez-Herranz V. Assessment of the roughness factor effect and the intrinsic catalytic activity for hydrogen evolution reaction on Ni-based electrodeposits // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2011. – V. 36. – I. 16. – P. 9428–9438.
129. Chen L., Lasia A. Study of the Kinetics of Hydrogen Evolution Reaction on Nickel-Zinc Alloy Electrodes // *J. Electrochem. Soc.* – 1991. – V. 138. – I. 11. – P. 3321–3328.
130. Ho J.C.K., Piron D.L. Active surface area in oxide electrodes by overpotential deposited oxygen species for the oxygen evolution reaction // *J. Appl. Electrochem.* – 1996. – V. 26. – I. 5. – P. 515–521.
131. McCrory C.C.L., Jung S., Ferrer I.M., Chatman S.M., Peters J.C., Jaramillo T.F. Benchmarking Hydrogen Evolving Reaction and Oxygen Evolving Reaction Electrocatalysts for Solar Water Splitting Devices // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137. – I. 13. – P. 4347–4357.
132. Li X., Liu P.F., Zhang Le, Zu M.Y., Yang Y.X., Yang H.G. Enhancing alkaline hydrogen evolution reaction activity through Ni–Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites // *Chem. Commun.* – 2016. – V. 52. – I. 69. – P. 10566–10569.
133. Lyons M.E.G., Brandon M.P. The oxygen evolution reaction on passive oxide covered transition metal electrodes in aqueous alkaline solution. Part 1-Nickel // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2008. – V. 3. – I. 12. – P. 1386–1424.
134. Hall D.S., Bock C., MacDougall B.R. An Oxalate Method for Measuring the Surface Area of Nickel Electrodes // *J. Electrochem. Soc.* – 2014. – V. 161. – I. 12. – P. H787–H795.
135. Mohsenzadeh A., Richards T., Bolton K. DFT study of the water gas shift reaction on Ni(111), Ni(100) and Ni(110) surfaces // *Surf. Sci.* – 2016. – V. 644. – P. 53–63.
136. Greeley J., Mavrikakis M. A first-principles study of surface and subsurface H on and in Ni(111): Diffusional properties and coverage-dependent behavior // *Surf. Sci.* – 2003. – V. 540. – P. 215–229.
137. Panczyk T., Szabelski P., Rudzinski W. Hydrogen adsorption on nickel (100) single-crystal face. A Monte Carlo study of the equilibrium and kinetics. // *J. Phys. Chem. B.* 2005. – V. 109, – I. 21. – P. 10986–10994.
138. Reddy A.K.N. Preferred orientations in nickel electro-deposits: I. The mechanism of development of textures in nickel electrodeposits // *J. Electroanal. Chem.* – 1963. – V. 6. – I. 2. – P. 141–152.
139. Kresse G. Dissociation and sticking of H<sub>2</sub> on the Ni(111), (100), and (110) substrate // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 62. – I. 12. – P. 8295.
140. Christmann K. Adsorption of hydrogen on nickel single crystal surfaces // *J. Chem. Phys.* – 1974. – V. 60. – I. 11. – P. 4528.
141. Bhatia B., Sholl D.S. Chemisorption and diffusion of hydrogen on surface and subsurface sites of flat and stepped nickel surfaces // *J. Chem. Phys.* – 2005. – V. 122. – I. 20. – P. 1–8.
142. Winkler A., Rendulic K.D. Adsorption kinetics for hydrogen adsorption on nickel and coadsorption of hydrogen and oxygen // *Surf. Sci.* – 1982. – V. 118. – P. 19–31.
143. Taylor C., Kelly R.G., Neurock M. First-Principles Calculations of the Electrochemical Reactions of Water at an Immersed Ni(111)/H<sub>2</sub>O Interface // *J. Electrochem. Soc.* – 2006. – V. 153, – I. 12. – P. E207.

144. Mohsenzadeh A., Bolton K., Richards T. DFT study of the adsorption and dissociation of water on Ni(111), Ni(110) and Ni(100) surfaces // *Surf. Sci.* – 2014. – V. 627. – P. 1–10.
145. Seenivasan H., Tiwari A.K. Water adsorption and dissociation on Ni(110): How is it different from its close packed counterparts? // *J. Chem. Phys.* – 2014. – V. 140. – I. 17. – P. 174704.
146. Fajín J.L.C., Cordeiro M.N.D.S., Illas F., Gomes J.R.B. Descriptors controlling the catalytic activity of metallic surfaces toward water splitting // *J. Catal.* – 2010. – V. 276, – I. 1. – P. 92–100.
147. Herron A., Scaranto J., Ferrin P., Li S., Mavrikakis M. Trends in Formic Acid Decomposition on Model Transition Metal Surfaces : A Density Functional Theory study // *ACS Catalysis.* – 2014. – V. 4. – I. 1. – P. 4434–4445.
148. Hammer B., Hansen L., Nørskov J. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals // *Physical Review B.* – 1999. – V. 59. – I. 11. – P. 7413–7421.
149. Kresse G., Hafner J. First-principles study of the adsorption of atomic H on Ni (111), (100) and (110) // *Surf. Sci.* – 2000. – V. 459. – I. 3. – P. 287–302.
150. Che F., Gray J.T., Ha Su, McEwen J.-S. Catalytic water dehydrogenation and formation on nickel: Dual path mechanism in high electric fields // *J. Catal.* – 2015. – V. 332. – P. 187–200.
151. Shan J., Aarts J.F.M., Kleyn A.W., Juurlink L.B.F. The interaction of water with Ni(111) and H/Ni(111) studied by TPD and HREELS. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2008. – V. 10. – I. 16. – P. 2227–2232.
152. Yang H., Whitten J. The adsorption of water and hydroxyl on Ni(111) // *Surf. Sci.* – 1989. – V. 223. – I. 1–2. – P. 131–150.
153. Huang Y., Ling C., Jin M., Du J., Zhou T., Wang S. Water adsorption and dissociation on Ni surface: effects of steps, dopants, coverage and self-aggregation. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15. – I. 41. – P. 17804–17817.
154. Shan J., Aarts J.F.M., Kleyn A.W., Juurlink L.B.F. Co-adsorption of water and hydrogen on Ni(111) // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2008. – V. 10. – I. 32. – P. 4994–5003.
155. Liu S., Ishimoto T., Koyama M. First-principles study of Oxygen Coverage Effect on Hydrogen Oxidation on Ni(111) Surface // *Appl. Surf. Sci.* – 2015. – V. 333. – P. 86–91.
156. Schulze M., Reißner R., Bolwin K., Kuch W. Interaction of water with clean and oxygen precovered nickel surfaces // *Fresenius. J. Anal. Chem.* – 1995. – V. 353. – I. 5. – P. 661–665.
157. Yang H., Whitten J.L. Adsorption of SH and OH and coadsorption of S, O and H on Ni(111) // *Surf. Sci.* – 1997. – V. 370. – I. 2–3. – P. 136–154.
158. Xing B., Wang G.-C. Insight into the general rule for the activation of the X-H bonds (X = C, N, O, S) induced by chemisorbed oxygen atoms. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – V. 16. – I. 6. – P. 2621–2629.
159. Yang H., Whitten J. Energetics of hydroxyl and influence of coadsorbed oxygen on metal surfaces // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. – V. 5647. – I. 100. – P. 4090–4096.
160. Safizadeh F., Ghali E., Houlachi G. Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions – A Review // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2015. – V. 40. – I. 1. – P. 256–274.
161. Kiros Y., Majari M., Nissinen T.A. Effect and characterization of dopants to Raney nickel for hydrogen oxidation. – 2003. – V. 360. – P. 279–285.
162. Birry L., Lasia A. Studies of the Hydrogen Evolution Reaction on Raney Nickel–Molybdenum Electrodes // *J. Appl. Electrochem.* – 2004. – V. 34. – I. 7. – P. 735–749.

163. Endoh E., Otouma H., Morimoto T., Oda Y. New Raney nickel composite-coated electrode for hydrogen evolution // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 1987. – V. 12. – I. 7. – P. 473–479.
164. Bates M.K., Jia Q., Ramaswamy N., Allen R.J., Mukerjee S. Composite Ni/NiO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for alkaline hydrogen evolution reaction // *J. Phys. Chem. C*. – 2015. – V. 119. – I. 10. – P. 5467–5477.
165. Raj I.A., Vasu K.I. Transition metal-based hydrogen electrodes in alkaline solution - electrocatalysis on nickel based binary alloy coatings // *J. Appl. Electrochem.* – 1990. – V. 20. – I. 1. – P. 32–38.
166. Makrides A.C. Hydrogen Overpotential on Nickel in Alkaline Solution // *J. Electrochem. Soc.* – 1962. – V. 109. – I. 10. – P. 977–984.
167. Doyle D.M., Palumbo G., Aust K.T., El-Sherik A.M., Erb U. The influence of intercrystalline defects on hydrogen activity and transport in nickel // *Acta Metall. Mater.* – 1995. – V. 43. – I. 8. – P. 3027–3033.
168. Ahn S.H., Hwang S.J., Yoo S.J., Choi I., Kim H.-J., Jang J.H., Nam S.W., Lim T.-H., Lim T., Kim S.-K., Kim J.J. Electrodeposited Ni dendrites with high activity and durability for hydrogen evolution reaction in alkaline water electrolysis // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22. – I. 30. – P. 15153–15159.
169. Maximovitch S., Durand R. Role of nickel oxidation in the electrocatalytic properties of nickel electrodes versus hydrogen reactions in KOH solutions // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* – 1983. – V. 149. – I. 1–2. – P. 273–277.
170. Hall D.E. Plasma-sprayed nickel cathode coatings for hydrogen evolution in alkaline electrolytes // *J. Appl. Electrochem.* – 1984. – V. 14. – I. 1. – P. 107–115.
171. Marozzi C.A., Chialvo A.C. Development of electrode morphologies of interest in electrocatalysis. Part 2: Hydrogen evolution reaction on macroporous nickel electrodes // *Electrochim. Acta*. – 2001. – V. 46. – I. 6. – P. 861–866.
172. Gabler A., Müller C.I., Rauscher T., Köhring M., Kieback B., Röntzsch L., Schade W. Ultrashort pulse laser-structured nickel surfaces as hydrogen evolution electrodes for alkaline water electrolysis // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2017. – V. 42. – I. 16. – P. 10826–10833.
173. Lee J.K., Yi Y., Lee H.J., Uhm S., Lee J. Electrocatalytic activity of Ni nanowires prepared by galvanic electrodeposition for hydrogen evolution reaction // *Catal. Today*. – 2009. – V. 146. – I. 1–2. – P. 188–191.
174. Chen P.C., Chang Y.M., Wu P.W., Chiu Y.F. Fabrication of Ni nanowires for hydrogen evolution reaction in a neutral electrolyte // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2009. – V. 34. – I. 16. – P. 6596–6602.
175. Ewing S.J., Lan R., Xu X.X., Tao S.W. Synthesis of dendritic nano-sized nickel for use as anodematerial in an alkaline membrane fuel cell // *Fuel Cells*. – 2010. – V. 10. – I. 1. – P. 72–76.
176. Kuang Y., Feng G., Li P., Bi Y., Li Y., Sun X. Single-Crystalline Ultrathin Nickel Nanosheets Array from in Situ Topotactic Reduction for Active and Stable Electrocatalysis // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2016. – V. 55. – I. 2. – P. 693–697.
177. Ogihara H., Fujii M., Saji T. Hydrogen evolution reaction (HER) over electroless-deposited nickel nanospikes // *RSC Adv.* – 2014. – V. 4. – I. 102. – P. 58660–58663.
178. Choquette Y., Brossard L., Ménard H. In situ activation of the Raney-Ni composite-coated electrode for the hydrogen evolution reaction // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 1980. – V. 15. – I. 8. – P. 551–555.
179. Dyer C. Improved cathodes for industrial electrolytic hydrogen production // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 1984. – V. 9. – I. 12. – P. 993–995.
180. Beeck O. Catalysis and the Adsorption of Hydrogen on Metal Catalysts // *Adv. Catal.* – 1950. – V. 2. – P. 151–195.

181. Wang J., Mao S., Liu Z., Wei Z., Wang H., Chen Y., Wang Y. Dominating Role of NiO on the Interface of Ni/NiO for Enhanced Hydrogen Evolution Reaction // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2017. – V. 9. – I. 8. – P. 7139–7147.
182. Danilovic N., Subbaraman R., Strmcnik D., Chang K.-C., Paulikas A.P., Stamenkovic V.R., Markovic N.M. Enhancing the alkaline hydrogen evolution reaction activity through the bifunctionality of Ni(OH)<sub>2</sub>/metal catalysts. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2012. – V. 51, – I. 50. – P. 12495–12498.
183. Gong M., Zhou Wu, Tsai M.-C., Zhou J., Guan M., Lin M.-C., Zhang Bo, Hu Y., Wang D.-Y., Yang J., Pennycook S.J., Hwang B.-J., Dai H. Nanoscale nickel oxide/nickel heterostructures for active hydrogen evolution electrocatalysis // *Nat. Commun.* – 2014. – V. 5. – P. 4695.
184. Gong M., Zhou Wu, Kenney M.J., Kapusta R., Cowley S., Wu Y., Lu B., Lin M.-C., Wang D.-Y., Yang J., Hwang B.-J., Dai H. Blending Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> into a NiO-Ni Electrocatalyst for Sustained Water Splitting // *Angew. Chemie.* – 2015. – V. 127. – I. 41. – P. 12157–12161.
185. Gong M., Wang D.-Y., Chen C.-C., Hwang B.-J., Dai H. A mini review on nickel-based electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution reaction // *Nano Res.* – 2016. – V. 9, – I. 1. – P. 28–46.
186. Xu Y.F., Gao M.R., Zheng Y.R., Jiang J., Yu S.H. Nickel/nickel(II) oxide nanoparticles anchored onto cobalt(IV) diselenide nanobelts for the electrochemical production of hydrogen // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2013. – V. 52. – I. 33. – P. 8546–8550.
187. Yan X., Tian L., Chen X. Crystalline/amorphous Ni/NiO core/shell nanosheets as highly active electrocatalysts for hydrogen evolution reaction // *J. Power Sources.* – 2015. – V. 300. – P. 336–343.
188. Zeng K., Zhang D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications // *Prog. Energy Combust. Sci.* – 2010. – V. 36, – I. 3. – P. 307–326.
189. Bodner M., Hofer A., Hacker V. H<sub>2</sub> generation from alkaline electrolyzer // *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.* – 2015. – V. 4. – I. 4. – P. 365–381.
190. Zou X., Zhang Y. Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting // *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – V. 44. – P. 5148–5180.
191. Lu S., Zhuang Z. Electrocatalysts for hydrogen oxidation and evolution reactions // *Sci. China Mater.* – 2016. – V. 59. – I. 3. – P. 217–238.
192. Jenseit W., Khalil A., Wendt H. Material properties and processing in the production of fuel cell components: I. Hydrogen anodes from Raney nickel for lightweight alkaline fuel cells // *J. Appl. Electrochem.* – 1990. – V. 20. – I. 6. – P. 893–900.
193. Tanaka S., Hirose N., Tanaki T., Ogata Y.H. Effect of Ni-Al Precursor Alloy on the Catalytic Activity for a Raney-Ni Cathode // *J. Electrochem. Soc.* – 2000. – V. 147. – I. 6. – P. 2242–2245.
194. De Giz M.J., Machado S.A.S., Avaca L.A., Gonzalez E.R. High area Ni-Zn and Ni-Co-Zn codeposits as hydrogen electrodes in alkaline solutions // *J. Appl. Electrochem.* – 1992. – V. 22. – I. 10. – P. 973–977.
195. Kenjo T. Chromium-Doped Raney Nickel Catalyst for Hydrogen Electrodes in Alkaline Fuel Cells // *J. Electrochem. Soc.* – 1985. – V. 132. – I. 2. – P. 383–386.
196. Tang M.H., Hahn C., Klobuchar A.J., Ng J.W.D., Wellendorff J., Bligaard T., Jaramillo T.F. Nickel-silver alloy electrocatalysts for hydrogen evolution and oxidation in an alkaline electrolyte. // *Phys. Chem. Chem. Phys. Royal Society of Chemistry,* – 2014. – V. 16. – I. 36. – P. 19250–19257.
197. Mert M.E., Kardaş G. Electrocatalytic behaviour of NiBi coatings for hydrogen evolution reaction in alkaline medium // *J. Alloys Compd.* – 2011. – V. 509. – I. 37. – P. 9190–9194.

198. Kaninski M.P.M., Nikolic V.M., Tasic G.S., Rakocevic Z.L. Electrocatalytic activation of Ni electrode for hydrogen production by electrodeposition of Co and V species // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2009. – V. 34. – I. 2. – P. 703–709.
199. Lupi C., Dell’Era A., Pasquali M. Nickel–cobalt electrodeposited alloys for hydrogen evolution in alkaline media // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2009. – V. 34. – I. 5. – P. 2101–2106.
200. Zeng K., Zhang D. Evaluating the effect of surface modifications on Ni based electrodes for alkaline water electrolysis // *Fuel*. – 2014. – V. 116. – P. 692–698.
201. Solmaz R., Döner A., Kardaş G. Electrochemical deposition and characterization of NiCu coatings as cathode materials for hydrogen evolution reaction // *Electrochem. commun.* – 2008. – V. 10, – I. 12. – P. 1909–1911.
202. Ahn S.H., Park H.H.-Y., Choi I., Yoo S.J., Hwang S.J., Kim H.-J., Cho E., Yoon C.W., Son H., Hernandez J.M., Nam S.W., Lim T.-H., Kim S.-K., Jang J.H. Electrochemically fabricated NiCu alloy catalysts for hydrogen production in alkaline water electrolysis // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2013. – V. 38. – I. 31. – P. 13493–13501.
203. Ngamlerdpokin K., Tantavichet N. Electrodeposition of nickel–copper alloys to use as a cathode for hydrogen evolution in an alkaline media // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39. – I. 6. – P. 2505–2515.
204. Mauer A.E., Kirk D.W., Thorpe S.J. The role of iron in the prevention of nickel electrode deactivation in alkaline electrolysis // *Electrochim. Acta*. – 2007. – V. 52. – I. 11. – P. 3505–3509.
205. Simpraga R. et al. In situ determination of the “real area factox” in H<sub>2</sub> evolution electrocatalysis at porous Ni - Fe composite electrodes // *J. Electroanal. Chem.* – 1997. – V. 424. – P. 141–151.
206. Brown D.E., Mahmood M.N., Turner A.K., Hall S.M., Fogarty – P.O. Low overvoltage electrocatalysts for hydrogen evolving electrodes // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 1982. – V. 7. – I. 5. – P. 405–410.
207. Conway B.E., Bai L. H<sub>2</sub> evolution kinetics at high activity Ni-Mo-Cd electrocoated cathodes and its relation to potential dependence of sorption of H // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 1986. – V. 11. – I. 8. – P. 533–540.
208. Huot J.Y., Trudeau M.L., Schulz R. Low Hydrogen Overpotential Nanocrystalline Ni-Mo Cathodes for Alkaline Water Electrolysis // *J. Electrochem. Soc.* – 1991. – V. 138. – I. 5. – P. 1316–1321.
209. Albertini L.B., Angelo A.C.D., Gonzalez E.R. A nickel molybdenite cathode for the hydrogen evolution reaction in alkaline media // *J. Appl. Electrochem.* – 1992. – V. 22. – I. 9. – P. 888–892.
210. Gennero de Chialvo M.R., Chialvo A.C. Hydrogen evolution reaction on smooth Ni(1-x)+Mo(x) alloys (0≤x≤0.25) // *J. Electroanal. Chem.* – 1998. – V. 448. – I. 1. – P. 87–93.
211. Jakšić J., Vojnović M., Krstajić N. Kinetic analysis of hydrogen evolution at Ni–Mo alloy electrodes // *Electrochim. Acta*. – 2000. – V. 45. – I. 25–26. – P. 4151–4158.
212. Kawashima A., Akiyama E., Habazaki H., Hashimoto K. Characterization of sputter-deposited Ni-Mo and Ni-W alloy electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline solution // *Materials Science and Engineering: A*. – 1997. – V. 226–228. – P. 905–909.
213. Paloukis F., Zafeiratos S., Drakopoulos V., Neophytides S.G. Electronic structure modifications and HER of annealed electrodeposited Ni overlayers on Mo polycrystalline surface // *Electrochim. Acta*. 2008. – V. 53, – I. 27. – P. 8015–8025.
214. Krstajic N., Jovic V., Gajickrstajic L., Jovic B., Antozzi A., Martelli G. Electrodeposition of Ni–Mo alloy coatings and their characterization as cathodes for hydrogen evolution in sodium hydroxide solution // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2008. – V. 33. – I. 14. – P. 3676–3687.

215. Chen W.-F., Sasaki K., Ma C., Frenkel A.I., Marinkovic N., Muckerman J.T., Zhu Y., Adzic R.R. Hydrogen-evolution catalysts based on non-noble metal nickel-molybdenum nitride nanosheets. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2012. – V. 51, – I. 25. – P. 6131–6135.
216. McKone J.R., Sadtler B.F., Werlang C.A., Lewis N.S., Gray H.B. Ni-Mo nanopowders for efficient electrochemical hydrogen evolution // *ACS Catal.* – 2013. – V. 3. – I. 2. – P. 166–169.
217. Tang X., Xiao Li, Yang C., Lu J., Zhuang L. Noble fabrication of Ni–Mo cathode for alkaline water electrolysis and alkaline polymer electrolyte water electrolysis // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2014. – V. 39, – I. 7. – P. 3055–3060.
218. Zhang L., Xiong K., Nie Y., Wang X., Liao J., Wei Z. Sputtering nickel-molybdenum nanorods as an excellent hydrogen evolution reaction catalyst // *J. Power Sources.* – 2015. – V. 297. – P. 413–418.
219. Fang M., Gao W., Dong G., Xia Z., Yip S.P., Qin Y., Qu Y., Ho J.C. Hierarchical NiMo-based 3D electrocatalysts for highly-efficient hydrogen evolution in alkaline conditions // *Nano Energy.* – 2016. – V. 27. – P. 247–254.
220. Fan C., Piron D., Rojas M. Polarization of cobalt-molybdenum and nickel-molybdenum hydrogen electrodes for alkaline fuel cells // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 1994. – V. 19. – I. 6. – P. 529–533.
221. Danaee I., Noori S. Kinetics of the hydrogen evolution reaction on NiMn graphite modified electrode // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2011. – V. 36. – I. 19. – P. 12102–12111.
222. Aaboubi O., Ali-Omar A.-Y., Dzoyem E., Marthe J., Boudifa M. Ni–Mn based alloys as versatile catalyst for different electrochemical reactions // *J. Power Sources.* – 2014. – V. 269. – P. 597–607.
223. Franceschini E.A., Lacconi G.I., Corti H.R. Kinetics of hydrogen evolution reaction on nickel modified by spontaneous Ru deposition: A rotating disk electrode and impedance spectroscopy approach // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2016. – V. 41. – I. 5. – P. 3326–3338.
224. Jović B.M., Lačnjevac, U.Č., Krstajić, N.V., Jović, V.D. Ni–Sn coatings as cathodes for hydrogen evolution in alkaline solutions // *Electrochim. Acta.* – 2013. – V. 114. – P. 813–818.
225. Machida K., Enyo M., Adachi G., Shiokawa J. The hydrogen electrode reaction characteristics of thin film electrodes of Ni-based hydrogen storage alloys // *Electrochim. Acta.* – 1984. – V. 29. – I. 6. – P. 807–815.
226. Panek J., Serek A., Budniok A. Rówinski E., Łagiewka E. Ni + Ti composite layers as cathode materials for electrolytic hydrogen evolution // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2002. – V. 28. – I. 2. – P. 169–175.
227. Kellenberger A., Vaszilcsin N., Brandl W., Duteanu N. Kinetics of hydrogen evolution reaction on skeleton nickel and nickel–titanium electrodes obtained by thermal arc spraying technique // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2007. – V. 32. – I. 15. – P. 3258–3265.
228. Brown D.E., Mahmood M.N., Man M.C.M., Turner A.K. Preparation and characterization of low overvoltage transition metal alloy electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline solutions // *Electrochim. Acta.* – 1984. – V. 29. – I. 11. – P. 1551–1556.
229. Abouatallah R.M., Kirk D.W., Thorpe S.J., Graydon J.W. Reactivation of nickel cathodes by dissolved vanadium species during hydrogen evolution in alkaline media // *Electrochim. Acta.* – 2001. – V. 47. – I. 4. – P. 613–621.
230. Lu S.F., Pan J., Huang A.B., Zhuang L., Lu J.T. Alkaline polymer electrolyte fuel cells completely free from noble metal catalysts // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* – 2008. – V. 105. – I. 52. – P. 20611–20614.
231. Oliver-Tolentino M.A., Arce-Estrada E.M., Cortés-Escobedo C.A., Bolarín-Miro A.M., Sánchez-De Jesús F., González-Huerta R.de G., Manzo-Robledo A. Electrochemical behavior of Ni<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>

- materials as catalyst for hydrogen evolution reaction in alkaline media // *J. Alloys Compd.* – 2012. – V. 536. – P. S245–S249.
232. Hu Q., Li G., Pan J., Tan L., Lu J., Zhuang L. Alkaline polymer electrolyte fuel cell with Ni-based anode and Co-based cathode // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2013. – V. 38. – I. 36. – P. 16264–16268.
  233. Marini S., Salvi P., Nelli P., Pesenti R., Villa M., Kiros Y. Stable and inexpensive electrodes for the hydrogen evolution reaction // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2013. – V. 38. – I. 26. – P. 11484–11495.
  234. Salvi P., Nelli P., Villa M., Kiros Y., Zangari G., Bruni G., Marini A., Milanese C. Hydrogen evolution reaction in PTFE bonded Raney-Ni electrodes // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2011. – V. 36. – I. 13. – P. 7816–7821.
  235. Choquette Y. Study of the Kinetics of Hydrogen Evolution Reaction on Raney Nickel Composite-Coated Electrode by AC Impedance Technique // *J. Electrochem. Soc.* – 1990. – V. 137. – I. 6. – P. 1723–1730.
  236. Lupi C., Dell’Era A., Pasquali M. In situ activation with Mo of Ni-Co alloys for hydrogen evolution reaction // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2014. – V. 39. – I. 5. – P. 1932–1940.
  237. Tasic G.S., Maslovara S.P., Zugic D.L., Maksic A.D., Marceta Kaninski M.P. Characterization of the Ni–Mo catalyst formed in situ during hydrogen generation from alkaline water electrolysis // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2011. – V. 36. – I. 18. – P. 11588–11595.
  238. Huot J., Brossard L. Time dependence of the hydrogen discharge at 70°C on nickel cathodes // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 1987. – V. 12. – I. 12. – P. 821–830.
  239. Wang X., Su R., Aslan H., Kibsgaard J., Wendt S., Meng L., Dong M., Huang Y., Besenbacher F. Tweaking the composition of NiMoZn alloy electrocatalyst for enhanced hydrogen evolution reaction performance // *Nano Energy.* – 2015. – V. 12. – P. 9–18.
  240. Jaksic M.M. Hypo-hyper-d-electronic interactive nature of interionic synergism in catalysis and electrocatalysis for hydrogen reactions // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2001. – V. 26. – I. 6. – P. 559–578.
  241. Franceschini E.A., Lacconi G.I., Corti H.R. Kinetics of the hydrogen evolution on nickel in alkaline solution: new insight from rotating disk electrode and impedance spectroscopy analysis // *Electrochim. Acta.* – 2015. – V. 159. – P. 210–218.
  242. Bernardini M., Comisso N., Davolio G., Mengoli G., Sinico L. Formation of nickel hydrides by hydrogen evolution in alkaline media: effect of temperature // *J. Electroanal. Chem.* – 1998. – V. 457. – I. 1–2. – P. 205–219.
  243. Rommal H.E.G., Morgan P.J. The Role of Absorbed Hydrogen on the Voltage-Time Behavior of Nickel Cathodes in Hydrogen Evolution // *J. Electrochem. Soc.* – 1988. – V. 135. – I. 2. – P. 343.
  244. Huot J.-Y. Hydrogen Evolution and Interface Phenomena on a Nickel Cathode in 30 w/o KOH // *J. Electrochem. Soc.* – 1989. – V. 136. – I. 7. – P. 1933.
  245. Rommal H.E.G. Time-Dependent Energy Efficiency Losses at Nickel Cathodes in Alkaline Water Electrolysis Systems // *J. Electrochem. Soc.* – 1985. – V. 132. – I. 2. – P. 325–329.
  246. Conway B.E. Study of a Decomposing Hydride Phase at Nickel Cathodes by Measurement of Open-Circuit Potential Decay // *J. Electrochem. Soc.* – 1983. – V. 130. – I. 9. – P. 1825–1836.
  247. Szklarska-Smialowska Z., Smialowski M. Electrochemical Study of the Nickel-Hydrogen System // *J. Electrochem. Soc.* – 1963. – V. 110. – I. 5. – P. 444.
  248. Solmaz R., Döner A., Kardaş G. The stability of hydrogen evolution activity and corrosion behavior of NiCu coatings with long-term electrolysis in alkaline solution // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2009. – V. 34. – I. 5. – P. 2089–2094.

249. Hu W., Lee J.-Y. Electrocatalytic properties of Ti<sub>2</sub>Ni/Ni-Mo composite electrodes for hydrogen evolution reaction // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 1998. – V. 23, – I. 4. – P. 253–257.
250. Bockris J.O., Conway B.E. Preparation and Maintenance of Electrodes in a Hydrogen Atmosphere // *J. Sci. Instrum.* – 1948. – V. 25, – I. 8. – P. 283–283.
251. Devanathan M.A. V., Selvaratnam M. Mechanism of the hydrogen-evolution reaction on nickel in alkaline solutions by the determination of the degree of coverage // *Trans. Faraday Soc.* – 1960. – V. 56. – P. 1820–1831.
252. Kreysa G., Håkansson B. Electrocatalysis by amorphous metals of hydrogen and oxygen evolution in alkaline solution // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* – 1986. – V. 201, – I. 1. – P. 61–83.
253. Kreysa G., Hakansson B., Ekdunge P. Kinetic and Thermodynamic Analysis of Hydrogen Evolution At Nickel Electrodes // *Electrochim. Acta.* – 1988. – V. 33, – I. 10. – P. 1351–1357.
254. Kibria M. Electrochemical studies of a nickel electrode for the hydrogen evolution reaction // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 1995. – V. 20, – I. 6. – P. 435–440.
255. Diard J.P., LeGorrec B., Maximovitch S. Etude de l'activation du degagement d'hydrogene sur electrode d'oxyde de nickel par spectroscopie d'impedance // *Electrochim. Acta.* – 1990. – V. 35, – I. 6. – P. 1099–1108.
256. Conway B.E., Bai L. Determination of the adsorption behaviour of “overpotential-deposited” hydrogen-atom species in the cathodic hydrogen-evolution reaction by analysis of potential-relaxation transients // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases.* – 1985. – V. 81, – I. 8. – P. 1841–1862.
257. Krstajić N., Popović M., Grgur B., Vojnović M., Šepa D. On the kinetics of the hydrogen evolution reaction on nickel in alkaline solution - Part I. The mechanism // *J. Electroanal. Chem.* – 2001. – V. 512, – I. 1–2. – P. 16–26.
258. Angely L., Bronoel G., Peslerbe G. Relation between nickel crystalline structures and their electrocatalytic properties: Part III. Steady-state oxidoreduction characteristics of hydrogen on Ni // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* – 1979. – V. 96. – I. 2. – P. 203–208.
259. Conway B.E., Jerkiewicz G. Thermodynamic and electrode kinetic factors in cathodic hydrogen sorption into metals and its relationship to hydrogen adsorption and poisoning // *J. Electroanal. Chem.* – 1993. – V. 357, – I. 1–2. – P. 47–66.
260. Ekdunge P., Jiittner K., Kreyso G. Electrochemical Impedance Study on the Kinetics of Hydrogen Evolution at Amorphous Metals in Alkaline Solution. – 1991. – V. 138, – I. 9. – P. 2660–2668.
261. Krstajić N., Popović M., Grgur B., Vojnović M., Šepa D. On the kinetics of the hydrogen evolution reaction on nickel in alkaline solution Part II. Effect of temperature // *J. Electroanal. Chem.* – 2001. – V. 512, – I. 1–2. – P. 27–35.
262. Yeh J.-J. Atomic calculation of photoionization cross-sections and asymmetry parameters. Gordon & Breach Science Publ.; AT&T Bell Laboratories, – 1993.
263. Scherer J., Ocko B., Magnussen O. Structure, dissolution, and passivation of Ni(111) electrodes in sulfuric acid solution: an in situ STM, X-ray scattering, and electrochemical study // *Electrochim. Acta.* – 2003. – V. 48, – I. 9. – P. 1169–1191.
264. Biesinger M.C., Payne B.P., Lau L.W.M., Gerson A., Smart R.St.C. X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems // *Surf. Interface Anal.* – 2009. – V. 41, – I. 4. – P. 324–332.
265. Peck M.A., Langell M.A. Comparison of Nanoscaled and Bulk NiO Structural and Environmental Characteristics by XRD, XAFS, and XPS // *Chem. Mater.* – 2012. – V. 24, – I. 23. – P. 4483–4490.

266. Payne B.P., Biesinger M.C., McIntyre N.S. The study of polycrystalline nickel metal oxidation by water vapour // *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* – 2009. – V. 175, – I. 1–3. – P. 55–65.
267. Barr T.L., Sudipta S. Nature of the use of adventitious carbon as a binding energy standard // *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* – 1995. – V. 13, – I. 3. – P. 1239–1246.
268. Zhang Z., Liu Y., Huang Z., Ren L., Qi X., Wei X., Zhong J. Facile hydrothermal synthesis of NiMoO<sub>4</sub>@CoMoO<sub>4</sub> hierarchical nanospheres for supercapacitor applications // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – V. 17, – I. 32. – P. 20795–20804.
269. Haetge J., Djerdj I., Brezesinski T. Nanocrystalline NiMoO<sub>4</sub> with an ordered mesoporous morphology as potential material for rechargeable thin film lithium batteries // *Chem. Commun.* – 2012. – V. 48, – I. 53. – P. 6726–6728.
270. Scanlon D.O., Watson G.W., Payne D.J., Atkinson G.R., Egdell R.G., Law D.S.L. Theoretical and Experimental Study of the Electronic Structures of MoO<sub>3</sub> and MoO<sub>2</sub> // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V. 114, – I. 10. – P. 4636–4645.
271. Baltrusaitis J., Mendoza-Sanchez B., Fernandez V., Veenstra R., Dukstiene N., Roberts A., Fairley N. Generalized molybdenum oxide surface chemical state XPS determination via informed amorphous sample model // *Appl. Surf. Sci.* – 2015. – V. 326. – P. 151–161.
272. Sarkany J. On the use of the dynamic pulse method to measure metal surface areas // *J. Catal.* – 1982. – V. 76, – I. 1. – P. 75–83.
273. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd ed. JOHN WILEY & SONS, INC., – 2001. 856 p.
274. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. *Электрохимия*. 2<sup>ое</sup> изд. М.: Химия, КолосС, 2006. 672 p.
275. Lide D.R. *CRC Handbook of chemistry and physics*. 84th ed. CRC Press, – 2003. 2475 p.
276. Salmeron M., Schlogl R. Ambient pressure photoelectron spectroscopy: A new tool for surface science and nanotechnology // *Surf. Sci. Rep.* – 2008. – V. 63, – I. 4. – P. 169–199.
277. Saveleva V.A., Wang Li, Luo W., Zafeiratos S., Ulhaq-Bouillet C., Gago A.S., Friedrich K. A., Savinova E.R. Uncovering the Stabilization Mechanism in Bimetallic Ruthenium-Iridium Anodes for Proton Exchange Membrane Electrolyzers // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2016. – V. 7, – I. 16. – P. 3240–3245.
278. Diaz-Morales O., Calle-Vallejo F., de Munck C., Koper M.T.M. Electrochemical water splitting by gold: evidence for an oxide decomposition mechanism // *Chem. Sci.* – 2013. – V. 4, – I. 6. – P. 2334.
279. Kitakatsu N., Maurice V., Hinnen C., Marcus P. Surface hydroxylation and local structure of NiO thin films formed on Ni(111) // *Surf. Sci.* – 1998. – V. 407, – I. 1–3. – P. 36–58.
280. Medford J.A, Johnston-Peck A.C., Tracy J.B. Nanostructural transformations during the reduction of hollow and porous nickel oxide nanoparticles. // *Nanoscale.* – 2013. – V. 5, – I. 1. – P. 155–159.
281. Sadykov V.A., Tikhov S.F., Tsybulya S.V., Kryukova G.N., Veniaminov S.A., Kolomiichuk V.N., Bulgakov N.N., Paukshtis E.A., Ivanov V.P., Koshcheev S.V., Zaikovskii V.I., Isupova L.A., Burgina L.B. Role of defect structure in structural sensitivity of the oxidation reactions catalyzed by dispersed transition metal oxides // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2000. – V. 158, – I. 1. – P. 361–365.
282. Tsybulya S.V., Kryukova G.N., Goncharova S.N., Shmakov A.N., Balzhinimaev B.S. Study of the Real Structure of Silver Supported Catalysts of Different Dispersity // *J. Catal.* – 1995. – V. 154, – I. 2. – P. 194–200.

283. Oshchepkov A.G., Simonov A.N., Simonov P.A., Shmakov A.N., Rudina N.A., Ishchenko A.V., Cherstiouk O.V., Parmon V.N. Interrelation between catalytic activity for oxygen electroreduction and structure of supported platinum // *J. Electroanal. Chem.* – 2014. – V. 729. – P. 34–42.
284. Lebedeva N.P., Koper M.T.M., Feliu J.M., van Santen R.A. Role of Crystalline Defects in Electrocatalysis: Mechanism and Kinetics of CO Adlayer Oxidation on Stepped Platinum Electrodes // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – V. 106, – I. 50. – P. 12938–12947.
285. Sieben J.M. Controlled size formation of electrodeposited Pt–Ru nanostructured catalysts using chelating compounds // *Mater. Chem. Phys.* – 2011. – V. 128, – I. 1–2. – P. 243–249.
286. Cherstiouk O.V., Gavrilov A.N., Plyasova L.M., Molina I.Yu., Tsirlina G.A., Savinova E.R. Influence of structural defects on the electrocatalytic activity of platinum // *J. Solid State Electrochem.* – 2008. – V. 12, – I. 5. – P. 497–509.
287. Napolskii K.S., Barczuk P.J., Vassiliev S.Yu., Veresov A.G., Tsirlina G.A., Kulesza P.J. Templating of electrodeposited platinum group metals as a tool to control catalytic activity // *Electrochim. Acta.* – 2007. – V. 52, – I. 28. – P. 7910–7919.
288. Simonov A.N., Cherstiouk O.V., Vassiliev S.Yu., Zaikovskii V.I., Filatov A.Yu., Rudina N.A., Savinova E.R., Tsirlina G.A. Potentiostatic electrodeposition of Pt on GC and on HOPG at low loadings: Analysis of the deposition transients and the structure of Pt deposits // *Electrochim. Acta.* – 2014. – V. 150. – P. 279–289.
289. Scharifker B., Hills G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation // *Electrochim. Acta.* – 1983. – V. 28, – I. 7. – P. 879–889.
290. Plyasova L.M., Molina I.Yu., Gavrilov A.N., Cherepanova S.V., Cherstiouk O.V., Rudina N.A., Savinova E.R., Tsirlina G.A. Electrodeposited platinum revisited: Tuning nanostructure via the deposition potential // *Electrochim. Acta.* – 2006. – V. 51, – I. 21. – P. 4477–4488.
291. Plyasova L.M., Molina I.Yu., Cherepanova S.V., Rudina N.A., Sherstyuk O.V., Savinova E.R., Pron'kin S.N., Tsirlina G.A. Disperse Electrolytic Platinum and Palladium Deposits of Submicron Thickness on Polycrystalline Supports: An X-ray Diffractometry and Microscopy Study // *Russ. J. Electrochem.* – 2002. – V. 38, – I. 10. – P. 1116–1131.
292. Hammer B., Nørskov J. Theoretical surface science and catalysis—calculations and concepts // *Adv. Catal.* – 2000. – V. 45. – P. 71–129.
293. Linnekoski J.A., Krause A.O.I., Keskinen J., Lamminen J., Anttila T. Processing of Raney-Nickel Catalysts for Alkaline Fuel Cell Applications // *J. Fuel Cell Sci. Technol.* – 2007. – V. 4, – I. 1. – P. 45–48.
294. Santos E., Quaino P., Hindelang P.F., Schmickler W. Hydrogen evolution on a pseudomorphic Cu-layer on Ni(111) – A theoretical study // *J. Electroanal. Chem.* – 2010. – V. 649, – I. 1–2. – P. 149–152.
295. Medvedev I.G. To a theory of electrocatalysis for the hydrogen evolution reaction: The hydrogen chemisorption energy on the transition metal alloys within the Anderson-Newns model // *Russ. J. Electrochem.* – 2004. – V. 40, – I. 11. – P. 1123–1131.
296. Kelley M.J., Ponc V. Surface composition of alloys // *Prog. Surf. Sci.* – 1981. – V. 11, – I. 3. – P. 139–244.
297. Domnick R., Held G., Witte P., Steinrück H.-P. The transition from oxygen chemisorption to oxidation of ultra-thin Ni layers on Cu(111) // *J. Chem. Phys.* – 2001. – V. 115, – I. 4. – P. – 1902.
298. Zheng J., Zhou S., Gu S., Xu B., Yan Y. Size-Dependent Hydrogen Oxidation and Evolution Activities on Supported Palladium Nanoparticles in Acid and Base // *J. Electrochem. Soc.* – 2016. – V. 163, – I. 6. – P. F499–F506.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

**Приложение 1** Сводные данные по каталитической активности различных катализаторов, использованных в текущей работе, а также литературные данные (значения получены при pH = 13)

Катализатор	$S_M / \text{см}^2$	$j_0 / \mu\text{А см}^{-2}_M$	$i_0 / \text{А г}_{\text{Ni}}^{-1}$	$i_k^{50\text{мВ}} / \text{А г}_{\text{Ni}}^{-1}$	$j_k^{50\text{мВ}} / \mu\text{А см}_{\text{Ni}}^{-2}$
Неактивированный Ni стержень	$0.52 \pm 0.03$	$2.3 \pm 0.1$	-	-	-
Хим. активированный Ni стержень	$0.35 \pm 0.03$	$20 \pm 2$			
ЭХ активированный Ni стержень	$0.42 \pm 0.04$	$14 \pm 2$	-	-	-
Полированный Ni стержень	$0.52 \pm 0.03$	$6.0 \pm 0.8$			
Неактивированный Ni <sub>ЭО</sub> /СУ	$0.20 \pm 0.09$	$6.4 \pm 0.6$			
Хим. активированный Ni <sub>ЭО</sub> /СУ	$0.17 \pm 0.04$	$25 \pm 3$			
Неактивированный Ni <sub>ЭО</sub> /XC-72	$13.0 \pm 1.1$	$6.2 \pm 0.6$	$5.7 \pm 0.2$	-	-
После циклирования Ni <sub>ЭО</sub> /XC-72	$6.1 \pm 1.4$	$29 \pm 7$	$14.2 \pm 3.1$	$27.8 \pm 1.4$	$50 \pm 4$
Хим. активированный Ni <sub>ЭО</sub> /XC-72	$4.9 \pm 0.9$	$56 \pm 10$	$22.4 \pm 4.3$	$32.1 \pm 4.8$	$83 \pm 12$
Ni <sub>0.95</sub> Cu <sub>0.05</sub> /XC-72	-	$14 \pm 1 (S_{\text{Co}})$	$2.5 \pm 0.2$		
Ni <sub>0.9</sub> Mo <sub>0.1</sub> /KB	$1.6 \pm 0.2$	$27 \pm 2$	$4.5 \pm 0.2$		
Ni/CNT [123]	5.2	9	1.0	1.9	18
Ni/N-CNT [123]	6.2	28	3.5	9.3	75
CoNiMo [28]		15			$44 \pm 5$
20% Pd/C Premetek Co [298]	$2.9 \pm 0.2$	$52 \pm 2$	$38 \pm 4$		
46% Pt/C (d=2.0±0.6 nm) ТКК [32]	$0.32 \pm 0.4$	$570 \pm 70$	$350 \pm 50$		

**Приложение 2.** Параметры, использованные для кинетического моделирования при  $T = 298$  К

Параметр	Значение	Размерность	Величина		
			Неактивированный Ni стержень	Хим. активированный Ni стержень	Биметаллический Ni <sub>0.90</sub> Mo <sub>0.10</sub> /KB
$C_{H_2}$	Концентрация H <sub>2</sub>	М	$7 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$
$C_{OH^-}$	Концентрация OH <sup>-</sup>	М	0.1	0.1	0.1
$S_t$	Количество активных центров Ni	моль см <sup>-2</sup>	$2.2 \cdot 10^{-9}$	$2.2 \cdot 10^{-9}$	$2.0 \cdot 10^{-8}$
$\alpha_2$	Коэффициент переноса заряда стадии Гейровского		0.4	0.4	0.4
$\alpha_3$	Коэффициент переноса заряда стадии Фольмера		0.5	0.5	0.5
$k_1^0$	Константа скорости адсорбции H <sub>2</sub> стадии Тафеля	см <sup>3</sup> с <sup>-1</sup> моль <sup>-1</sup>	$3.94 \cdot 10^7$	$1.53 \cdot 10^6$	$6.3 \cdot 10^4$
$k_{-1}^0$	Константа скорости образования H <sub>2</sub> стадии Тафеля, с <sup>-1</sup>		0.010	0.220	1
$k_2^0$	Константа скорости адсорбции H <sub>2</sub> стадии Гейровского	см <sup>6</sup> с <sup>-1</sup> моль <sup>-2</sup>	$8.7 \cdot 10^9$	$2.5 \cdot 10^9$	$1.1 \cdot 10^9$
$k_{-2}^0$	Константа скорости образования H <sub>2</sub> стадии Гейровского	с <sup>-1</sup>	0.016	0.1	0.3
$k_{-3}^0$	Константа скорости образования H <sub>ad</sub> стадии Фольмера	с <sup>-1</sup>	0.21 <sup>i</sup>	0.44 <sup>j</sup>	0.11 <sup>k</sup>
$k_3^0$	Константа скорости окисления H <sub>ad</sub> стадии Фольмера	см <sup>3</sup> с <sup>-1</sup> моль <sup>-1</sup>	$4.3 \cdot 10^{1 i}$	$2.0 \cdot 10^3 j$	$5.4 \cdot 10^3 \text{ см}^3 k$
$k_4^0$	Константа скорости образования Ni-OH <sub>ad</sub>	см <sup>3</sup> с <sup>-1</sup> моль <sup>-1</sup>	$1.9 \cdot 10^4$	$1.9 \cdot 10^4$	$10^5$
$k_{-4}^0$	Константа скорости восстановления Ni-OH <sub>ad</sub>	с <sup>-1</sup>	19.3	19.3	10
$E_4^0$	Потенциал образования Ni-OH <sub>ad</sub>	В	0.06	0.06	0.0
$k_5^0$	Константа скорости образования Ni-(OH) <sub>2,ad</sub>	см <sup>3</sup> с <sup>-1</sup> моль <sup>-1</sup>	30	30	11
$k_{-5}^0$	Константа скорости восстановления Ni-(OH) <sub>2,ad</sub>	с <sup>-1</sup>	3.3	3.3	0.82
$E_5^0$	Потенциал образования Ni-(OH) <sub>2,ad</sub>	В	0.18	0.18	0.17
$T$	Температура	К	298	298	298
$\gamma$	Параметр Фрумкина		0	0	4

<sup>i</sup> Значения  $k_3^0$  и  $k_{-3}^0$  соответствуют  $\Delta_{ad}G_{H}^0 = -RT \ln(10000 \cdot k_{-3}^0 / k_3^0) = -0.1$  эВ.

<sup>j</sup> Значения  $k_3^0$  и  $k_{-3}^0$  соответствуют  $\Delta_{ad}G_{H}^0 = -RT \ln(10000 \cdot k_{-3}^0 / k_3^0) = -0.02$  эВ.

<sup>k</sup> Значения  $k_3^0$  и  $k_{-3}^0$  соответствуют  $\Delta_{ad}G_{H}^0 = -RT \ln(10000 \cdot k_{-3}^0 / k_3^0) = 0.04$  эВ.

**Приложение 3.** Параметры, использованные для кинетического моделирования ЦВА Ni стержня в зависимости от температуры

Параметр	Неактивированный Ni стержень					ЭХ активированный Ni стержень				
	298 К	308 К	318 К	328 К	338 К	298 К	308 К	318 К	328 К	338 К
$k_1^0, \text{см}^3 \text{с}^{-1} \text{моль}^{-1}$	$4.74 \cdot 10^8$	$3.24 \cdot 10^8$	$2.27 \cdot 10^8$	$1.63 \cdot 10^8$	$1.19 \cdot 10^8$	$4.42 \cdot 10^6$	$4.95 \cdot 10^6$	$5.16 \cdot 10^6$	$5.11 \cdot 10^6$	$5.31 \cdot 10^6$
$k_{-1}^0, \text{с}^{-1}$	$2.8 \cdot 10^{-3}$	$2.8 \cdot 10^{-3}$	$2.8 \cdot 10^{-3}$	$2.8 \cdot 10^{-3}$	$2.8 \cdot 10^{-3}$	$6.3 \cdot 10^{-2}$	$8.0 \cdot 10^{-2}$	$9.4 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-1}$	$1.2 \cdot 10^{-1}$
$k_2^0, \text{см}^6 \text{с}^{-1} \text{моль}^{-2}$	$3.33 \cdot 10^{10}$	$4.38 \cdot 10^{10}$	$5.37 \cdot 10^{10}$	$6.37 \cdot 10^{10}$	$7.72 \cdot 10^{10}$	$3.51 \cdot 10^9$	$5.15 \cdot 10^9$	$7.29 \cdot 10^9$	$9.90 \cdot 10^9$	$1.17 \cdot 10^{10}$
$k_{-2}^0, \text{с}^{-1}$	$6.76 \cdot 10^{-3}$	$1.08 \cdot 10^{-2}$	$1.58 \cdot 10^{-2}$	$2.21 \cdot 10^{-2}$	$3.13 \cdot 10^{-2}$	$3.51 \cdot 10^{-2}$	$5.48 \cdot 10^{-2}$	$8.23 \cdot 10^{-2}$	$1.18 \cdot 10^{-1}$	$1.47 \cdot 10^{-1}$
$k_3^0, \text{см}^3 \text{с}^{-1} \text{моль}^{-1}$	$1.71 \cdot 10^1$	$2.98 \cdot 10^1$	$5.18 \cdot 10^1$	$7.74 \cdot 10^1$	$1.26 \cdot 10^2$	$9.44 \cdot 10^1$	$1.60 \cdot 10^2$	$2.49 \cdot 10^2$	$3.34 \cdot 10^2$	$3.95 \cdot 10^2$
$k_{-3}^0, \text{с}^{-1}$	0.56	0.85	1.24	1.56	2.17	$6.62 \cdot 10^{-2}$	$1.05 \cdot 10^{-1}$	$1.54 \cdot 10^{-1}$	$1.96 \cdot 10^{-1}$	$2.20 \cdot 10^{-1}$
$k_4^0, \text{см}^3 \text{с}^{-1} \text{моль}^{-1}$	$6.22 \cdot 10^4$	$6.46 \cdot 10^4$	$6.69 \cdot 10^4$	$6.92 \cdot 10^4$	$7.14 \cdot 10^4$	$6.22 \cdot 10^4$	$6.46 \cdot 10^4$	$6.69 \cdot 10^4$	$6.92 \cdot 10^4$	$7.14 \cdot 10^4$
$k_{-4}^0, \text{с}^{-1}$	$6.43 \cdot 10^1$	$6.19 \cdot 10^1$	$5.98 \cdot 10^1$	$5.78 \cdot 10^1$	$5.60 \cdot 10^1$	$6.43 \cdot 10^1$	$6.19 \cdot 10^1$	$5.98 \cdot 10^1$	$5.78 \cdot 10^1$	$5.60 \cdot 10^1$
$E_4^0, \text{В}$	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
$k_5^0, \text{см}^3 \text{с}^{-1} \text{моль}^{-1}$	$5.39 \cdot 10^1$	$5.93 \cdot 10^1$	$6.48 \cdot 10^1$	$7.04 \cdot 10^1$	$7.62 \cdot 10^1$	$5.39 \cdot 10^1$	$5.93 \cdot 10^1$	$6.48 \cdot 10^1$	$7.04 \cdot 10^1$	$7.62 \cdot 10^1$
$k_{-5}^0, \text{с}^{-1}$	1.86	1.69	1.54	1.42	1.31	1.86	1.69	1.54	1.42	1.31
$E_5^0, \text{В}$	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю **д.х.н. Пармону Валентину Николаевичу** за помощь в работе над диссертацией.

Автор также глубоко признателен:

**д.х.н. Савиновой Е.Р.** за помощь в проведении работы и ценные советы по интерпретации результатов;

**к.х.н. Шерстюк О.В., к.х.н. Пронькину С.Н. и к.х.н. Симонову А.Н.** за помощь в проведении отдельных электрохимических экспериментов;

**к.х.н. Симонову П.А.** за приготовление электрокатализаторов Ni/C и NiCu/C и их исследование методом хемосорбции CO;

**Dr. Серову А. и Dr. Артюшковой К.** за приготовление электрокатализатора NiMo/C и его исследование методами ПЭМ, РФА и РФЭС;

**Dr. Боннефону А.** за помощь в разработке кинетической модели и интерпретации полученных результатов, а также ценные советы в ходе выполнения работы;

**к.х.н. Зайковскому В.И., к.ф.-м.н. Герасимову Е.Н. и Dr. Улак-Буйе К.** за исследование образцов электрокатализаторов методами ПЭМ, ПЭМВР и ПРЭМ;

**к.х.н. Квон Р.И., Dr. Папаефtimiу В. и Савельевой В.А.** за исследование образцов электрокатализаторов методом РФЭС;

**к.х.н. Рудиной Н.А. и Dr. Динтцер Т.** за исследование образцов электрокатализаторов методом СЭМ;

**к.х.н. Кардаш Т.Ю. и д.ф.-м.н. Шмакову А.Н.** за исследование образцов электрокатализаторов методом РФА;

**Dr. Бос А.** за определение содержания никеля в образцах Ni<sub>90</sub>/XC-72 методом ИСП-АЭС;