УДК 541.138.3

# КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ И ХИМИКО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ РЕНИЯ И НИКЕЛЯ<sup>1</sup>

© 2020 г. В. В. Кузнецов<sup>*a*, *c*</sup>, Ю. Д. Гамбург<sup>*b*, \*</sup>, В. М. Крутских<sup>*b*</sup>, В. В. Жуликов<sup>*b*</sup>, Е. А. Филатова<sup>*a*</sup>, А. Л. Тригуб<sup>*d*</sup>, О. А. Белякова<sup>*e*</sup>

<sup>а</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева Миусская пл., 9, Москва А-47, 125047 Россия <sup>b</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН Ленинский просп., 31/4, Москва, 119071 Россия <sup>c</sup>Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ" Каширское шоссе, 31, Москва, 115409 Россия <sup>d</sup>Национальный исследовательский центр "Курчатовский университет" пл. академика Курчатова, 1, Москва, 123098 Россия <sup>e</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН пл. академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Новосибирская обл., 630090 Россия \*e-mail: gamb@list.ru Поступила в редакцию 24.09.2019 г. После доработки 07.02.2020 г.

Сопоставлены состав, структура и электрокаталитические свойства в PBB для электролитических покрытий Re–Ni и сплавов Ni–Re–P, полученных химико-каталитическим осаждением с использованием гипофосфита натрия в качестве восстановителя. Методами EXAFS и XANES определены координационные числа никеля и рения и межатомные расстояния для полученных материалов. Установлено, что в структуре наиболее каталитически активных Re–Ni-катализаторов отсутствует дальний порядок в расположении атомов рения и никеля, что позволяет сделать вывод об аморфном состоянии полученных электролизом материалов. Для химико-каталитических покрытий Ni–Re–P показано, что введение рения в состав покрытий приводит к уменьшению содержания фосфора в образующемся сплаве. Химико-каталитические покрытия Ni–Re–P перспективны для катализа PBB в растворах кислот.

Ключевые слова: электрокатализ, сплавы, рений, никель, фосфор, реакция выделения водорода

DOI: 10.31857/S0424857020100072

# введение

Интенсивное развитие водородной энергетики требует создания новых электрокаталитических материалов для водородной реакции. С практической точки зрения, представляют интерес как катодные катализаторы реакции электрохимического выделения водорода (**PBB**), так и анодные катализаторы окисления молекулярного H<sub>2</sub>. Внедрение эффективных катализаторов **PBB**, не содержащих платиновых металлов, в перспективе позволит снизить себестоимость электролитического водорода. Неплатиновые катализаторы окисления водорода, толерантные к окислению СО, перспективны для использования в низкотемпературных топливных элементах.

Несмотря на то, что водородная реакция исследовалась в течение десятилетий [1–4], до сих пор нет однозначных критериев выбора эффективных электрокаталитических материалов для нее. В большинстве случаев для выбора потенциально перспективных систем исследователи используют "вулканообразную" зависимость скорости РВВ от энтальпии связи металл—водород [5, 6], хотя она и не имеет достаточно строгого обоснования [7, 8]. Для получения систем с оптимальным значением энтальпии связи М–Н целесообразно получение сплавов, один из компонентов которых расположен на восходящей ветви "вулкана", а другой – на нисходящей. В [9] было

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Статья посвящена памяти выдающегося электрохимика Владимира Сергеевича Багоцкого, 100-летний юбилей которого отмечается в 2020 г.

Nº	<i>с</i> (Ni <sup>2+</sup> ), мМ	<i>с</i> (ReO <sub>4</sub> <sup></sup> ), мМ	Ток осаждения покрытия, <i>j</i> <sub>dep</sub> , мА/см <sup>2</sup>	Выход по току сплава Re–Ni, %	Состав сплава, ат. % (сумма атомных процентов рения и никеля принята равной 1)	
					Re	Ni
1	500	50	100	8.1	80	20
2	500	50	150	12.0	76	24
3	500	50	250	20.0	56	44
4	120	35	50	6.5	79	21
5	120	35	200	13.0	58	42
6	200	35	100	9.2	68	32
7	200	35	150	14.0	67	33
8	300	35	50	10.4	74	26
9	300	35	200	23.0	52	48

Таблица 1. Характеристики Re-Ni-сплавов, полученных электроосаждением

обнаружено синергетическое каталитическое лействие никеля и рения в отношении РВВ. наибольший каталитический эффект был обнаружен для электролитических покрытий Re-Ni, содержащих 76-80 ат. % рения. В цитируемой работе было обнаружено заметное количество оксидов рения (главным образом, ReO<sub>2</sub>) в осадках Re–Ni, обладающих наиболее высокой каталитической активностью. После проведения термообработки количество кислорода в поверхностных слоях осадков снижалось, что приводило к снижению каталитической активности. Однако однозначно причины, приводящие к высокой каталитической активности электролитических покрытий Re-Ni в отношении водородной реакции, в [9] установлены не были, что стимулирует проведение новых исследований в этой области.

Кроме сплавов металлов, в качестве катализаторов водородной реакции целесообразно использовать системы, содержащие различные соединения никеля с неметаллами: фосфиды [10, 11], сульфиды [12, 13], селениды [14], карбиды [15], гидратированные оксиды [16]. Во многих случаях введение неметалла в состав покрытий позволяет существенно увеличить коррозионную стойкость осадков, что важно для электрокаталитических приложений. С этой точки зрения, нам представлялось целесообразным протестировать систему Ni-Re-P в качестве возможного электрокатализатора водородной реакции. Для получения указанного сплава целесообразно применять процессы химической металлизации в условиях отсутствия внешней поляризации, используя гипофосфит натрия в качестве восстановителя.

Целями данного исследования были: 1) получение уточненных сведений о природе каталитического эффекта для наиболее каталитически активных электролитических сплавов Ni–Re, 2) осаждение сплава Ni–Re–P в условиях разомкнутой цепи и определение каталитических свойств этого материала в водородной реакции.

# МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Электроосаждение покрытий Re–Ni и химическое осаждение покрытий Ni–Re–P проводили на поверхность предварительно подготовленных [17] медных образцов прямоугольной формы с геометрической площадью поверхности 2 см<sup>2</sup>.

Электролитические осадки Re–Ni были получены в гальваностатическом режиме из цитратных электролитов, в которых варьировались концентрации сульфата никеля и перрената калия. Состав растворов, применявшихся для электроосаждения, был следующим, M: NiSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O – 0.2–0.5; KReO<sub>4</sub> – 0.035–0.050; лимонная кислота – 0.35–0.5. Реактивы, использовавшиеся для приготовления электролитов, соответствовали квалификации х. ч. и дополнительной очистке не подвергались. Электроосаждение проводили при рН приготовления (1.5–1.9), температуре 55°C и катодной плотности тока 0.05–0.30 А/см<sup>2</sup>. Полученные электролизом покрытия содержали 56–80 ат. % рения (табл. 1).

Каталитически активные покрытия Ni–Re–P наносили в условиях разомкнутой цепи из цитратных растворов, используя в качестве восстановителя гипофосфит натрия [18]. Растворы содержали, M: NiSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O – 0.01–0.05; цитрат натрия – 0.17; KReO<sub>4</sub> – 0.01–0.05; NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O – 0.19. Осаждение проводили при температуре 90°С и pH 10. Отношение площади покрываемой поверхности к объему раствора *S/V* составляло 0.42 дм<sup>2</sup>/л.

Морфологию и локальный химический состав полученных покрытий определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi ТМ-3000 (Япония), оснащенного микрорентгеноспектральным анализатором. Информацию о химическом составе образцов собирали по крайней мере в 10 точках на поверхности образца. Полученные при этом результаты подвергали статистической обработке.

Валентное состояние элементов в поверхностных слоях Re–Ni- и Ni–Re–P-покрытий определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре HB100 (Великобритания). Для возбуждения атомов использовали Al $K_{\alpha}$ -излучение (hv = 1486.6 eV, 200 BT). Вторичные электроны регистрировали с участка поверхности диаметром ~600 мкм и толщиной 2–3 нм. Интерпретация спектров была проведена согласно [19].

Фазовый состав синтезированных материалов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Philips PW1820/00, используя Си $K_{\alpha}$ -излучение ( $\lambda = 0.15406$  нм). Для получения информации о локальном химическом окружении атомов в рентгеноаморфных электродных осадках Re-Ni использовали рентгеновскую спектроскопию поглошения (EXAFS и XANES, Ni K-Edge и Re K-Edge). Исследования были проведены в Национальном Исследовательском Центре "Курчатовский институт" в режиме "на пропускание", с использованием кремниевого детектора Amptek [20]. Спектры были обработаны с помощью программ Athena и Artemis, входящих в пакет IFEFFIT [21] с использованием фазовых и амплитудных функций ab initio из FEFF8 [22].

Каталитическая активность в РВВ для Re-Niпокрытий была исследована в 1.0 М растворе гидроксида натрия ( $t = 20 - 75^{\circ}$ C), который был предварительно декарбонизирован [23]. Ni-Re-P-покрытия были протестированы в 0.5 М растворе серной кислоты (ос. ч.) при температуре  $22 \pm 2^{\circ}$ С. Для приготовления указанных растворов использовали бидистиллированную воду, обработанную далее с помощью системы подготовки воды Milli-O. Millipore (удельное сопротивление ~18 МОм см, содержание органических примесей не более 5 ppb). Поляризационные измерения были проведены с использованием цифрового потенциостата IPC Pro; потенциал электрода задавали относительно обратимого водородного электрода (о. в. э.) в том же растворе. Поляризационные кривые РВВ были сняты в потенциодинамических условиях, развертку потенциала проводили от потенциала разомкнутой цепи в катодном направлении со скоростью 2 мВ/с.

Принципиально важное значение для электрокатализа имеет вопрос о стабильности электродных материалов в условиях электролиза. Для ее предварительной оценки проводили длительную поляризацию образцов с нанесенным по-

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 56 № 10 2020



**Рис. 1.** Энергодисперсионный (а) и обзорный РФЭС (б), на глубине 10 нм, спектры Re–Ni-осадка (80 ат. % Re), полученного электроосаждением.

крытием при E = -0.1 В в течение 5 ч. Полученные после этого растворы были проанализированы методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (AES–ICP).

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### Электролитические осадки Re—Ni как электрокатализаторы PBB в щелочных средах

При катодной поляризации медного катода в цитратных растворах, содержащих сульфат никеля и перренат калия, на нем было зафиксировано образование металлического покрытия. Согласно данным рентгеноспектрального анализа (рис. 1а) и РФЭС (рис. 1б), электролитические осадки Re–Ni содержат рений, никель и заметное количество кислорода. Кислород в составе электродного осадка соответствует О<sup>-2</sup> и уверенно фиксируется после проведения ионного травления на



**Рис. 2.** Обзорные РФЭС-спектры электролитического Re–Ni-покрытия на различных аналитических глубинах (а) и спектр РФЭС высокого разрешения (б) O1s (5 нм).

глубину 5 и 15 нм. Его количество постепенно снижается при увеличении глубины ионного травления (рис. 2). Отношение атомных долей рения и никеля при этом остается неизменным (табл. 2). Следовательно, электролитические осадки рений—никель содержат некоторое количество оксидов, которые сконцентрированы в поверхностных слоях электролитически осажденных сплавов. Согласно спектрам РФЭС высокого разрешения, на поверхности электродов фиксируется некоторое количество  $Ni(OH)_2$ . Однако уже на глубине 5 нм весь никель находится только в металлическом состоянии (рис. 3а). Следовательно, при электроосаждении происходит полное восстановление соединений никеля, а гидроксид никеля, обнаруженный на поверхности, образовался в результате взаимодействия никеля с атмо-

![](_page_4_Figure_1.jpeg)

**Рис. 3.** Спектры РФЭС высокого разрешения электролитических Re-Ni-покрытий: Ni2p (a) и Re4f (б). Аналитическая глубина 10 нм.

сферным воздухом уже после нанесения покрытия.

Валентное состояние рения сложнее: как на поверхности, так и после проведения ионного травления на глубину 5, 10 и 20 нм рений зафиксирован как в нулевой степени окисления, так и в степени окисления +4 (рис. 36). Окисленные формы рения, по-видимому, являются его оксидами. В [9] на основе анализа литературных данных [24, 25] нами было сделано предположение, что высокая каталитическая активность сплавов рений-никель, полученных электроосаждением, связана с наличием оксидов рения в промежуточных степенях окисления в их составе. Известно [26, 27], что модификация катализаторов оксидами и гидроксидами переходных металлов способствует облегчению диссоциации молекул воды и образованию Н<sub>адс</sub> на поверхности металла, что снижает энергетический барьер РВВ в щелочных растворах.

Для решения задачи электрокатализа PBB в щелочных растворах принципиальное значение имеет энергия связи адсорбированного атома водорода с поверхностью электрода. По этой причине данные о структуре катализаторов PBB яв-

![](_page_4_Figure_7.jpeg)

**Рис. 4.** Дифрактограммы Re–Ni-покрытий, нанесенных на медную подложку, до и после термообработки. Cu $K_{\alpha}$ -излучение.

ляются необходимыми для оптимизации состава и методов синтеза катализаторов.

После электроосаждения все осадки Re–Ni (x(Re) = 56-80 ат. %) были рентгеноаморфными. Сплавы оставались рентгеноаморфными после прогрева при 450°С в атмосфере аргона. Лишь термообработка в вакууме (остаточное давление  $10^{-6}$  Па, 450°С) приводила к появлению кристаллической структуры Re–Ni-сплавов: они представляли собой твердые растворы рения в никеле (рис. 4). Термообработка рений-никелевых сплавов приводит к существенному снижению их каталитической активности в PBB [9].

Возможно, что рентгеноаморфность сплавов Re–Ni вызвана их значительным наводороживанием. Содержание водорода в электролитических покрытиях рений–никель зависит от их состава и условий получения и составляет 2–8 см<sup>3</sup>/г. Атомы водорода, внедряющиеся в кристаллическую решетку, вызывают ее микроискажения, что и приводит к размыванию рефлексов на дифрактограммах. При термообработке в вакууме происходит десорбция H<sub>ат</sub>. Кроме того, согласно спектрам

**Таблица 2.** Отношение атомных долей рения и никеля x(Re)/x(Ni) на разной глубине катодных осадков Re— Ni (80 ат. Re). Результаты РФЭС

Аналитическая глубина, нм	x(Re)/x(Ni)
0-2	4.6
5	4.9
15	4.3
30	4.0

![](_page_5_Figure_1.jpeg)

Рис. 5. Спектры XANES Re-Ni-покрытий (1) и эталонные спектры никелевой и рениевой фольги (2). Пояснения в тексте.

РФЭС, термообработка приводит к восстановлению оксидов рения в поверхностных слоях осадков рений—никель атомарным водородом [9].

Рентгеновская спектроскопия поглощения (XANES и EXAFS) показала, что осадки Re-Ni после осажления нахолятся в аморфном состоянии. Сопоставляя результаты вблизи края поглощения Ni K-edge и Re K-edge для полученных сплавов с данными для никелевой и рениевой фольги (рис. 5) можно сделать вывод, что в структуре полученных материалов отсутствует дальний порядок в расположении атомов. Координационное число атомов никеля близко к 8 (табл. 3), а атомов рения – к 7. Межатомные расстояния Re-Ni составляют 0.282 нм, а Re-Re - 0.271 нм для образца, содержащего 80 ат. % рения. Очевидно, что после термообработки структура сплава меняется: он кристаллизуется в гексагональной решетке с параметрами a = 0.271 нм и c = 0.439 нм. Координационное число атомов рения в этом

случае возрастает до 12. Однако следует отметить, что величина параметра *а* кристаллической структуры Re–Ni-сплавов после термообработки близка к межатомному расстоянию рений–рений в структуре исходного материала. После термообработки структура электролитических сплавов Re–Ni изменяется: происходит кристаллизация с образованием твердых растворов никеля в рениевой матрице [9].

Кинетика РВВ в щелочных растворах описывается следующей последовательностью стадий [7, 28]. Сначала происходит разряд молекул воды с образованием на поверхности электрода адсорбированного атома водорода — основного интермедиата РВВ [28] (реакция Фольмера):

> $H_2O + M + e \rightarrow M - H_{anc} + OH$ (M – активный центр на поверхности электрода).

Край поглощения	Путь рассеяния фотоэлектронов	Количество атомов в ближайшем окружении, <i>N</i>	Расстояние, нм	$\sigma^2 \times 10^2$ , нм <sup>2</sup>
N: V	Ni–Ni	1.9	0.237	0.0131
ΝΙΛ	Ni–Re	6.3	0.282	0.0128
Do I	Re-Re	6.4	0.271	0.0114
NC L3	Re-Ni	0.8	0.282	0.0095

Таблица 3. Результаты обработки EXAFS и XANES спектров

Затем следует электрохимическая десорбция Надс (реакция Гейровского) или рекомбинация двух атомов Н<sub>алс</sub> с образованием молекулы водорода (реакция Тафеля). Стадией, определяющей скорость РВВ, часто является реакция Фольмера [29, 30]. В [30] показано, что на Pt/C-катализаторах кинетика выделения/ионизации водорода может быть описана уравнением Батлера-Фольмера с  $\alpha = 0.5$ . В случае замедленности реакции Фольмера это приводит к значению тафелевского наклона для РВВ ~118 мВ/декаду. Однако в цитируемой работе со ссылкой на результаты квантовохимических расчетов, проведенных методом функционала плотности [31], отмечается, что энергетические барьеры реакций Фольмера (~0.15 эВ) и Гейровского (~0.6 эВ) сопоставимы, и, следовательно, реакция Гейровского также может быть скоростьопределяющей стадией и влиять на скорость РВВ. Для маршрута РВВ с быстрой стадией Фольмера и замедленной стадией Гейровского ( $\alpha = 0.5$ ) значение кажущегося коэффициента переноса α<sub>каж</sub> составляет 1.5, что соответствует тафелевскому наклону ~40 мВ/декаду.

В случаях, когда скорости реакций Фольмера и Гейровского являются сопоставимыми и, таким образом, одновременно влияют на ток РВВ, уравнение Тафеля, строго говоря, перестает быть корректным. Однако, как показывают результаты модельных расчетов (рис. 6а), в этом случае на вольт-амперных кривых в широкой области потенциалов появляется "псевдотафелевская" область, удовлетворительно описывающаяся в *E*,lg*i*-координатах линейной зависимостью с высоким коэффициентом корреляции (0.9935) и сниженным, по сравнению со 120 мВ/декаду, значением тафелевского наклона. Сказанное справедливо в том случае, когда зависимостью степени заполнения поверхности электрода адсорбированными атомами водорода  $\theta_{\rm H}$  от его потенциала можно пренебречь. В [30] отмечается, что такое предположение справедливо в относительно узком интервале потенциалов катода. Как показывают результаты наших вычислений [32] на Re-Ni-катодах в рассматриваемой области потенциалов  $\theta_{\rm H}$  мало зависит от потенциала катода. По указанным причинам экспериментальные значения тафелевских наклонов, определенные в этой работе, следует рассматривать как ориентировочные.

При увеличении содержания рения в электролитических осадках Re—Ni происходило снижение тафелевского угла наклона на *E*,lg*j*-зависимостях от 130 мВ для сплава, содержащего 55 ат. % Re (рис. 6б), до 76 мВ для рения, электроосажденного в тех же условиях [9]. Максимум электрокаталитической активности наблюдается для сплавов содержащих 80 ат. % рения. Обсуждаемые закономерности изменения скорости PBB и тафелевского наклона могут быть объяснены сле-

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 56 № 10 2020

![](_page_6_Figure_5.jpeg)

**Рис. 6.** Рассчитанные тафелевские кривые (а) для маршрута Фольмера–Гейровского при замедленной стадии Фольмера ( $I, j_0 = 10^{-4} \text{ A/cm}^2, \alpha = 0.5$ ), Гейроского ( $2, j_0 = 2 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2, \alpha = 0.5$ ) и сопоставимых скоростях стадий Фольмера и Гейровского ( $3, j_{0\Phi} = 10^{-4} \text{ A/cm}^2, j_{0\Gamma} = 2 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ ). Экспериментальные поляризационные кривые PBB (б) в 1.0 М растворе NaOH на Re–Ni-катодах в тафелевских координатах.

дующим образом. Увеличение содержания рения в Re–Ni-катализаторах приводит к росту энтальпии связи М–Н<sub>алс</sub> и возрастанию скорости реакции Фольмера, что приводит к увеличению токов PBB. Скорости стадий Гейровского и Фольмера становятся сопоставимыми, что приводит к уменьшению экспериментального значения  $b_{\rm таd}$ .

Изменение структуры Re–Ni-катализатора (76 ат. % Re) после термообработки также приводит к изменению кинетических параметров PBB. Во-первых, ток обмена, определенный из тафелевских зависимостей и рассчитанный на геометрическую площадь катода, уменьшается в ~5 раз. Это снижение не может быть объяснено лишь уменьшением истинной площади поверхности электрода, поскольку двойнослойная емкость рений-никелевых электродов в растворах гидроксида натрия практически не изменяется и составляет  $\sim 3-3.5 \text{ м}\Phi/\text{см}^2$  [9]. Кроме того, термообработка приводит к снижению тафелевского угла наклона вольт-амперных зависимостей от 93 до 72 мВ [9], а следовательно, изменяет механизм PBB.

Осадки Re-Ni, полученные электроосаждением, нестойки в растворах кислот. После электролиза в 0.5 М растворе серной кислоты при  $t = 22^{\circ}$ С и E = -0.1 В в растворе были обнаружены соединения никеля (~0.2 мг/л). Следовательно, для разработки катализаторов, устойчивых в растворах кислот, необхолимо созлание новых электродных материалов. В этом отношении целесообразно введение в состав катализаторов фосфора. Аморфные сплавы металлов, содержащие фосфор, обладают повышенной коррозионной стойкостью в кислых средах [31, 32] и часто обладают высокой каталитической активностью в РВВ. Для получения сплава Ni-Re-Р целесообразно использовать химическое осаждение, при проведении которого происходит восстановление соединений никеля, рения и фосфора гипофосфитом натрия в условиях разомкнутой цепи.

# Сплавы Ni—Re—P, полученные химическим восстановлением, — катализаторы PBB в растворах кислот

Стандартный электродный потенциал полуре-акции

$$HPO_3^{2-} + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons H_2PO_2^{-} + 3OH^{-}$$

равен –1.65 В, при рН 10 он составляет –1.3 В (относительно стандартного водородного электрода, с. в. э., T = 298.15 К [33]). Это позволяет использовать гипофосфит натрия при восстановлении соединений никеля и рения до металлического состояния при рН 10. Действительно, с учетом константы устойчивости цитратного комплекса никеля (lg $\beta$  = 5.11 [34]) и стандартного потенциала полуреакции Ni<sup>2+</sup> + 2e  $\rightleftharpoons$  Ni (–0.257 В, отн. с. в. э.) равновесный потенциал полуреакции

$$NiCit^{-} + 2e \rightleftharpoons Ni + Cit^{3-}$$

при концентрации цитрат-ионов 0.17 М и соединений никеля 0.1 М равен —0.42 В (отн. с. в. э.), что значительно положительнее равновесного потенциала окисления гипофосфит-ионов. То же самое можно сказать и о перренат-ионах. При рН 10 и концентрации перренат-ионов 0.1 М равновесный потенциал полуреакции

$$\text{ReO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 7\text{e} \rightleftharpoons \text{Re} + 8\text{OH}^-$$

равен –0.31 В (с. в. э.), что также значительно положительнее потенциала окисления гипофосфит-ионов. При проведении расчета было принято, что комплексы перренат-ионов с цитратионами, например ReO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>Cit)<sup>2–</sup> образуются лишь в слабокислых растворах [35] и не существуют при рН 10.

Строго говоря, процесс химической металлизации с использованием гипофосфита натрия в качестве восстановителя проводится при повышенных температурах, в связи с чем указанные величины потенциалов являются ориентировочными. Однако это не изменяет выводов о термодинамической возможности осаждения никельрениевых сплавов с использованием NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> в качестве восстановителя, поскольку движущая сила этого процесса весьма велика.

Бестоковое осаждение металлов с использованием гипофосфита натрия в качестве восстановителя включает стадию каталитического разложения (гетерогенного гидролиза) гипофосфитионов [36]:

$$H_2PO_{2aac}^- + H_2O_{aac}^- = H_2PO_{3aac}^- + H_{aac}^- + H^+ + e.$$

Электроны, поступающие во внешнюю цепь, выступают в качестве восстановителя для ионов металла и гипофосфит-ионов. При восстановле-

нии H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>-ионов образуются атомы фосфора, что приводит к формированию твердого раствора фосфора в никеле в образующемся покрытии. Итоговое уравнение восстановления ионов никеля может быть представлено следующим образом:

$$NiCit^{-} + 2H_2PO_2^{-} + 2H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow Ni + 2H_2PO_3^{-} + H_2 + H_2Cit^{-}.$$

В результате протекания этой реакции приповерхностный слой подкисляется. Восстановление перренат-ионов, наоборот, сопровождается подщелачиванием приповерхностного слоя, приводящим к депротонированию гидрофосфит-ионов:

$$2\text{ReO}_{4}^{-} + 7\text{H}_{2}\text{PO}_{2}^{-} \rightarrow 2\text{Re}^{0} +$$
  
+  $2\text{HPO}_{3}^{2-} + 5\text{H}_{2}\text{PO}_{3}^{-} + \text{H}_{2}\text{O}.$ 

В результате одновременного протекания этих двух реакций изменения pH приповерхностного слоя не слишком значительны, и процесс химического нанесения сплава Ni–Re–P можно проводить в широком интервале pH (6–10).

Металлический никель является катализатором гетерогенного гидролиза гипофосфит-ионов, что определяет химико-каталитический характер протекания процесса получения Ni—P-покрытий. Ни рений, ни оксиды рения каталитическими свойствами в отношении гетерогенного гидролиза

H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>-ионов не обладают. Следовательно, увеличение содержания рения в образующемся при химическом восстановлении сплаве неизбежно должно приводить к торможению реакции восстановления металлов. По этой причине нецелесообразно использовать растворы с высокой концентрацией перренат-ионов (>50 мМ): в этих

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 56 № 10 2020

условиях резко уменьшается скорость химикокаталитического осаждения, а получаемые при этом покрытия содержат лишь незначительное количество фосфора.

Для контроля процесса бестокового осаждения сплава Ni–Re–P важен контроль отношения концентраций соединений никеля и перренатионов ( $c(Ni(II))/c(ReO_4^-)$ ) в растворе. В данной работе эксперименты в основном были проведены при постоянном значении этого соотношения; исследовалось влияние концентрации металлов на скорость металлизации, химический состав сплавов Ni–Re–P и их каталитические свойства.

При увеличении концентрации соединений никеля и рения в растворе ( $c(\text{ReO}_4^-)/c(\text{Ni}(\text{II})) = 1$ ) скорость химико-каталитического осаждения сплава ожидаемо возрастает (рис. 7, кривая *I*)), однако полученная зависимость скорости осаждения от концентрации далека от линейной: сказывается тормозящее воздействие перренатионов на процесс химического осаждения никеля. Еще более заметно ингибирование процесса химического осаждениями рения в растворах с высоким значением отношения концентраций перренатионов и соединений

никеля  $c(\text{ReO}_{4}^{-})/c(\text{Ni}(\text{II})) = 10$  (рис. 7, кривая 2).

Обращает на себя внимание то, что при увеличении концентрации перренат-ионов в растворе уменьшается содержание фосфора в получаемых покрытиях (табл. 4). По-видимому, наблюдаемое снижение содержания фосфора связано с торможением восстановления гипофосфит-ионов в присутствии соединений рения. Возрастание концентрации ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>-ионов в растворе приводит также к увеличению содержания кислорода в получаемых Ni–Re–P-покрытиях. По аналогии с электроосаждением Re–Ni-сплавов, можно было бы предположить, что это связано с протеканием неполного восстановления перренат-ионов, которое приводит к образованию оксидов.

Для проверки этого предположения, были получены спектры РФЭС Ni–Re–P-осадков, полученных химическим осаждением из цитратных растворов с использованием гипофосфита натрия как восстановителя. Как видно из приведенных спектров (рис. 8а), в отличие от осадков Re–Ni, полученных электролизом, химические покрытия Ni–Re–P содержат некоторое количество никеля в виде оксидов и гидроксидов. Полнота восстановления соединений рения, наоборот, достаточно велика: его оксиды в промежуточных степенях окисления не обнаружены (рис. 8б). Наблюдается лишь небольшой "наплыв" в области больших энергий связи, отвечающий невосстановленным перренат-ионам и, по-видимому, вы-

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 56 № 10 2020

Скорость осаждения v, мг/(см<sup>2</sup> ч)

![](_page_8_Figure_9.jpeg)

**Рис.** 7. Зависимости скорости химического осаждения Ni–Re–P-покрытий от концентрации перренатионов в растворе. Отношение концентраций перренат-ионов и соединений никеля  $c(\text{ReO}_4^-)/c(\text{Ni(II}))$ равно: l - 1, 2 - 10.

званный их механическим включением в состав образующегося покрытия. На основании этого можно сделать вывод, что бо́льшая часть кислорода в полученном материале связана с никелем, а не с рением. Фосфор в осадках представлен соединениями  $P^{+5}$  (рис. 8в), очевидно, что достаточно толстый фосфатный слой образовался в результате контакта образцов с нанесенным покрытием с атмосферным кислородом [32]. Ni–Re–P-покрытия, так же как и электролитические осадки Re–Ni, являются рентгеноаморфными, однако вопрос об их структуре требует проведения дальнейших исследований [37, 38].

Каталитическая активность рений-никелевых систем, содержащих 30–40 ат. % рения, в PBB в щелочных растворах мала. По этой причине представляло интерес исследовать кинетику PBB на Ni–Re–P-катодах в кислых растворах. Полученные результаты (рис. 9) показали, что в 0.5 М растворе серной кислоты PBB протекает с небольшим перенапряжением, не превышающим 100–150 мB, что можно считать удовлетворительным результатом. Токи, соответствующие PBB,

Таблица 4. Составы сплавов Ni-Re-P, полученных химическим восстановлением (данные EDX)

$c(\mathrm{KReO}_4),$	$\frac{c(\text{ReO}_4^-)}{c(\text{Ni}^{2+})}$	Состав покрытий, ат. %			
мМ		Ni	Re	Р	0
10	1	57.0	31.9	7.2	3.9
20	1	54.8	33.6	4.4	7.2
30	1	55.7	37.2	3.6	3.5
40	1	55.4	38.6	2.2	3.8
50	1	52.4	40.2	2.0	5.4

![](_page_9_Figure_1.jpeg)

**Рис. 8.** Спектры РФЭС высокого разрешения покрытий Ni–Re–P, полученных химическим восстановлением гипофосфитом натрия: a – Ni2p, 6 – Re4f, в – P2p. Аналитическая глубина 10 нм.

для осадка, полученного из раствора с концентрациями соединений никеля и рения 30 мМ, уменьшаются за 2 ч катодной поляризации в растворе серной кислоты при E = -0.1 В (о. в. э.) приблизительно в 1.8 раза (рис. 9, вставка). На покрыти-

![](_page_9_Figure_4.jpeg)

**Рис. 9.** Поляризационные кривые PBB в 0.5 М  $H_2SO_4$  на Ni-Re-P-катодах, полученных восстановлением гипофосфитом натрия из растворов с  $c(ReO_4^-)/c(Ni(II) = 1$  и концентрацией солей металлов, мМ: 1-10, 2-20, 3-30, 4-40, 5-50. На врезке – потенциостатические транзиенты тока на этих катодах при E = -0.1 В (о. в. э.).

ях, осажденных из растворов с меньшей концентрацией соединений металлов (10 мМ), стабильность процесса электрохимического выделения водорода выше. Причины обнаруженного отличия пока до конца не понятны. Возможно, что это связано с увеличением содержания фосфора в полученных покрытиях (табл. 4).

#### выводы

1. Наиболее каталитически активные Re–Niсплавы, полученные электроосаждением, обладают аморфной структурой: для них характерно отсутствие дальнего порядка в расположении атомов рения и никеля. Термообработка в вакууме приводит к кристаллизации Re-содержащей фазы, что приводит к снижению каталитической активности Re–Ni-катодов в PBB.

2. Электрохимическое выделение водорода на Ni-Re-P-покрытиях, полученных химическим осаждением с использованием гипофосфита натрия в качестве восстановителя, перспективно для катализа PBB в кислых растворах. Содержание рения в осадках, полученных химико-каталитическим осаждением, меньше по сравнению с электролитическими сплавами Re-Ni.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-03-00826).

- 1. Фрумкин, А.Н. Избранные труды. Перенапряжение водорода, / Отв. ред. акад. Б.П. Никольский. М. Наука. 1988. С. 240–254.
- Brooman, A.W. and Kuhn, A.T., Correlation between the rate of the hydrogen electrode reaction and the properties of alloys, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem*, 1974. vol. 49, p. 325. https://doi.org/10.1016/S0022-0728(74)80165-8
- McCrory, Ch.C.L., Jung, S., Ferrer, I.M., Chatman, Sh.M., Peters, J.C., and Jaramillo, T.F., Benchmarking HER and OER Electrocatalysts for Solar Water Splitting Devices, J. Am. Chem. Soc., 2015. vol. 137, p. 4347. https://doi.org/10.1021/ja510442p
- 4. Petrii, O.A. and Tsirlina, G.A., Electrocatalytic Activity Prediction for Hydrogen Electrode Reaction: Intuition, Art, Science, *Electrochim. Acta*, 1994, vol. 39, p. 1739.

https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)85159-X

- Trasatti, S., Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals: III. Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem*, 1972, vol. 39, p. 163. https://doi.org/10.1016/S0022-0728(72)80485-6
- Jakšic, M.M., Electrocatalysis of hydrogen evolution in the light of the Brenner-Engel theory for bonding in metals and intermetallic phases, *Electrochim. Acta*, 1984, vol. 29, p. 1539. https://doi.org/10.1016/0013-4686(84)85007-0
- Schmickler, W. and Santos, E. *Interfacial Electrochem.* Sec. Ed. Berlin; Heidelberg Springer-Verlag, 2010, p. 163
- Nørskov, J.K., Bligaard T., Logadottir A., Kitchin J.R. Chen J.G. Pandelov S., and Stimming U., Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evoltion., *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, p. J23. https://doi.org/10.1149/1.1856988
- Kuznetsov, V.V., Gamburg, Yu.D., Zhulikov, V.V., Batalov, R.S., and Filatova, E.A., Re–Ni cathodes obtained by electrodeposition as a promising electrode material for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 317, p. 358. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.05.156
- Popczun, E.J., McKone, J.R., Read, K.G., Biacchi, A.J., Wiltrout, A.M., Lewis, N.S., and Schaak, R.E., Nanostructured Nickel Phosphide as an Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, vol. 135, p. 9267. https://doi.org/10.1021/ja403440e
- Feng, L., Vrubel, H., Bensimon, M., and Hu, X., Easily prepared dinickel phosphide (Ni<sub>2</sub>P) nanoparticles as an efficient and robust electrocatalyst for hydrogen evolution, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, vol. 16, p. 5917. https://doi.org/10.1039/C4CP00482E
- 12. Luo, P., Zhang, H., Liu, L., Zhang, Y., Deng, J., Xu, Ch., Hu, N., and Wang, Y., Targeted synthesis of unique nickel sulfides (NiS, NiS<sub>2</sub>) microarchitectures and the applications for the enhanced water splitting system, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, vol. 9, p. 2500.

https://doi.org/10.1021/acsami.6b13984

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 56 № 10 2020

- Shang, X., Yan, K.-L., Rao, Y., Dong, B., Chi, J.-Q., Liu, Y.-R., Li, X., Chai, Y.-M., and Liu, Ch.-G. In situ cathodic activation of V-incorporated Ni<sub>x</sub>S<sub>y</sub> nanowires for enhanced hydrogen evolution, *Nanoscale*, 2017, vol. 9, p. 12353, https://doi.org/10.1039/C7NR02867A
- 14. Bhat, K.S. and Nagaraja, H.S., Nickel selenide nanostructures as an electrocatalyst for hydrogen evolution reaction, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018, vol. 43, p. 19851.

https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.018

- Xiong, W., Guo, Q., Guo, Z., Li, H., Zhao, R., Chen, Q., Liu, Zh., and Wang, X. Atomic Layer Deposition of Nickel Carbide for Supercapacitors and Electrocatalytic Hydrogen Evolution, *J. Mater. Chem. A.*, 2018, vol. 6, p. 4297. https://doi.org/10.1039/C7TA10202J
- Bai, J., Sun, Q., Wang, Z., and Zhao, Ch., Electrodeposition of Cobalt-Nickel Hydroxide Composite as a High-Efficiency Catalyst for Hydrogen Evolution Reactions, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, p. H587,
- https://doi.org/10.1149/2.0761709jes
  17. Кузнецов, В.В., Гамбург, Ю.Д., Жуликов, В.В., Баталов, Р.С., Филатова, Е.А. Электрохимический
- талов, Р.С., Филатова, Е.А. Электрохимический синтез сплава никель–рений и его электрокаталитические свойства. *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2018. Т. XXVI. № 4. Р. 4.
- Duhin, A., Inberg, A., Eliaz, N., and Gileadi, E., Electroless plating of nickel-rheniun alloys, *Electrochimica Acta*, 2011, vol. 56, p. 9637. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.05.030
- 19. Moulder, J.F., Stickle, W.F., Sobol, P.E., and Bomben K.D. / Ed. J Chastain. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Eden Prairie MN, Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- Chernyshov, A.A., Veligzhanin A.A., and Zubavichus, Y.V., Structural Materials Science end-station at the Kurchatov Synchrotron Radiation Source: Recent instrumentation upgrades and experimental results, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, 2009, vol. 603, p. 95. https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.12.167
- Ravel, B. and Newville M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT, J. Synchrotron Rad., 2005, vol. 12, p. 537. https://doi.org/10.1107/S0909049505012719
- 22. Ankudinov, A.L., Ravel, B., Rehr, J.J., and Conradson, S.D., Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure, *Phys. Rev. B*, 1998, vol. 58, p. 7565. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.7565
- Кузнецов, В.В., Гамбург, Ю.Д., Жалнеров, М.В., Жуликов, В.В., Баталов, Р.С. Реакция выделения водорода на электролитических сплавах Со-Мо (W) и Ni-Re в щелочных средах. Электрохимия. 2016. Т. 52. С. 1011. https://doi.org/10.7858/S0424857016090061
- 24. Vargas-Uscategui, A., Mosquera, E., Chornik, B., and Cufaentes, L. Electrocatalysis of the hydrogen evolution reaction by rhenium oxides electrodeposited by pulse-current, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 178, p. 739, https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.08.065

 Garcia-Garcia, A., Ortega-Zarzosa, G., Rincon, M.E., and Orozco, G., The Hydrogen evolution reaction on rhenium metallic electrodes: a selected review and new experimental evidence, *Electrocatalysis*, 2015, vol. 6, p. 263.

https://doi.org/10.1007/s12678-014-0240-z

- Danilovich, N., Subbaraman, R., Strmcnik, D., Chang, K.-Ch., Paulikas, A.P., Stamenkovic, V.R., and 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, vol. 51, p. 12495. https://doi.org/10.1002/anie.201204842
- Subbaraman, R., Tripkovic, D., Chang, K.-Ch., Strmcnik, D., Paulikas, A.P., Hirunsit, P., Chan, M., Greeley, J., Stamenkovic, V., and 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, vol. 11, p. 550. https://doi.org/10.1038/nmat3313
- Gennero de Chialvo, M.R. and Chialvo, A.C., Hydrogen evolution reaction: analysis of the Volmer–Heyrovsky–Tafel mechanism with a generalized adsorption model, *J. Electroanal. Chem.*, 1994, vol. 372, p. 209. https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)03043-O
- 29. Бендерский, В.А., Овчинников, А.А. Механизм реакций электрохимического выделения водорода. Физическая химия. Современные проблемы. Гл. ред. Я.М. Колотыркин Т. 1. М.: Химия, 1980. С. 202.
- Sheng W., Gasteiger H.A., and Shao-Horn Y., Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Platinum: Acid and Alkaline Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, p. B1529. https://doi.org/10.1149/1.3483106
- Skúlason, E., Karlberg, G.S., Rossmeisl, J., Bligaard, T., Greeley, J., Jonsson, H., and Norskov, J.K., Density

functional theory calculations for the hydrogen evolution reaction in an electrochemical double layer on the Pt(111) electrode, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, vol. 9, p. 3241.

https://doi.org/10.1039/B700099E

- 32. Кузнецов, В.В., Гамбург, Ю.Д., Баталов, Р.С., Жуликов, В.В., Зайцев, В.А. Реакция выделения водорода на каталитически активном сплаве Ni–Re, полученном электроосаждением. Исследование методом электрохимического импеданса. Электрохимия. 2018. Т. 54. С. 686. https://doi.org/10.1134/S1023193518070054
- Diegle, R.B., Sorensen, N.R., and Nelson, G.C. Dissolution of Glassy Ni-P Alloys in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HCl Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 1986, vol. 133, p. 1769. https://doi.org/10.1149/1.2109016
- 34. Kuznetsov, V.V., Vinokurov, E.G., Telezhkina, A.V., and Filatova, E.A., Electrodeposition of corrosion-resistant Cr–P and Cr–P–W coatings from solutions based on compounds of trivalent chromium, *J. Solid State Electrochem.*, 2019, vol. 23, p. 2367. https://doi.org/10.1007/s10008-019-04347-w
- 35. Bard, A.J., Parsons, R., Jordan, J. *Standard Potentials* in Aqueous Solutions, N.Y., Marcel Dekker, 1985.
- Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1971. С. 268.
- Vajo, J.J., Aikens, D.A., Ashley L., and Poelty, D.E., Facile electroreduction of perrhenate in weakly acidic citrate and oxalate media, *Inorg. Chem.*, 1981, vol. 20, p. 3328. https://doi.org/10.1021/ic5022a037
- 38. Ahmad, Z., *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*, Amsterdam, Elsevier, 2006.