

Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 2. С. 76–87

Electrochemical Energetics, 2024, vol. 24, no. 2, pp. 76–87

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-2-76-87>, EDN: TIOUZZ

Научная статья

УДК 541.13

КОМПОЗИТНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ Ni-Mo И Ni-Mo-Co ДЛЯ ЩЕЛОЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА ВОДЫ

А. А. Гаврилюк[✉], В. Н. Кулешов, С. В. Курочкин, И. И. Ланская, Я. В. Исаев

*Национальный исследовательский университет «Московский энергетический институт»
Россия, 111024, г. Москва, ул. Красноказарменная, д. 14*

Гаврилюк Андрей Александрович, аспирант, andre.korvin@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1972-9198>

Кулешов Владимир Николаевич, доцент, кандидат технических наук, ghanaman@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9484-2385>

Курочкин Семен Васильевич, кандидат технических наук, kurochkinsv@mpei.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3617-6812>

Ланская Ирина Игоревна, доцент, кандидат технических наук, lanskayaii@mpei.ru

Исаев Ярослав Владимирович, студент, isaevyv@mpei.ru

Аннотация. В настоящее время большое количество работ по тематике щелочного электролиза воды проводится с целью снижения энергозатрат для реакции выделения водорода и реакции выделения кислорода. Данная работа посвящена способам формирования высокодисперсного композитного покрытия на поверхности пеноникеля и методикам формирования би- и трехкомпонентных каталитических сплавов на основе молибдена методом гальванического электроосаждения. В ходе изучения образцов был произведен морфологический и элементный анализ, а также получены показатели активности синтезированных высокоэффективных каталитических покрытий.

Ключевые слова: щелочной электролиз воды, электрокатализаторы, электроосаждение

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания № FSWF-2023-0014 (Соглашение № 075-03-2023-383 от 18 января 2023 г.) в сфере научной деятельности на 2023–2025 гг.

Для цитирования: Гаврилюк А. А., Кулешов В. Н., Курочкин С. В., Ланская И. И., Исаев Я. В. Композитные каталитические сплавы Ni-Mo и Ni-Mo-Co для щелочного электролиза воды // Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 2. С. 76–87. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-2-76-87>, EDN: TIOUZZ

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Ni-Mo and Ni-Mo-Co composite catalytic alloys for alkaline water electrolysis

A. A. Gavrilyuk[✉], V. N. Kuleshov, S. V. Kurochkin, I. I. Lanskaya, Ya. V. Isaev

*Moscow Power Engineering Institute
14 Krasnokazarmennaya St., Moscow 111024, Russia*

Andrew A. Gavrilyuk, andre.korvin@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1972-9198>

Vladimir N. Kuleshov, ghanaman@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9484-2385>

Semyon V. Kurochkin, kurochkinsv@mpei.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3617-6812>

Irina I. Lanskaya, lanskayaii@mpei.ru

Yaroslav V. Isaev, isaevyv@mpei.ru

Abstract. Currently, a large number of studies on alkaline water electrolysis are being carried out with the aim of reducing the specific energy costs for the hydrogen evolution reaction and the oxygen evolution

reaction. This work is devoted to the methods of synthesis of highly dispersed composite coating on the surface of nickel foam and the methods of the formation of bi- and ternary catalytic alloys based on molybdenum using electrochemical deposition. During the study of the samples morphological and element-by-element analyses were carried out and the activity indicators of the synthesized highly effective catalytic coatings were obtained.

Keywords: alkaline water electrolysis, electrocatalysts, electrodeposition

Acknowledgments. The work was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of State Assignment No. FSWF-2023-0014 (Agreement No. 075-03-2023-383 dated January 18, 2023) in the field of scientific activity for 2023–2025.

For citation: Gavrilyuk A. A., Kuleshov V. N., Kurochkin S. V., Lanskaya I. I., Isaev Ya. V. Ni-Mo and Ni-Mo-Co composite catalytic alloys for alkaline water electrolysis. *Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 2, pp. 76–87 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-2-76-87>, EDN: TIOUZL

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

ВВЕДЕНИЕ

В мире с каждым годом возрастает потребность в развитии водородной энергетики, обусловленная увеличением мировых производственных мощностей, а также стремлением к декарбонизации энергетического сектора. Электролизный водород применяется в отраслях промышленности, требующих использование газов высокой частоты >99.5%. На сегодняшний день существуют две основные технологии получения чистого водорода электрохимическим методом: щелочная (около 60% мирового рынка) и твердополимерная (более 30%). Эти технологии в последние годы конкурируют между собой на рынке и имеют свои преимущества и недостатки [1].

Щелочные электролизеры воды (ЩЭВ) в отличие от твердополимерных электролизеров воды (ТПЭВ) обладают более продолжительным ресурсом работы, а также требуют более низких капиталовложений, так как не имеют в своей конструкции дорогостоящих титановых электродов и катализаторов на основе металлов платиновой группы.

Одним из основных направлений интенсификации ЩЭВ является разработка высокоактивных электродов на основе никеля. Наибольший интерес представляют спеченные никелевые электроды, никелевые-поверхностно-скелетные катализаторы (Ni-ПСК) и никель Ренея, с нанесенными на них различными способами каталитическими покрытиями [2].

В работе [3] проведено исследование каталитического сплава Ni-Mo, полученного из аммиачно-цитратного электролита, на металлических пластинах в качестве электродов для щелочного электролиза воды. По результатам работы был сделан вывод о том, что механизм реакции выделения водорода (РВВ) Фольмера – Тафеля является приоритетным для данного сплава в 1М КОН. Авторы другой работы [4] получили никель-молибден-кобальтовый сплав на плетеном никелевом электроде методом электроосаждения из схожего состава электролита и доказали термическую стабильность и эффективность данного сплава по отношению к РВВ в щелочной среде. Известны работы по изучению каталитических свойств Ni-Mo сплавов в качестве бифункциональных катализаторов, однако все показатели активности измеряются вне рабочих плотностей тока промышленных щелочных электролизеров воды [5–7].

Целью данной работы является усовершенствование поверхности никелевой пены микропорошком никеля и получение поверхностного каталитического покрытия Ni-Mo-Co гальваническим методом.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве основы для электродов была использована никелевая пена (NiFoam) толщиной 1.5 мм с содержанием Ni > 99.8 %, пористостью 95–97%. При подготовке к электрохимическому осаждению ка-

талитических слоев образцы обезжиривали в ацетоне, после чего подвергали химическому травлению в соляной и азотной кислоте при интенсивном перемешивании в течение 5 минут. Синтез гальваническим методом проходил в два этапа, во время которых сначала развивалась структура электродов, после чего наносился катализатор Ni-Mo или Ni-Mo-Co. Все опыты проводились в ванне Уоттса, состоящей из двух, расположенных плоскопараллельно никелевых пластин площадью 15 см², подключенных к внешнему источнику постоянного тока в качестве анодов, погруженных в цилиндрическую гальваническую ванну объемом 150 мл. В собранную установку помещался электрод, подключенный в качестве катода, на расстоянии 2 см от анодов.

Электроосаждение коммерчески доступного никелевого микропорошка ПНК-ОТ2 (ООО «Особо чистые вещества», Россия) проходило в электролите следующего состава: NiCl₂ – 200 г/дм³, H₃BO₃ – 26.6 г/дм³, ПНК – 80 г/дм³ с pH 3.3. Плотность тока на электродах поддерживалась на уровне 50 мА/см² в течение 500 минут и 500 мА/см² в течение последующих 10 минут. На протяжении всего процесса осаждения порошка электролит перемешивался барботированием для препятствия оседанию порошка на дно ванны. После процесса электроосаждения электрод выдерживали в электролите в течение 5 минут, затем трижды промывали в дистиллированной воде.

Вторым этапом проводили нанесение каталитического слоя на электроосажденный никелевый порошок. Процесс нанесения осуществлялся в гальванической ванне по описанной выше методике. Известно, что самостоятельно молибден гальванически не осаждается из водных электролитов, но может быть соосажден из гальванических ванн на основе солей металлов группы железа, поэтому было принято решение его совместного осаждения с никелем [8]. Были использованы четыре различных электролита (Э1–Э4), составы которых представлены в табл. 1.

Таблица 1 / Table 1

Составы электролитов, используемые для электроосаждения каталитических сплавов

Electrolyte compositions used for electrodeposition of catalytic alloys

Реактив	Концентрация, г/дм ³			
	Э1	Э2	Э3	Э4
NiSO ₄	139	139	139	139
NiCl ₂	20	20	–	–
Na ₂ MoO ₄	5.8	5.8	5.8	5.8
H ₃ BO ₃	–	–	33.3	33.3
KNaC ₄ H ₄ O ₆	–	33.3	–	–
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	33.3	–	–	–
CoSO ₄	–	–	–	133.3

В первых двух случаях (Э1 и Э2) электролит подщелачивали с помощью NH₃ до pH 10–10.5. При электроосаждении молибдена Э3 электролит подкисляли соляной кислотой HCl до pH 3.3–3.5. Плотность тока во всех трех случаях поддерживали на уровне 25 мА/см² в течение 60 минут при температуре 25°C. Совместное одностадийное осаждение сплава никель-молибден-кобальт проводили в электролите Э4 с рабочей плотностью тока 50 мА/см² и pH 2.8 в течение 60 мин.

Микрофотографии и состав образцов определяли с помощью энергодисперсионного рентгеновского спектрометра HitachiTM4000 Plus (Япония) и Quantax 75 Bruker (Германия) соответственно. Электрохимические показатели активности полученных электродов исследовали в трехэлектродной ячейке с платиновой пластиной площадью 0.5 см² и толщиной 0.5 мм в качестве вспомогательного электрода и ртутно-оксидным электродом в качестве электрода сравнения. Все измерения проводили при температуре 25°C в 6М растворе КОН с помощью потенциостата-гальваностата Р-40Х (Россия). При исследовании циклических вольтамперометрических кривых максимум и минимум потенциала подстраивали индивидуально в зависимости от активности электрода и варьировали в диапазоне 700–1100

и $-1400 \dots -1250$ мВ соответственно. Скорость развертки 100 мВ/с. Во время получения гальванодинамических кривых плотность тока варьировали в диапазоне от 0 до 1000 мА/см² со скоростью развертки 25 мА/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе экспериментов по дополнительному развитию поверхности электродов путем гальванического электроосаждения микропорошка, были получены образцы никелевых электродов с высокодисперс-

ной структурой (далее NiFoam + ПНК), продемонстрированные на рис. 1.

Стоит отметить, что эффективность электроосаждения никелевого порошка коррелирует с рН электролита так же, как и осаждение чистого никеля из растворов солей. Ввиду того, что оптимальным рН для гальванического осаждения Ni из водных электролитов является показатель в пределах $3.5-4.5$, во время процесса нанесения микропорошка велось подкисление с помощью HCl, так как водородный показатель электролита постепенно сдвигается в сторону нейтральных показателей.

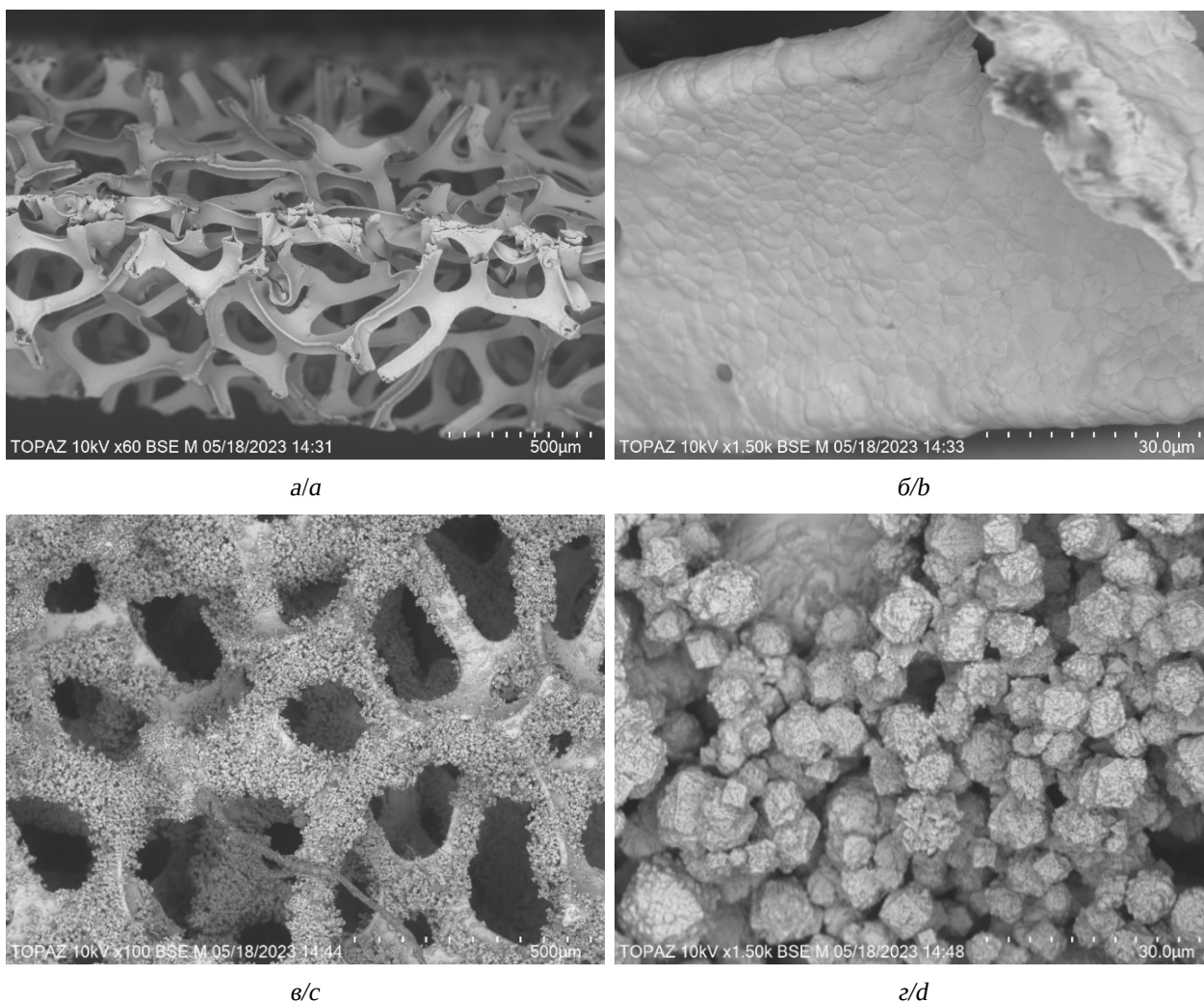


Рис. 1. Микрофотографии электродов из пеноникеля (а, б) и электродов из пеноникеля с нанесенным никелевым микропорошком ПНК электрохимическим методом (в, г)

Fig. 1. Microphotographs of nickel foam electrodes (a, b) and nickel foam electrodes coated with nickel PNC micropowder by the electrochemical method (c, d)

Микрофотографии демонстрируют высокоразвитую структуру электроосажденного никелевого порошка, равномерно распределенного по всей поверхности образца, в том числе и в глубине электрода (рис. 1, в). Агломерированные частицы порошка, которые имеют на своей поверхности дополнительный слой никеля, полученные при таком типе нанесения, имеют радиус ~5–7 мкм.

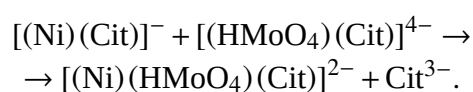
В ходе дальнейшей работы были синтезированы образцы, полученные путем электроосаждения сплава Ni-Mo из электролитов Э1, Э2 и Э3. Образцы, полученные из электролитов Э1 и Э2, продемонстрировали схожую морфологию поверхности, где можно наблюдать образование шероховатого микрослоя сплава Ni-Mo. Анализ состава и микрофотографии данных образцов представлены на рис. 2.

В ходе энергодисперсионного спектрометрического анализа поверхности полученных электродов было выявлено наличие молибдена (пик 2.2–2.3 КэВ), количественный анализ образцов показал, что его содержание в покрытии составляет 2.5 мас.% для электролита Э1 и 2.3 мас.% для электролита Э2. Таким образом была выявлена возможность эффективного электроосаждения сплава Ni-Mo не только из цитратного электролита, но и раствора с сегнетовой солью, выступающей в роли комплексообразователя.

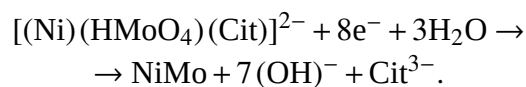
Электрод, полученный при осаждении из электролита Э3, имеет наибольшее массовое содержание Mo в составе поверхностного слоя (~9.87% от мас.). Наличие характерной потрескавшейся структуры объясняется отсутствием соответствующих агентов в электролите, традиционно используемых в цитратных электролитах для смачивания, например $C_7H_5NO_3S$. В данной работе это было сделано умышленно для увеличения количества потенциальных активных центров на поверхности электрода за счет межслойного пространства.

Морфологические особенности структур сплавов в первую очередь можно свя-

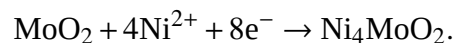
зать с разными механизмами разряда ионов на поверхности электрода. В электролитах в присутствии аммиака и комплексообразователей активным ионом выступает MoO_4^{2-} , образующий сложные комплексы с полиоксометаллами, в то время как в кислых средах процесс электроосаждения происходит, в свою очередь, за счет ионов $Mo_7O_{24}^{6-}$. В цитратном электролите образуются именно комплексы $[(HMoO_4)(Cit)]^{4-}$, которые реагируют с соответствующими комплексами никеля $[(Ni)(Cit)]^-$ по следующей реакции [9]:



Далее на поверхности катода происходит восстановление комплекса-прекурсора с образованием сплава Ni-Mo:



В то же время возможен и альтернативный механизм с образованием Ni_4MoO_2 :



Поляризационные кривые в полулогарифмических координатах для процессов выделения водорода и кислорода продемонстрированы на рис. 3.

При рассмотрении поляризационных кривых удобно будет выделить на всем диапазоне рабочих плотностей тока три характерные точки, а именно 250, 550, 1000 mA/cm^2 (2.39, 2.74, 3.0 в логарифмической шкале), которые отвечают значениям низкоэффективных электролизеров, либо работе установки не на полную мощность; рабочей плотности тока современных ЦЭВ; рабочей плотности тока разрабатываемых электролизеров воды соответственно.

Из рис. 3 видно, что поляризационные кривые в катодной области при низких плотностях тока демонстрируют схожие значения для всех трех электродов, однако уже при средних значениях наименьшим значением перенапряжения выделяется образец,

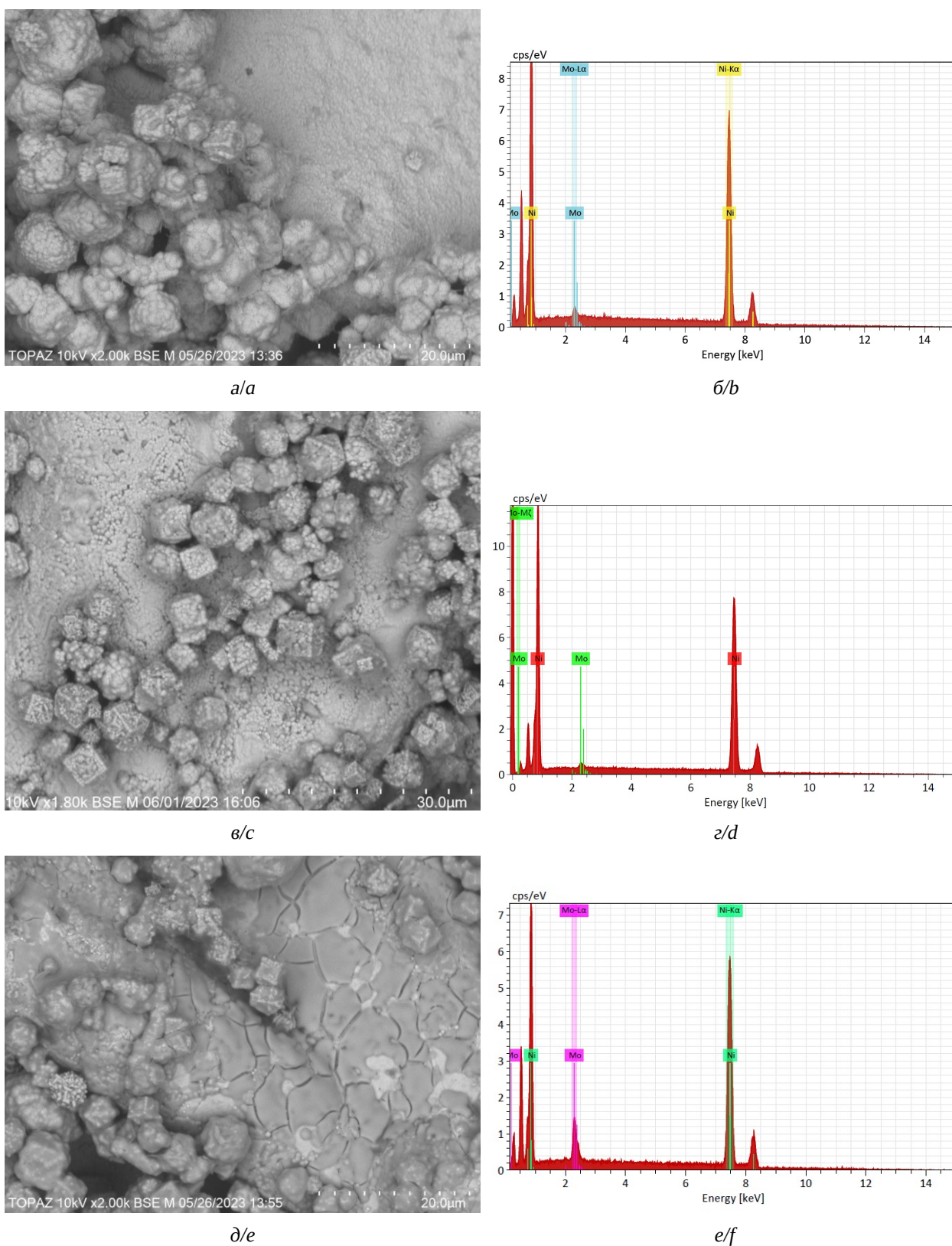


Рис. 2. Микрофотографии и энергодисперсионные рентгеновские спектры электродов с нанесенным никелевым микропорошком ПНК и бикомпонентным каталитическим сплавом Ni-Mo, полученные из электролитов Э1 (а, б); Э2 (в, г); Э3 (д, е) (цвет онлайн)

Fig. 2. Microphotographs and energy dispersive X-ray spectrum of electrodes coated with nickel micropowder PNC and bicomponent Ni-Mo catalytic alloy, obtained from the electrolyte E1 (a, b); E2 (c, d), E3 (e, f) (color online)

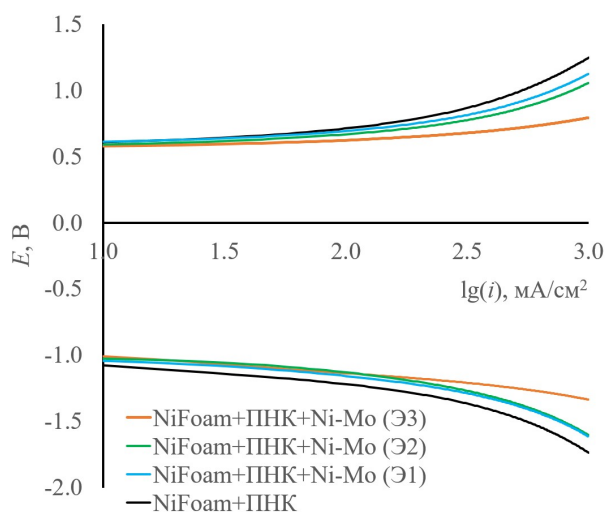


Рис. 3. Поляризационные кривые процессов выделения кислорода и водорода на электродах с различными каталитическими покрытиями Ni-Mo, полученными из электролитов Э1, Э2, Э3. Электролит – 6М KOH, $t = 25^{\circ}\text{C}$ (цвет онлайн)

Fig. 3. Polarization curves of the processes of oxygen and hydrogen evolution on electrodes with various Ni-Mo catalytic coatings obtained from electrolytes E1, E2, E3. Electrolyte – 6M KOH, $t = 25^{\circ}\text{C}$ (color online)

полученный из электролита Э3 (табл. 2), в то время как электроды Э1 и Э2 обладают сравнительно близкими значениями. В анодной области образец Э3 также имеет наименьшее перенапряжение среди исследуемых образцов, а значения перенапряжения для электродов Э1 и Э2 достаточно сильно отличаются друг от друга, вплоть до 69 мВ (табл. 3).

Циклические вольтамперограммы для исследуемых электродов представлены на рис. 4. Из полученных данных следует, что вид полученных кривых имеет схожий вид с кривой, полученной на никелевом электроде, что говорит о превалирующем эффекте никеля на электрохимические процессы на поверхности электродов, модифицированных молибденом. Во II четверти на никелевых электродах обычно наблюдаются два пика, отвечающих за десорбцию водорода и образование первичного α -оксида, однако циклограммы, полученные *in situ*, демонстрируют только один пик в районе минус 600 мВ, отвечающий за диффузионную десорбцию водорода, что может быть

Таблица 2 / Table 2

Значения перенапряжения процесса выделения водорода на электродах, полученными из электролитов Э1, Э2, Э3 относительно NiFoam + ПНК

Overvoltage values of the hydrogen evolution process on the electrodes obtained from the electrolytes E1, E2 and E3 relative to NiFoam + PNC

Плотность тока, mA/cm^2	Значения перенапряжения, мВ		
	Э1	Э2	Э3
250	72	92,7	131,7
550	96.6	110.5	240.3
1000	121.3	133.8	401.7

Таблица 3 / Table 3

Значения перенапряжения процесса выделения кислорода на электродах, полученными из электролитов Э1, Э2, Э3 относительно NiFoam + ПНК

Overvoltage values of the oxygen evolution process on the electrodes obtained from the electrolytes E1, E2 and E3 relative to NiFoam + PNC

Плотность тока, mA/cm^2	Значения перенапряжения, мВ		
	Э1	Э2	Э3
250	42	76,1	156,1
550	83.4	133.8	287.3
1000	121.7	190.8	452.5

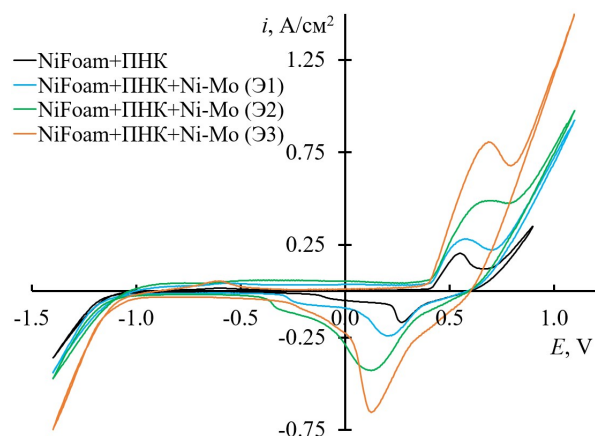


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы образцов электродов с каталитическим сплавом Ni-Mo; $t = 23^{\circ}\text{C}$. Электролит – 6М KOH (цвет онлайн)

Fig. 4. Cyclic voltammograms of the samples of the electrodes with Ni-Mo catalytic alloy; $t = 23^{\circ}\text{C}$. Electrolyte – 6M KOH (color online)

связано с быстрой скоростью выделения водорода и смещением пика образования оксида в сторону более низких потенциалов [10].

Наибольшую емкость образования на этом участке демонстрирует образец, полученный из электролита Э3. Увеличение содержания молибдена в сплаве коррелирует со сдвигом анодного пика образования β -оксида в сторону более положительных потенциалов, вплоть до 695 мВ для 10% сод. Мо, а катодного пика восстановления оксидов – в сторону более отрицательных значений – вплоть до 130 мВ для Э3. Параллельно протекающие окислительно-восстановительные реакции Mo^{4+} и Mo^{6+} , интенсифицирующиеся с ростом содержания молибдена, могут быть причиной роста пиков I и IV четверти с ростом содержания молибдена в сплаве.

Учитывая характер роста пиков образования оксидных пленок I и II четверти, а также участков их восстановления в III и IV четвертях, можно предположить высокую обратимость протекания окислительно-восстановительных процессов на поверхности синтезированного каталитического покрытия [11].

Состав полученных электродов Ni-Mo-Co (рис. 5) демонстрирует массовое содержание никеля 28.91 мас.%, молибдена 51.78 мас.% и кобальта 10.19 мас.%. Стоит отметить резко возросшую эффективность нанесения молибдена в данном трехкомпонентном сплаве, которая скорее всего связана со сдвигом потенциала осаждения, необходимого для протекания процесса электролиза, при котором совместно осаждается сплав Ni-Mo-Co. Для дополнительной качественной оценки полученного сплава проведено элементарное картирование на предмет распределения никеля, молибдена и кобальта на поверхности образца (рис. 5).

На рис. 6 представлена поляризационная кривая электрода с каталитическим покрытием Ni-Mo-Co, полученная из электролита Э4, а также для качественного сравнения приведены поляризационные кривые электродов с микропорошком NiFoam + ПНК и с каталитическим покрытием на основе Ni-Mo (Э3), которая демонстрирует наилучшую каталитическую активность по отношению к реакции выделения водорода при средних и высоких плотностях то-

ка. При крайне низких плотностях тока значения перенапряжения выделения водорода на образце с покрытием Ni-Mo-Co выше на 25–35 мВ по сравнению с NiFoam + ПНК + Мо, однако они лежат вне зоны рабочих плотностей тока электролизеров. Для сравнительной оценки полученных результатов на рис. 6 также приведена поляризационная кривая для электрода с каталитическим сплавом NiFoam + ПНК + Ni-Co с массовым содержанием кобальта 15.79 мас.%, полученным гальваническим методом. Видно, что для образца, полученного из электролита Э4, наблюдается снижение перенапряжения от 30 мВ при низких и до 59 мВ при высоких плотностях тока. Таким образом, можно заметить наилучшую активность по отношению к реакции выделения кислорода у образца с Ni-Mo-Co покрытием по сравнению с бикомпонентными катализаторами, что может говорить о синергетическом эффекте данного сплава.

На рис. 7 приведены для сравнения циклические вольтамперограммы для электрода, полученного из электролита Э4, электрода NiFoam + ПНК + Ni-Co, имеющего в поверхностном сплаве помимо Ni кобальт, и электрода, полученного из раствора Э4, содержащего Мо. У образца Ni-Mo (Э3) и Ni-Co пик II четверти и плато, следующее за ним, имеют одинаковое поведение и схожие значения, однако в I четверти рост образования многослойного фазового оксида начинается «раньше», т. е. при меньших значениях потенциала. В то время как в IV четверти у электрода с молибденом наблюдается только один пик, а у электрода с кобальтом Ni-Co имеются два пика, отвечающие за восстановление образованных оксидов, после которых следует более плавный переход на плато, ведущее к участку, отвечающему за адсорбцию водорода.

У трехкомпонентного сплава Ni-Mo-Co (Э4), в свою очередь, при –595 мВ можно заметить наибольший пик в II четверти. Учитывая, что этот пик относят к двум процессам – десорбции водорода и образованию

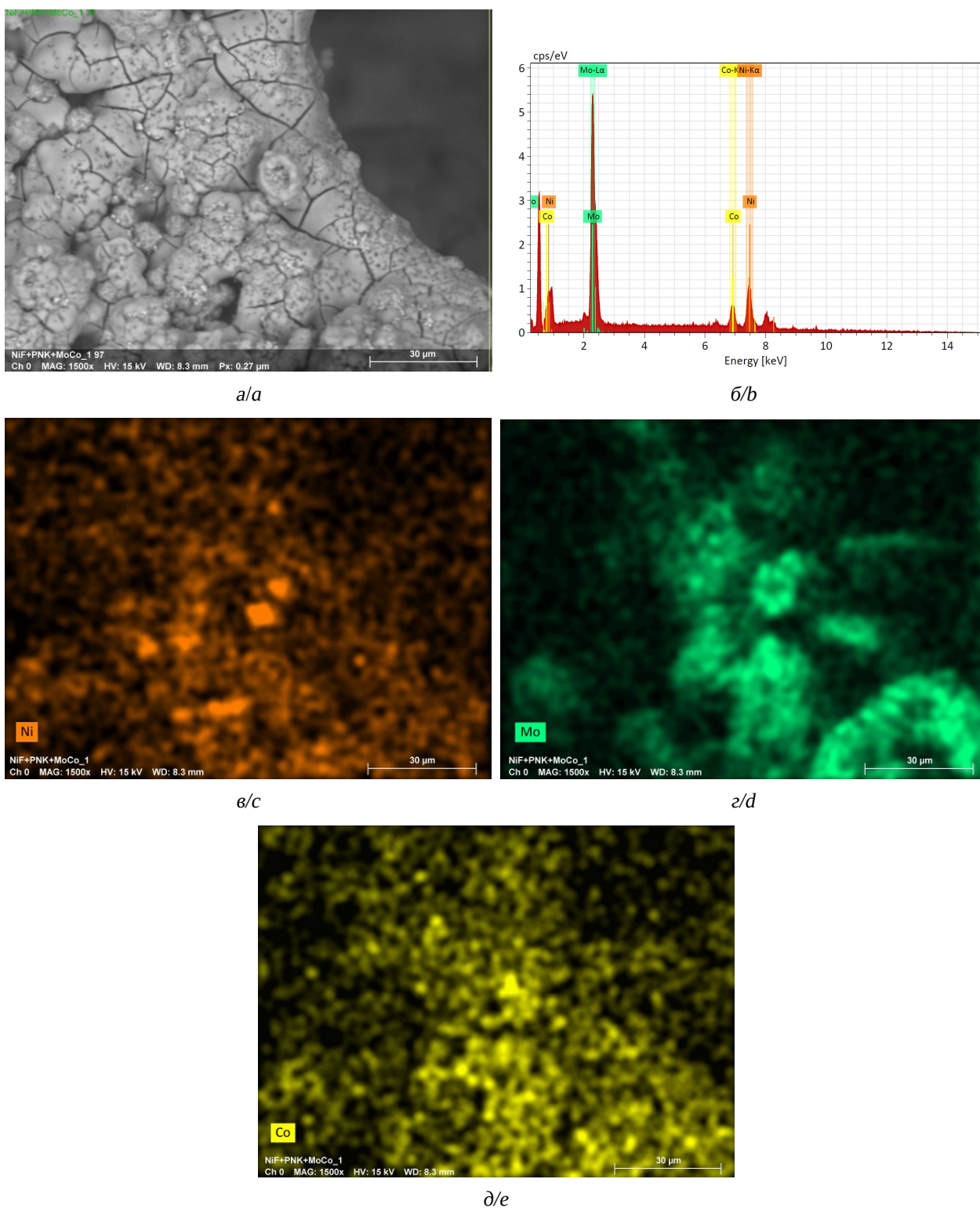


Рис. 5. Пеноникелевый электрод с ПНК и Ni-Mo-Co каталитическим сплавом: микрофотография поверхности (а), энергодисперсионный рентгеновский спектр (б), элементарное картирование поверхности электрода по Ni (в), Mo (г), Co (д) (цвет онлайн)

Fig. 5. Nickel foam electrode with PNC and Ni-Mo-Co catalytic alloy: microphotograph of the surface (a), energy-dispersive X-ray spectrum (b), elementary mapping of the electrode surface by Ni (c), Mo (d) and Co (e) (color online)

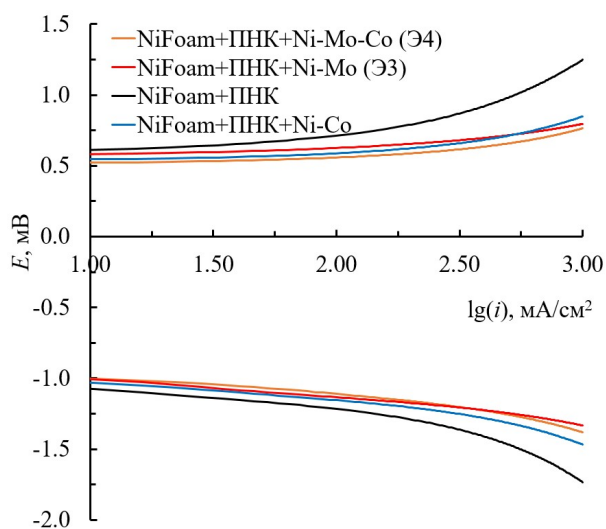


Рис. 6. Поляризационные кривые электродов с каталитическими сплавами Ni-Mo-Co, Ni-Co и Ni-Mo; 25°C; электролит – 6M KOH (цвет онлайн)

Fig. 6. Polarization curves of the electrodes with Ni-Mo-Co, Ni-Co, and Ni-Mo catalytic alloys; 25°C. electrolyte – 6M KOH (color online)

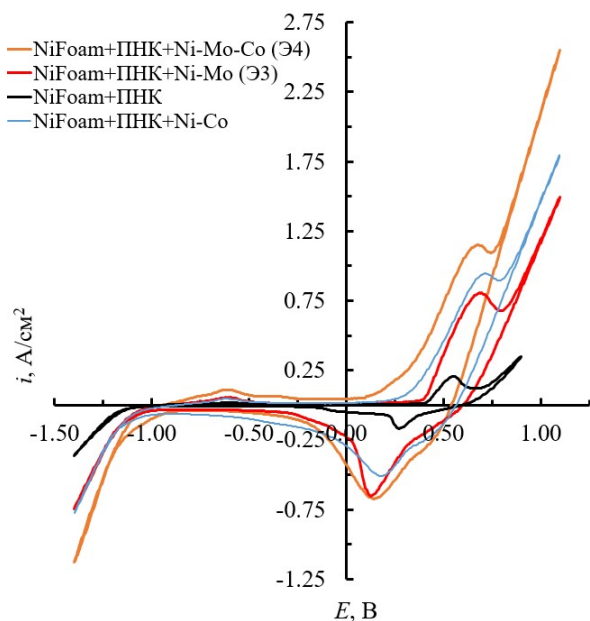


Рис. 7. Циклические вольтамперограммы образцов электродов с каталитическими сплавами; $t = 25^\circ\text{C}$, электролит – 6M KOH (цвет онлайн)

Fig. 7. Cyclic voltammograms of the samples of the electrodes with catalytic alloys; $t = 25^\circ\text{C}$, electrolyte – 6M KOH (color online)

α -оксидов, а также что данный электрод показал большее значение снижения перенапряжения относительно электрода, полученного из электрода Э3 с молибденом, можно

предположить, что наибольшая интегральная площадь под кривой электрода у NiF + Mo + Co в данном диапазоне демонстрирует именно активность реакции выделения кислорода. В то же время у данного электрода наблюдается наибольший сдвиг в сторону отрицательных потенциалов при образовании β -оксида. У электрода Э3 со сплавом Ni-Mo наблюдается только один пик, а у Э4 присутствуют два пика в IV четверти, отвечающие за восстановление образованных оксидов при 0.125 В и 0.429 В, что также коррелирует с высокой активностью по отношению к реакции выделения кислорода для данного образца. Явного пика, отвечающего за адсорбцию водорода, на участке от -0.846 В до -1.17 В в III четверти у образцов не наблюдается, в то же время у электродов, выходящих на этот участок через плато при меньших значениях плотности тока, наблюдается наибольшая активность. Это может быть связано с остаточной оксидной пленкой на поверхности электрода, на восстановление которой требуется большее количество тока, в связи с чем, при соответствующих потенциалах, процесс адсорбции водорода затрудняется из-за недостаточного количества вакантных мест сорбции на поверхности катализаторов [12].

Резюмируя полученные показатели активности электродов, стоит отметить хорошую каталитическую активность в анодной области образца, полученного из электролита Э4. В катодной области при плотностях тока больше 250 mA/cm^2 электрод начинает уступать в эффективности образцу Э3, вплоть до 48.8 mV при 1000 mA/cm^2 .

ВЫВОДЫ

В настоящей работе было проведено исследование способов формирования каталитических слоев Ni-Mo из кислого и аммиачно-цитратных электролитов. Наибольшее содержание, коррелирующее с наибольшей каталитической активностью по отношению к реакции выделения водорода, было получено у образца Э3 со снижением перена-

пряжения на 287.3 мВ при рабочей плотности тока 550 мА/см², соотносящейся с рабочими плотностями тока современных щелочных электролизеров воды. Было получено снижение перенапряжения реакции выделения кислорода у электрода с Ni-Mo-Co (Э4) покрытием относительно электрода без

каталитического покрытия на 451 мВ при 1000 мА/см² и 187 мВ при 550 мА/см². Также косвенно доказан синергетический эффект молибдена и кобальта в сплаве образца Э4 при сравнении с бикомпонентными каталитическими сплавами никель-молибден и никель-кобальт.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pengcheng Zhao, Jingang Wang, Wei He, Liming Sun, Yun Li. Alkaline zero gap bipolar water electrolyzer for hydrogen production with independent fluid path // *Energy Reports*. 2022. Vol. 9, № 10. P. 352–360. <https://doi.org/10.1016/j.egyр.2023.05.135>
2. Коровин Н. В., Козлова Н. И., Савельева О. Н., Лапшина Т. В. Московский ордена Ленина энергетический институт. Авторское свидетельство № 715646 СССР, МПК С25В 11/03. Способ изготовления пористого электрода для электрохимических процессов: № 2558425 ; Заявл. 23.12.77 ; Опубл. 15.02.80 ; Бюль. № 6. 2 с.
3. Sandhya Shetty, M. Mohamed Jaffer Sadiq, D. Krishna Bhat, A. Chitharanjan Hegde. Electrodeposition and characterization of Ni-Mo alloy as an electrocatalyst for alkaline water electrolysis // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2017. Vol. 796. P. 57–65. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.05.002>
4. Chonglun Fan, D. L. Piron, P. Paradis. Hydrogen evolution on electrodeposited nickel-cobalt-molybdenum in alkaline water electrolysis // *Electrochimica Acta*. 1994. Vol. 39, № 18. P. 2715–2722. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)00263-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)00263-0)
5. Gao M. Y., Yang C., Zhang Q. B., Zeng J. R., Li X. T., Hua Y. X., Xu C. Y., Dong P. Facile electrochemical preparation of self-supported porous Ni-Mo alloy microsphere films as efficient bifunctional electrocatalyst for water splitting // *Journal of Materials Chemistry A*. 2017. Iss. 17. P. 5797–5805. <https://doi.org/10.1039/C6TA10812A>
6. Huan Liu, Daozhang Liu, Xu Cheng, Zhangsheng Hua, Shiwei He. One-step electrodeposition of Ni-Mo electrode with column-pyramid hierarchical structure for highly-efficient hydrogen evolution // *Materials & Design*. 2022. Vol. 224. Article number 111427. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111427>
7. Qing Han, Shuang Cui, Nianwen Pu, Jianshe Chen, Kuiren Liu, Xujun Wei. A study on pulse plating amorphous Ni-Mo alloy coating used as HER cathode in alkaline medium // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010. Vol. 35, iss. 11. P. 5194–5201. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.03.093>
8. Beltowska-Legman E., Indyka P. Kinetics of Ni-Mo electrodeposition from Ni-rich citrate baths // *Thin Solid Films*. 2012. Vol. 520, iss. 6. P. 2046–2051. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.10.024>
9. Allam M., Benaicha M., Dakhouche A. Electrodeposition and characterization of NiMoW alloy as electrode material for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 43, iss. 6. P. 3394–3405. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.012>
10. Jaksic M., Brun J., Johansen B., Tunold R. Some specific potentiodynamic features of nickel electrodes in alkaline aqueous media // *International Journal of Hydrogen Energy*. 1995. Vol. 20, № 4. P. 265–273. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(94\)E0019-U](https://doi.org/10.1016/0360-3199(94)E0019-U)
11. Mriappan V., Krishnamoorthy K., Pazhamalai P., Sahoo S., Kim S. Electrodeposited molybdenum selenide sheets on nickel foam as a binder-free electrode for supercapacitor application // *Electrochimica Acta*. 2018. Vol. 265. P. 514–522. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.01.075>
12. Кулешов В. Н., Курочкин С. В., Кулешов Н. В., Гаврилюк А. А., Пушкарева И. В., Климова М. А., Григорьева О. Ю. Щелочной электролиз воды с анионообменными мембранами и катализаторами на основе никеля // *Электрохимия*. 2023. Т. 59, № 11. С. 735–750. <https://doi.org/10.31857/S0424857023110105>

REFERENCES

1. Pengcheng Zhao, Jingang Wang, Wei He, Liming Sun, Yun Li. Alkaline zero gap bipolar water electrolyzer for hydrogen production with independent fluid path. *Energy Reports*, 2022, vol. 9, no. 10, pp. 352–360. <https://doi.org/10.1016/j.egyр.2023.05.135>
2. Korovin N. V., Kozlova N. I., Savel'eva O. N., Lapshina T. V. Moscow Order of Lenin Energy Institute. *Method for manufacturing a porous electrode for electrochemical processes*. Certificate of authorship no. 715646 SU, 1980 (in Russian).

3. Sandhya Shetty, M. Mohamed Jaffer Sadiq, D. Krishna Bhat, A. Chitharanjan Hegde. Electrodeposition and characterization of Ni-Mo alloy as an electrocatalyst for alkaline water electrolysis. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, vol. 796, pp. 57–65. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.05.002>
4. Chonglun Fan, D. L. Piron, P. Paradis. Hydrogen evolution on electrodeposited nickel-cobalt-molybdenum in alkaline water electrolysis. *Electrochimica Acta*, 1994, vol. 39, no. 18, pp. 2715–2722 [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)00263-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)00263-0)
5. Gao M. Y., Yang C., Zhang Q. B., Zeng J. R., Li X. T., Hua Y. X., Xu C. Y., Dong P. Facile electrochemical preparation of self-supported porous Ni-Mo alloy microsphere films as efficient bifunctional electrocatalyst for water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, iss. 17, pp. 5797–5805. <https://doi.org/10.1039/C6TA10812A>
6. Huan Liu, Daozhang Liu, Xu Cheng, Zhangsheng Hua, Shiwei He. One-step electrodeposition of Ni-Mo electrode with column-pyramid hierarchical structure for highly-efficient hydrogen evolution. *Materials & Design*, 2022, vol. 224, article no. 111427. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111427>
7. Qing Han, Shuang Cui, Nianwen Pu, Jianshe Chen, Kuiren Liu, Xujun Wei. A study on pulse plating amorphous Ni-Mo alloy coating used as HER cathode in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, vol. 35, iss. 11, pp. 5194–5201. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.03.093>
8. Beltowska-Legman E., Indyka P. Kinetics of Ni-Mo electrodeposition from Ni-rich citrate baths. *Thin Solid Films*, 2012, vol. 520, iss. 6, pp. 2046–2051. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.10.024>
9. Allam M., Benaicha M., Dakhouch A. Electrodeposition and characterization of NiMoW alloy as electrode material for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, vol. 43, iss. 6, pp. 3394–3405. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.012>
10. Jaksic M., Brun J., Johansen B., Tunold R. Some specific potentiodynamic features of nickel electrodes in alkaline aqueous media. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1995, vol. 20, no. 4, pp. 265–273. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(94\)E0019-U](https://doi.org/10.1016/0360-3199(94)E0019-U)
11. Mriappan V., Krishnamoorthy K., Pazhamalai P., Sahoo S., Kim S. Electrodeposited molybdenum selenide sheets on nickel foam as a binder-free electrode for supercapacitor application. *Electrochimica Acta*, 2018, vol. 265, pp. 514–522. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.01.075>
12. Kuleshov V. N., Kurochkin S. V., Kuleshov N. V., Gavriluk A. A., Pushkareva I. V., Klimova M. A., Grigor'eva O. Yu. Alkaline Water Electrolysis with Anion-Exchange Membranes and Nickel-Based Catalysts. *Electrochemistry*, 2023, vol. 59, no. 11, pp. 915. <https://doi.org/10.31857/S0424857023110105>

Поступила в редакцию 22.01.2024; одобрена после рецензирования 15.04.2024; принята к публикации 03.06.2024
The article was submitted 22.01.2024; approved after reviewing 15.04.2024; accepted for publication 03.06.2024