

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 544.653.2/.3+546.74+546.56-121

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-1-36-44>

Поступила в редакцию 21.12.2021

Received 21.12.2021

О. Н. Врублевская¹, А. Б. Щербакова², А. А. Кудак¹, М. Г. Галуза¹,
Г. Севжидсурен³, Б. Болормаа³

¹Научно-исследовательский институт физико-химических проблем
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

²Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

³Институт физики и технологии Монгольской академии наук, Улан-Батор, Монголия

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПОРОШКОВЫХ СПЛАВОВ НИКЕЛЬ–МЕДЬ В ПРОЦЕССАХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В РАСТВОРЕ ЩЕЛОЧИ И ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ ЭТАНОЛА

Аннотация. Методом совместного химического восстановления Ni(II) и Cu(II) гидратом гидразина синтезированы сплавы Ni₉₃Cu и Ni₈₂Cu (ат.%), состоящие из кристаллических фаз никеля, твердого раствора меди в никеле. Определение емкостным методом электрохимически активной площади поверхности рабочих графитовых электродов с «каталитическими чернилами», содержащими порошки Ni₉₃Cu и Ni₈₂Cu, показало, что она на 4 и 20 % больше, чем для порошка никеля. Установлено, что порошковые сплавы Ni₉₃Cu и Ni₈₂Cu применимы в качестве катализаторов электрохимического процесса выделения водорода в растворах щелочей и щелочном растворе этанола. Определено, что каталитическая активность порошкового сплава Ni₈₂Cu в процессе выделения водорода в щелочном растворе этанола выше, чем для порошков никеля и Ni₉₃Cu. Каталитическая способность порошкового сплава Ni₈₂Cu при циклировании в течение 25 циклов практически не меняется в отличие от Ni и Ni₉₃Cu.

Ключевые слова: сплав никель–медь, электрокатализ, выделение водорода, щелочной раствор, этанол

Для цитирования. Каталитическая активность порошковых сплавов никель–медь в процессах электрохимического выделения водорода в растворе щелочи и щелочном растворе этанола / О. Н. Врублевская [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2022. – Т. 58, № 1. – С. 36–44 <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-1-36-44>

O. N. Vrublevskaya¹, A. B. Shcherbakova², A. A. Kudaka¹, M. G. Galuza¹, G. Sevjidsuren³, B. Bolormaa³

¹Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus

²Belarusian State University, Minsk, Belarus

³Institute of Physics and Technology of the Mongolian Academy of Sciences, Ulaanbaatar, Mongolia

CATALYTIC ACTIVITY OF NICKEL–COPPER POWDER ALLOYS IN THE PROCESSES OF ELECTROCHEMICAL HYDROGEN EVOLUTION IN ALKALINE SOLUTION AND ETHANOL ALKALINE SOLUTION

Abstract. Ni₉₃Cu and Ni₈₂Cu (at%) alloys were synthesized by the method of combined chemical reduction of Ni(II) and Cu(II) with hydrazine hydrate. These alloys consist of crystalline phases of nickel, solid solution of copper in nickel. Determination by the “capacitive method” of the electrochemically active surface area of working graphite electrodes with “catalytic inks” containing Ni₉₃Cu and Ni₈₂Cu powders showed that it is 4 and 20 % larger than for nickel powder, respectively. It was found that powder alloys Ni₉₃Cu and Ni₈₂Cu are applicable as catalysts for the electrochemical process of hydrogen evolution in alkaline solutions and alkaline ethanol solution. It was determined that the catalytic activity of Ni₈₂Cu powder alloy in the process of hydrogen evolution in the alkaline ethanol solution is higher than for nickel and Ni₉₃Cu powders. The catalytic ability of the Ni₈₂Cu powder alloy during cycling for 25 cycles practically does not change, in contrast to Ni and Ni₉₃Cu.

Keywords: nickel–copper alloy, electrocatalysis, hydrogen evolution, alkaline solution, ethanol

For citation. Vrublevskaya O. N., Shcherbakova A. B., Kudaka A. A., Galuza M. G., Sevjidsuren G., Bolormaa B. Catalytic activity of nickel–copper powder alloys in the processes of electrochemical hydrogen evolution in alkaline solution and ethanol alkaline solution. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2022, vol. 58, no. 1, pp. 36–44 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-1-36-44>

Введение. В последнее десятилетие публикуется большое количество статей, посвященных разработке составов и способов получения эффективных и дешевых катализаторов для низкотемпературных топливных элементов и исследованию их электрокаталитических свойств. Основные требования к таким катализаторам – высокая пролонгированная каталитическая активность

и коррозионная устойчивость в условиях эксплуатации. Этим критериям полностью удовлетворяют платина и палладий, а также сплавы на их основе [1, 2]. Однако высокая стоимость благородных металлов вынуждает искать более дешевые катализаторы, не уступающие им по каталитической активности и коррозионной устойчивости. Среди металлов, применимых в качестве катализаторов различных процессов, включая электрохимическое выделение водорода из растворов щелочей, хорошо зарекомендовал себя никель [3–7]. Каталитическая способность никеля зависит от его структурной организации и в ряду «монокристаллический никель–поликристаллический никель–нанопроволоки–нанопластины–дендриты» возрастает, что объясняют ростом площади активной поверхности, изменением механизмов стадии адсорбции водорода, разной эффективностью образования гидридов никеля. Высокая каталитическая активность характерна также для сплавов никеля с металлами и неметаллами. Например, в процессах электролиза в растворах щелочей при использовании в качестве электродов сплавов никеля с молибденом, марганцем, вольфрамом, хромом перенапряжение выделения водорода значительно меньше, а каталитическая активность в 1,5–8,0 раза больше в сравнении с никелевыми электродами [3, 8]. Срок эксплуатации сплавов никеля с оловом и медью (с содержанием Ni от 16–59 мас.%) в качестве катализаторов электрохимического выделения водорода из растворов щелочей выше, чем никеля [9, 10].

Вероятно, использование никельсодержащих катализаторов может иметь перспективы в процессах электрохимического получения водорода при электролизе щелочных растворов спиртов. Известно, что в таких растворах восстановление водорода(I) протекает с меньшими перенапряжением и затратами электрической энергии, чем в случае электролиза раствора щелочи [11, 12]. Сведений о применении катализаторов на основе никеля и его сплавов в реакциях восстановления водорода из щелочных растворов спиртов в литературе нет.

Цель данной работы – получение порошков Ni и сплавов Ni–Cu путем химического восстановления Ni(II) и Cu(II) в водном растворе, анализ их состава, удельной и электрохимически активной площадей поверхности, оценка возможности их применения в электрокаталитическом выделении водорода в растворе щелочи и щелочном растворе этанола.

Экспериментальная часть

Синтез порошков. Порошки никеля и его сплавов с медью получали путем восстановления Ni(II) или одновременно Ni(II) и Cu(II) гидразин-гидратом из водного раствора состава (моль/дм³): NiCl₂·6H₂O – 0,1; CuCl₂·2H₂O – 0,1–0,2; N₂H₄·H₂O – 5,0; NaOH – 2,5. Для варьирования содержания элементов в порошковом сплаве меняли в растворе соотношение молярных концентраций [Ni²⁺]/[Cu²⁺] от 1 : 1 до 1 : 2. Синтез проводили при температуре 60 °С до полного прекращения выделения азота (~ 1 ч). Полученные порошки отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и этиловым спиртом и сушили при температуре 80–90 °С до постоянной массы.

Анализ состава, структуры и удельной поверхности порошков. Морфологию синтезированных порошков изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа LEO–1420 (Carl Zeiss, Германия). Содержание металлов в сплаве Ni–Cu определяли с помощью приставки Rontec Edwin (EDX-анализ) к сканирующему электронному микроскопу LEO–1420.

Фазовый состав порошков изучали с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3.0 (АО «ИЦ «Буревестник», Россия), используя CoK_α-излучение (λ = 1,78897 Å). Скорость записи рентгенограмм составляла 0,05 град/мин. Расшифровку рентгенограмм проводили с помощью картотеки базы ICDD PDF-2. Удельную площадь поверхности порошков определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота с использованием прибора SORBY-MS (ООО «МЕТА», Россия).

Электрохимические исследования. Для анализа электрокаталитической активности использовали метод циклической вольтамперометрии (ЦВА). Процесс электрохимического выделения водорода изучали в растворах (моль/дм³): KOH (0,1); KOH (0,1) + C₂H₅OH (0,1). Для приготовления растворов использовали реактивы марки «ч. д. а.» и деионизованную воду (18 МОм·см). Съемку ЦВА кривых проводили при температуре 20 ± 2 °С в деаэрированных аргоном растворах

в трехэлектродной ячейке с платиновым вспомогательным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения. В качестве рабочего электрода использовали графитовый стержень (марка М) с диаметром сечения 0,5 см, на торцевую поверхность которого наносили «каталитические чернила», приготовленные при использовании порошка никеля или сплавов Ni–Cu. Боковые стенки графитового стержня изолировали полимерным материалом, устойчивым в щелочной среде. Торцы стержня отшлифовали с применением гравера Dremel 3000, обрабатывали ультразвуком в ванне, наполненной поочередно водой, спиртом, ацетоном, после чего наносили «каталитические чернила». Их готовили, смешивая 40 мг порошка (никеля или сплавов Ni–Cu) с раствором, содержащим изопропанол (20 об.%), Nafion™ 117 (5 %-ный раствор, Sigma Aldrich) (0,4 об.%), бидистиллированную воду (79,6 об.%). На рабочую поверхность стержня «каталитические чернила» наносили микропипеткой в два слоя, высушивая каждый слой в токе аргона [13].

Определение электрохимически активной площади поверхности. Для оценки электрохимически активной площади поверхности (ЭХАПП) порошков использовали «емкостной» метод. В соответствии с методикой, приведенной в работе [14], записывали циклические вольтамперограммы для рабочего графитового электрода с нанесенными «каталитическими чернилами» в растворе KOH (0,1 моль/дм³) в области потенциалов ± 50 мВ относительно стационарного потенциала (потенциал разомкнутой цепи), в которой протекают нефарадеевские процессы. ЦВА кривые записывали при варьировании скорости развертки потенциала (v , мВ/с): 20, 50, 100, 150, 200, 300 и 400. Запись начинали после выдерживания рабочего графитового электрода с нанесенными «каталитическими чернилами» в течение 15 мин в растворе KOH. По полученным результатам строили зависимость $\Delta I/2 - v$, где ΔI – разность между величинами анодного (I_a) и катодного (I_k) токов (при центрировании потенциала). Из полученной зависимости определяли наклон прямой S , который соответствовал величине емкости двойного электрического слоя $C_{дэс}$ согласно формуле:

$$S = C_{дэс} [\Phi] = \frac{\Delta I [A]}{v [B/c]} \quad (1)$$

ЭХАПП рассчитывали по формуле:

$$\text{ЭХАПП} [\text{см}^2] = \frac{C_{дэс} [\text{мкФ}]}{c} \quad (2)$$

где c – удельная плотность заряда, равная 40 мкФ/см².

Все эксперименты проводили не менее трех раз, а полученные в каждой серии опытов значения $C_{дэс}$ и ЭХАПП усредняли. Воспроизводимость результатов была не хуже 3 %.

Результаты и их обсуждение

Состав, морфология и удельная поверхность порошков. По результатам элементного анализа установлено, что сплав Ni–Cu, полученный из раствора, в котором концентрация Cu(II) вдвое выше, чем Ni(II), содержит 82,0 ат.% никеля. При эквимольном соотношении $[\text{Ni}^{2+}] : [\text{Cu}^{2+}]$ в растворе доля никеля в порошковом сплаве составляет 93,0 ат.%. В синтезированных порошках никеля и его сплавов с медью выявлено наличие хлора (2–3 ат.%), что может быть объяснено высокой пористостью порошков и, как следствие, сложностью отмывки от маточного раствора, содержащего в избытке хлорид-ионы.

Рентгенограммы порошков никеля и его сплавов с медью приведены на рис. 1. Порошок никеля включает кристаллические фазы Ni и примесь NiCl₂. Порошки Ni₉₃Cu и Ni₈₂Cu содержат эти же фазы, а также фазу твердого раствора меди в никеле. Согласно фазовой диаграмме состояния системы Ni–Cu, никель и медь неограниченно растворимы друг в друге [15]. Они характеризуются близкими значениями параметров кристаллических решеток a (3,523 Å для Ni и 3,615 Å для Cu) и плотностей (8,902 г/см³ для Ni и 8,960 г/см³ для Cu), кристаллизуются в структуре градиентной кубической решетки. С использованием закона Vegarda

$$a_{\text{Ni-Cu}} = x_{\text{Ni}} a_{\text{Ni}} + (1 - x_{\text{Cu}}) a_{\text{Cu}}, \quad (3)$$

где x – атомная доля соответствующего компонента твердого раствора, рассчитаны параметры кристаллических решеток сплавов Ni₉₃Cu и Ni₈₂Cu – 3,530 Å и 3,540 Å соответственно.

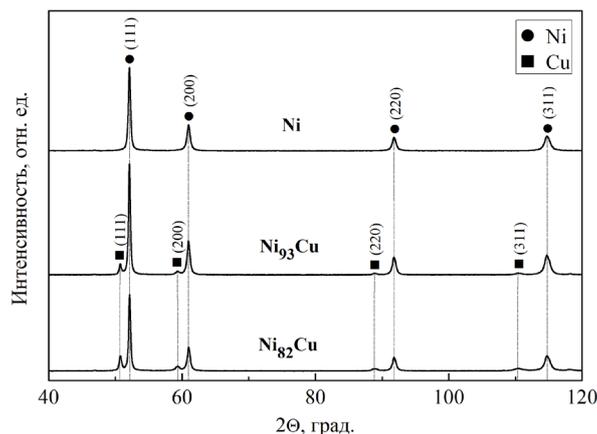
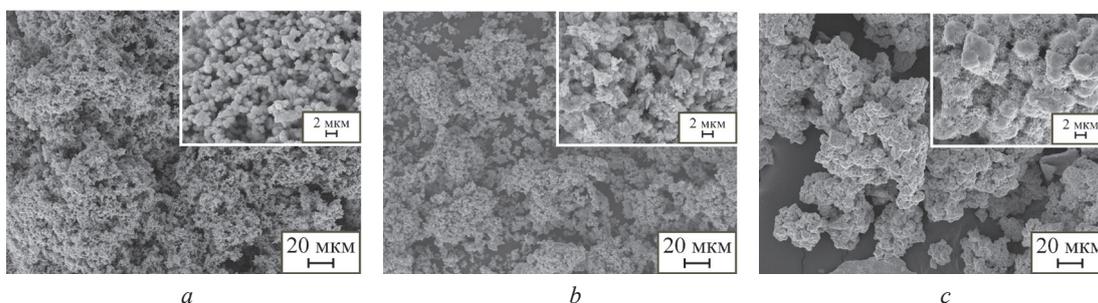


Рис. 1. Рентгенограммы порошков никеля и его сплавов с медью

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of powdery nickel and its alloys with copper

СЭМ-фотографии порошков никеля и сплавов Ni–Cu приведены на рис. 2. Порошок никеля, полученный восстановлением Ni(II) гидразин-гидратом, состоит из моноразмерных сферических частиц диаметром 1 мкм, объединенных в неупорядоченные рыхлые агрегаты с размерами пор в агрегатах 1–30 мкм (рис. 2, *a*). Порошок сплава Ni₉₃Cu состоит из частиц неправильной формы с размерами 0,1–3,0 мкм (рис. 2, *b*). Присутствует фракция игольчатых кристаллов, достигающих в длину 1,0–1,5 мкм. Частицы собраны в рыхлые агрегаты неправильной формы с размерами от 20 до 40 мкм.

Морфология порошкового сплава Ni₈₂Cu сильно отличается от порошков никеля и сплава Ni₉₃Cu (рис. 2, *c*). Частицы, составляющие сплав Ni₈₂Cu, имеют размеры менее 0,1 мкм, они агрегированы в плотные агломераты округлой формы с размерами 2–4 мкм, которые в свою очередь собраны в еще более крупные пористые структуры неправильной формы с размерами 20–80 мкм.

Рис. 2. СЭМ-фотографии порошков: *a* – Ni; *b* – Ni₉₃Cu; *c* – Ni₈₂CuFig. 2. SEM images of powders: *a* – Ni; *b* – Ni₉₃Cu; *c* – Ni₈₂Cu

Электрокаталитические свойства порошков. По результатам БЭТ следует, что удельная площадь поверхности порошка никеля составляет $14,80 \pm 0,05$ м²/г, для сплава Ni₉₃Cu – $20,20 \pm 0,07$ м²/г, т. е. при одновременном восстановлении Ni(II) и Cu(II) формируются порошки с большей удельной площадью поверхности, чем при восстановлении только Ni(II).

Известно, что восстановление водорода(I) из водных растворов щелочей протекает в две стадии: адсорбция ионов H⁺ на поверхности катализатора и перенос заряда [3, 18]. Эффективность первой стадии зависит от площади активной поверхности металла-катализатора, причем ЭХАПП, как правило, меньше удельной площади поверхности [14]. Авторы статьи рассчитывали значения ЭХАПП «емкостным» методом.

По результатам расчета значения ЭХАПП для никелевого порошка и сплава Ni₉₃Cu близки (таблица). Данные согласуются со значениями удельной площади поверхности. Наибольшее значение ЭХАПП имеет порошок Ni₈₂Cu.

Рассчитанные значения емкости двойного электрического слоя и электрохимически активной площади поверхности для рабочего графитового электрода с «каталитическими чернилами», содержащими порошки Ni или сплавов Ni–Cu

Calculated values of electric double layer capacitance and electrochemically active surface area for a working graphite electrode with “catalytic ink” containing Ni powders or Ni–Cu alloys

Порошок	$C_{дэс}$, мкФ	ЭХАПП, $см^2$
Ni	38,3	0,96
Ni ₉₃ Cu	40,3	1,00
Ni ₈₂ Cu	53,9	1,35

Выделение водорода из раствора щелочи. Сопоставление каталитической активности порошков никеля и его сплавов с медью в процессах выделения водорода в 0,1 моль/дм³ KOH показало, что для адекватной оценки следует сравнивать ход катодных сканов ЦВА кривых только после трех-четырёх циклов поляризации рабочего электрода. Это соответствует результатам работ, характеризующих поведение никелевых рабочих электродов в растворах щелочей [2, 16, 17]. На рис. 3 представлены ЦВА-кривые, полученные на первом, пятом, десятом и двадцать пятом циклах поляризации графитовых электродов с «каталитическими чернилами», содержащими порошки Ni или сплавов Ni–Cu в 0,1 моль/дм³ KOH.

Выделение водорода в растворе KOH на рабочем электроде с «каталитическими чернилами», в состав которых входит порошок никеля, на пятом цикле сканирования начинается при потенциале –1,1 В (рис. 3, а). В области потенциалов –(0,9–1,1) В наблюдается слабый ток, обусловленный адсорбцией H⁺ на поверхности частиц никеля.

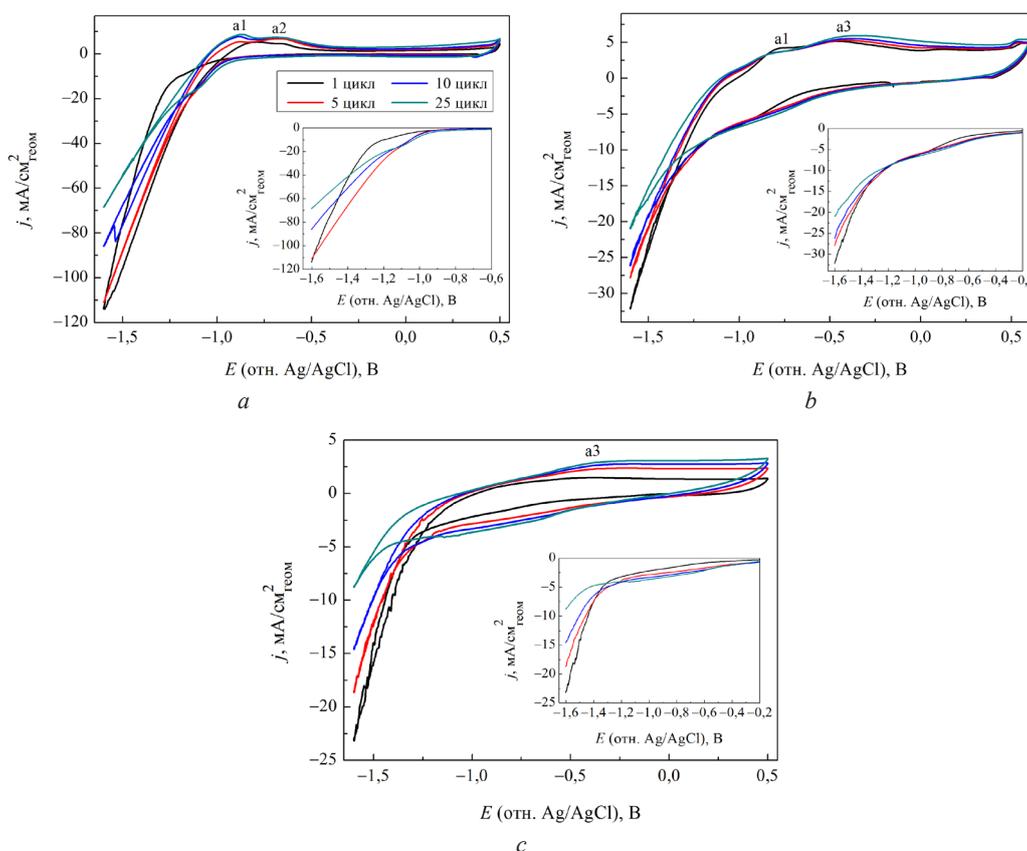


Рис. 3. ЦВА-кривые для 0,1 моль/дм³ KOH; рабочий электрод с «каталитическими чернилами», содержащими порошки: а – Ni; б – Ni₉₃Cu; с – Ni₈₂Cu. Вставки – катодные ветви вольтамперограмм

Fig. 3. CV curves for 0.1 mol/dm³ KOH, working electrode with “catalytic inks” containing the powders: a – Ni; b – Ni₉₃Cu; c – Ni₈₂Cu. Inserts are the cathode branches of voltammograms

В случае рабочих электродов с «каталитическими чернилами», содержащими сплавы Ni_{93}Cu и Ni_{82}Cu , на пятом цикле ЦВА-кривых выделение водорода начинается при $-1,1$ и $-1,2$ В соответственно (рис. 3, *b* и *c*). При потенциалах от $-0,5$ до $-1,0$ В на катодных сканах ЦВА-кривых для порошковых сплавов наблюдается область отклонения от нулевого значения потенциала, связанная с адсорбцией H^+ на поверхности частиц сплава.

Плотность катодного тока восстановления водорода при потенциале $-1,5$ В ($j_{-1,5}$) на рабочих электродах с порошком никеля составляет -88 mA/cm^2 , в случае сплавов Ni_{93}Cu и Ni_{82}Cu равна -21 и -15 mA/cm^2 соответственно. Потенциалы начала выделения водорода для всех порошков близки, но значения плотности катодных токов свидетельствуют о том, что никель лучше, чем его сплавы, катализирует выделение водорода. При увеличении числа циклов сканирования значения $j_{-1,5}$ постепенно уменьшаются для всех рабочих электродов, а потенциал начала выделения водорода немного смещается в область отрицательных значений.

Для рабочих электродов с «каталитическими чернилами», содержащими порошок никеля или его сплав Ni_{93}Cu , в области потенциалов от $-1,2$ до $-0,3$ В наблюдаются два анодных пика $a1$ и $a2$ (рис. 3, *a*) при потенциалах $-0,88$ и $-0,67$ В, которые связаны с окислением никеля с образованием NiO и $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$, как это показано в работах [16, 18]. В случае порошка Ni_{82}Cu на анодном скане нет четко выраженных пиков, а максимальная плотность тока анодного тока $a3$ достигается при $-0,4$ В, что соответствует окислению меди, как это показано в работе [18] для порошков Ni-Cu , синтезированных электрохимически.

Выделение водорода из щелочного раствора спирта. В растворе, содержащем $0,1$ моль/ dm^3 KOH и $0,1$ моль/ dm^3 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, восстановление водорода на электроде с «каталитическими чернилами», содержащими никель, начинается на пятом цикле сканирования при $-1,1$ В, как и в растворе без спирта (рис. 4, *a*). Для электродов с нанесенными порошками Ni_{93}Cu и Ni_{82}Cu потенциал

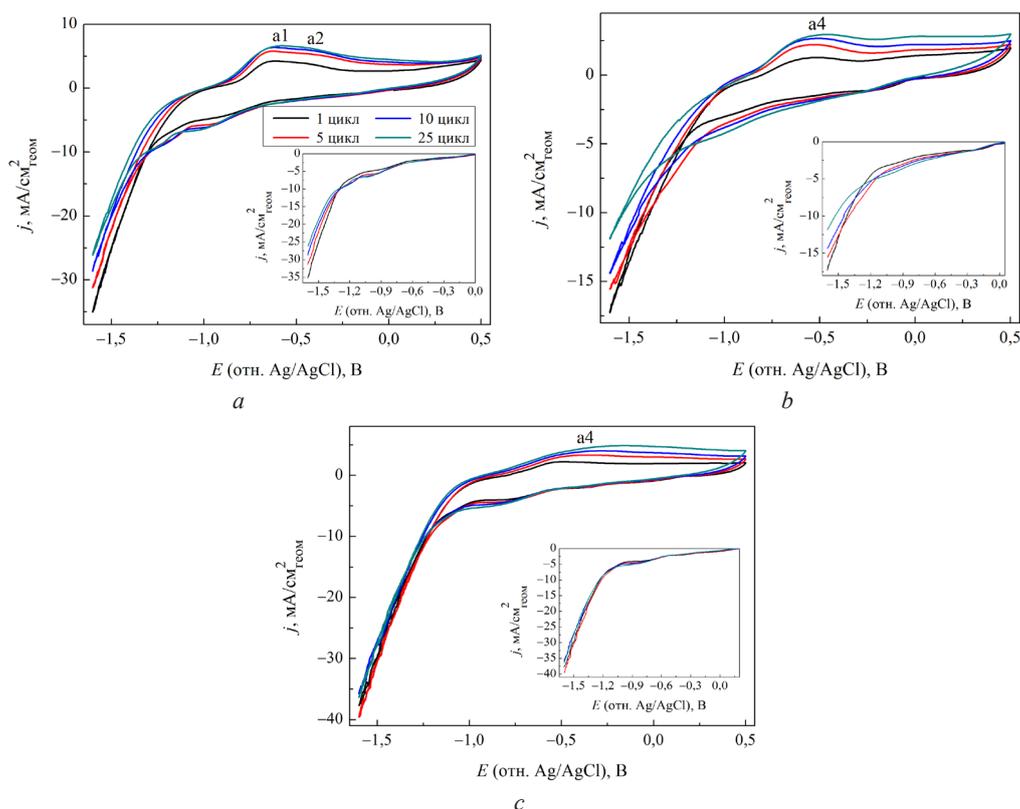


Рис. 4. ЦВА-кривые для раствора, содержащего $0,1$ моль/ dm^3 KOH и $0,1$ моль/ dm^3 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; рабочий электрод с «каталитическими чернилами» с порошками: *a* – Ni; *b* – Ni_{93}Cu ; *c* – Ni_{82}Cu . Вставки – катодные ветви вольтамперограмм

Fig. 4. CV curves for the solution containing 0.1 mol/ dm^3 KOH and 0.1 mol/ dm^3 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; working electrode with “catalytic inks” containing the powders: *a* – Ni; *b* – Ni_{93}Cu ; *c* – Ni_{82}Cu . Inserts are the cathode branches of voltammograms

начала выделения водорода примерно одинаков и равен $-1,0$ В (рис. 4, *b* и *c*), т. е. в сравнении с раствором без спирта процесс выделения водорода происходит с меньшим перенапряжением. Плотность катодного тока при потенциале $-1,5$ В для порошка Ni составляет -22 mA/cm^2 , что в 4 раза ниже, чем в случае раствора КОН. Для порошков Ni_{93}Cu и Ni_{82}Cu значение $j_{-1,5}$ составляет -13 и -30 mA/cm^2 соответственно. Таким образом, в щелочном растворе этанола сплав Ni_{82}Cu проявляет наибольшую каталитическую активность и она вдвое выше в сравнении с раствором КОН без спирта.

Важно отметить, что при последующих циклах поляризации плотность тока $j_{-1,5}$ для Ni_{82}Cu не меняется в отличие от порошков никеля и сплава Ni_{93}Cu .

На анодных ветвях ЦВА-кривых, характеризующих поведение в растворе КОН с этанолом рабочего электрода с «каталитическими чернилами», содержащими никель, в области потенциалов $-(0,8-0,3)$ В наблюдаются два размытых пика с максимумами при $-0,6$ и $-0,4$ В, которые, как и в случае раствора КОН, связаны с образованием NiO и $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ (рис. 4, *a*). На анодных сканах ЦВА кривых для сплавов Ni_{93}Cu и Ni_{82}Cu нет явных анодных пиков (за исключением первого скана), но есть размытая область с максимумом, изменяющим положение от $-0,5$ до $-0,3$ В. Эта область соответствует окислению никеля и меди.

Закключение. Предложен метод получения порошковых сплавов никеля и меди с содержанием никеля в пределах от 82 до 93 ат.% путем совместного химического восстановления Ni(II) и Cu(II) гидратом гидразина. Установлено, что синтезированные порошковые сплавы состоят из кристаллических фаз никеля, твердого раствора меди в никеле и следовых количеств NiCl_2 .

Методом БЭТ установлено, что площадь удельной поверхности сплава Ni_{93}Cu на 27 % больше, чем порошка никеля, синтезированного по аналогичной методике. Определенные «емкостным» методом электрохимически активные площади поверхности рабочих графитовых электродов с «каталитическими чернилами» на основе порошковых сплавов Ni_{93}Cu и Ni_{82}Cu больше, чем для порошка никеля на 4 и 20 % соответственно.

Электрохимическое выделение водорода из раствора КОН, катализируемое порошком никеля, происходит с большей плотностью тока в сравнении с порошковыми сплавами Ni_{93}Cu и Ni_{82}Cu . Однако выделение водорода в растворе КОН с этанолом, катализируемое сплавом Ni_{82}Cu , происходит с большей интенсивностью, чем для порошков никеля и Ni_{93}Cu . Каталитическая способность рабочего электрода с порошковым сплавом Ni_{82}Cu при циклировании в течение 25 циклов практически не меняется в отличие от электродов с «каталитическими чернилами», содержащими порошки Ni и Ni_{93}Cu .

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке международного гранта БРФФИ–Монголия № X20MH-004.

Acknowledgements. This work is funded under the BRFFR-Mongolia grant No. X20MH-004.

Список использованных источников

1. Current progress of Pt and Pt-based electrocatalysts used for fuel cells / X. Ren [et al.] // *Sustain. Energy Fuels*. – 2020. – Vol. 4, N 1. – P. 15–30. <https://doi.org/10.1039/C9SE00460B>
2. Meng, H. Recent development of Pd-based electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells / H. Meng, D. Zeng, F. Xie // *Catalysts*. – 2015. – Vol. 5, N 3. – P. 1221–1274. <https://doi.org/10.3390/catal5031221>
3. A mini review on nickel-based electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution reaction / M. Gong [et al.] // *Nano Res.* – 2016. – Vol. 9, N 1. – P. 28–46. <https://doi.org/10.1007/s12274-015-0965-x>
4. Electrocatalytic activity of Ni nanowires prepared by galvanic electrodeposition for hydrogen evolution reaction / J. K. Lee [et al.] // *Catal. Today*. – 2009. – Vol. 146, N 1–2. – P. 188–191. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.12.007>
5. Electrodeposited Ni dendrites with high activity and durability for hydrogen evolution reaction in alkaline water electrolysis / S. H. Ahn [et al.] // *J. Mater. Chem.* – 2012. – Vol. 22, N 30. – P. 15153–15159. <https://doi.org/10.1039/C2JM31439H>
6. Synthesis of dendritic nano-sized nickel for use as anode material in an alkaline membrane fuel cell / S. J. Ewing [et al.] // *Fuel Cells*. – 2010. – Vol. 10, N 1. – P. 72–76. <https://doi.org/10.1002/fuce.200900102>
7. Single-crystalline ultrathin nickel nanosheets array from in situ topotactic reduction for active and stable electrocatalysis / Y. Kuang [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2016. – Vol. 55, N 2. – P. 693–697. <https://doi.org/10.1002/anie.201509616>
8. Đurovič, M. Electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction in alkaline and neutral media. A comparative review / M. Đurovič, J. Hnát, K. Bouzek // *J. Power Sources*. – 2021. – Vol. 493. – P. 229708. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229708>
9. Ngamlerdpokin, K. Electrodeposition of nickel–copper alloys to use as a cathode for hydrogen evolution in an alkaline media / K. Ngamlerdpokin, N. Tantavichet // *Int. J. Hydrog. Energy*. – 2014. – Vol. 39, N 6. – P. 2505–2515. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.013>

10. Ni–Sn coatings as cathodes for hydrogen evolution in alkaline solutions / B. M. Jović [et al.] // *Electrochim. Acta*. – 2013. – Vol. 114. – P. 813–818. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.06.024>
11. Clean hydrogen generation through the electrocatalytic oxidation of ethanol in a proton exchange membrane electrolysis cell (PEMEC): effect of the nature and structure of the catalytic anode / C. Lamy [et al.] // *J. Power Sources*. – 2014. – Vol. 245. – P. 927–936. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.07.028>
12. Hydrogen generation from alkaline solutions of methanol and ethanol by electrolysis / I. Ulusoy [et al.] // *ECS Trans.* – 2009. – Vol. 19, N 10. – P. 77–94. <https://doi.org/10.1149/1.3237110>
13. Campos-Roldán, C. A. Experimental protocol for HOR and ORR in alkaline electrochemical measurements / C. A. Campos-Roldán, R. G. González-Huerta, N. Alonso-Vante // *J. Electrochem. Soc.* – 2018. – Vol. 165, N 15. – P. J3001–J3007. <https://doi.org/10.1149/2.0011815jes>
14. Comparison of electrochemical active surface area methods for various nickel nanostructures / E. Cossar [et al.] // *J. Electroanal. Chem.* – 2020. – Vol. 870. – P. 114246. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114246>
15. Cu–Ni nanoalloy phase diagram – prediction and experiment / J. Sopousek [et al.] // *Calphad*. – 2014. – Vol. 45. – P. 33–39. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2013.11.004>
16. Ощепков, А. Г. Исследование водородных электродных реакций на никелевых электрокатализаторах в щелочной среде: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.15 / А. Г. Ощепков. – Новосибирск, 2017. – 157 л.
17. Nickel-based electrodes as catalysts for hydrogen evolution reaction in alkaline media / Y. Zhu [et al.] // *Ionics*. – 2018. – Vol. 24, N 4. – P. 1121–1127. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2270-z>
18. Electrochemically fabricated NiCu alloy catalysts for hydrogen production in alkaline water electrolysis / S. H. Ahn [et al.] // *Int. J. Hydrog. Energy*. – 2013. – Vol. 38, N 31. – P. 13493–13501. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.07.103>

References

1. Ren X., Lv Q., Liu L., Liu B., Wang Y., Liu A., Wu G. Current progress of Pt and Pt-based electrocatalysts used for fuel cells. *Sustainable Energy Fuels*, 2020, vol. 4, no. 1, pp. 15–30. <https://doi.org/10.1039/C9SE00460B>
2. Meng H., Zeng D., Xie F. Recent development of Pd-based electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells. *Catalysts*, 2015, vol. 5, no. 3, pp. 1221–1274. <https://doi.org/10.3390/catal5031221>
3. 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 Research*, 2016, vol. 9, no. 1, pp. 28–46. <https://doi.org/10.1007/s12274-015-0965-x>
4. 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. *Catalysis Today*, 2009, vol. 146, no. 1–2, pp. 188–191. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.12.007>
5. 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. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, vol. 22, no. 30, pp. 15153–15159. <https://doi.org/10.1039/C2JM31439H>
6. Ewing S. J., Lan R., Xu X. X., Tao S. W. Synthesis of dendritic nano-sized nickel for use as anode material in an alkaline membrane fuel cell. *Fuel Cells*, 2010, vol. 10, no. 1, pp. 72–76. <https://doi.org/10.1002/fuce.200900102>
7. 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. *Angewandte Chemie*, 2016, vol. 55, no. 2, pp. 693–697. <https://doi.org/10.1002/anie.201509616>
8. Đurović M., Hnát J., Bouzek K. Electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction in alkaline and neutral media. A comparative review. *Journal of Power Sources*, 2021, vol. 493, pp. 229708. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229708>
9. Ngamlerdpokin K., Tantavichet N. Electrodeposition of nickel–copper alloys to use as a cathode for hydrogen evolution in an alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, vol. 39, no. 6, pp. 2505–2515. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.013>
10. Jović B. M., Lačnjevac U. Č., Krstajić N. V., Jović V. D. Ni–Sn coatings as cathodes for hydrogen evolution in alkaline solutions. *Electrochimica Acta*, 2013, vol. 114, pp. 813–818. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.06.024>
11. Lamy C., Jaubert T., Baranton S., Coutanceau C. Clean hydrogen generation through the electrocatalytic oxidation of ethanol in a proton exchange membrane electrolysis cell (PEMEC): effect of the nature and structure of the catalytic anode. *Journal of Power Sources*, 2014, vol. 245, pp. 927–936. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.07.028>
12. Ulusoy I., Uzunoglu A., Ata A., Ozturk O., Ider M. Hydrogen generation from alkaline solutions of methanol and ethanol by electrolysis. *ECS Transactions*, 2009, vol. 19, no. 10, pp. 77–94. <https://doi.org/10.1149/1.3237110>
13. Campos-Roldán C. A., González-Huerta R. G., Alonso-Vante N. Experimental protocol for HOR and ORR in alkaline electrochemical measurements. *Journal of The Electrochemical Society*, 2018, vol. 165, no. 15, pp. J3001–J3007. <https://doi.org/10.1149/2.0011815jes>
14. Cossar E., Houache M. S. E., Zhang Z., Baranova E. A. Comparison of electrochemical active surface areas methods for various nickel nanostructures. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, vol. 870, pp. 114246. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114246>
15. Sopousek J., Vrestal J., Pinkas J., Broz P., Bursik J., Styskalik A., Skoda D., Zobac O., Lee J. Cu–Ni nanoalloy phase diagram – prediction and experiment. *Calphad*, 2014, vol. 45, pp. 33–39. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2013.11.004>
16. Ощепков А. Г. *The study of hydrogen electrode reactions on nickel electrocatalysts in an alkaline medium*. Новосибирск, 2017. 157 p. (in Russian).
17. Zhu Y., Liu T., Li L., Song S., Ding R. Nickel-based electrodes as catalysts for hydrogen evolution reaction in alkaline media. *Ionics*, 2018, vol. 24, no. 4, pp. 1121–1127. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2270-z>

18. Ahn S. H., Park H.-Y., Choi I., Yoo S. J., Hwang S. J. et al. Electrochemically fabricated NiCu alloy catalysts for hydrogen production in alkaline water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2913, vol. 38, no. 31, pp. 13493–13501. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.07.103>

Информация об авторах

Врублевская Ольга Николаевна – канд. хим. наук, доцент, зам. директора. НИИ физико-химических проблем БГУ (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vrublevskaia.olga@gmail.com

Щербакowa Александра Борисовна – студент. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220050, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shcherbakovaalexandra2001@gmail.com

Кудакo Антон Александрович – мл. науч. сотрудник. НИИ физико-химических проблем БГУ (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kudako.anton@gmail.com

Галуза Мария Геннадиевна – мл. науч. сотрудник. НИИ физико-химических проблем БГУ (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: haluzamg@gmail.com

Галсан Севжидсурен – канд. хим. наук, зав. отделением. Институт физики и технологии Монгольской академии наук (пр-т Мира, 54Б, 13330, Улан-Батор, Монголия). E-mail: sevjidsureng@mas.ac.mn

Бурэнтогтох Болормаа – науч. сотрудник. Институт физики и технологии Монгольской академии наук (пр-т Мира, 54Б, 13330, Улан-Батор, Монголия). E-mail: bolormss_b@mas.ac.mn

Information about the authors

Vrublevskaya Olga N. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Vice Director for Scientific and Innovative Work. Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vrublevskaia.olga@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4877-0974>

Shcherbakova Alexandra B. – student. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220050, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shcherbakovaalexandra2001@gmail.com

Kudaka Anton A. – Junior Researcher. Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kudako.anton@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8937-4161>

Galuzha Maria G. – Junior Researcher. Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (Leningradskaya st., 14, 220006, Minsk, Republic of Belarus). ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6852-5186>

Galsan Sevjidsuren – Ph. D. (Physics). Chair of Materials Science Department. Institute of Physics and Technology of the Mongolian Academy of Sciences (54B, Peace Ave., 13330, Ulaanbaatar, Mongolia). E-mail: sevjidsureng@mas.ac.mn

Burentogtokh Bolormaa – Researcher of Materials Science Department. Institute of Physics and Technology of the Mongolian Academy of Sciences (54B, Peace Ave., 13330, Ulaanbaatar, Mongolia). E-mail: bolormss_b@mas.ac.mn