

ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНЕ ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ НА СУПЕРСПЛАВАХ CoRe, CoWRe, ОСАДЖЕНИХ ІЗ ЦИТРАТНОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ

Ю. С. Японцева*, Т. В. Мальцева, В. С. Кублановський

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна

*e-mail: juliya_yar@ukr.net

Методом стаціонарної вольтамперометрії досліджено реакцію електровідновлення іонів водню на бінарних (CoRe) та тернарних (CoWRe) сплавах, що електроосажені з цитратного електроліту із різною кількістю перренату калію (0.01 та 0.05 моль·л⁻¹) залежно від густини струму осадження (5–40 мА·см⁻²). Розраховано кінетичні параметри реакції та показано, що використання тернарних сплавів дозволяє збільшити майже на порядок величину густини струму обміну та суттєво зменшити перенапругу водню порівняно з кобальтом. Показано, що найкращими електрокаталізаторами відновлення водню у лужному розчині можуть бути покриття тернарними сплавами CoWRe із вмістом ренію 15–20 ат. %.

Ключові слова: сплав, кобальт, реній, вольфрам, електрокаталіз

ВСТУП. Суперсплави – це сплави тугоплавких металів (Mo, W, Re) з металами групи заліза (Fe, Co, Ni), які отримали свою назву завдяки широкому спектру цінних фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей, таких як: висока корозійна стійкість, зносостійкість, твердість, жароміцність [1]. Відомо, що суперсплави є одними з кращих електрокаталізаторів (що не містять платинові метали) окислення/виділення водню, причому електрокаталітичний ефект зберігається досить тривалий час, тобто такі покриття практично не отруюють інші субстрати, що важливо для практичного використання [2–5]. Однак покриття часто виходять напруженими,

тріщиноподібними та при наводнюванні розтріскуються і охрупчуються, що робить їх непридатними для практичного застосування. Загальновідомим є явище, яке отримало назву «ренієвого ефекту», суть якого полягає у тому, що легування, наприклад, молібдену ренієм підвищує не тільки характеристики міцності, але й покращує низькотемпературну пластичність. Тому для дослідження електрокаталізу реакції виділення водню (РВВ) нами було обрано сплави кобальту з ренієм. Для сплавів із ренієм є характерними висока міцність і жароміцність у поєднанні з високою пластичністю і технологічністю, добра зварюваність, збереження пластичності після

рекристалізації, високі емісійні характеристики, підвищений омичний опір та знижений температурний коефіцієнт електричного опору [6–8]. З іншої сторони, сплав *CoRe* містить різні за своєю природою каталітичні центри, включені в одну структуру і тому може діяти як біфункціональний каталізатор. За умови різної природи центрів (один центр повинен мати нуклеофільність, а інший – електрофільну природу), певне просторове розташування їх один щодо іншого створює умови для селективності та ефективності таких електрокаталізаторів. Вважають, що їхня висока електрокаталітична активність у РВВ зумовлена електронною взаємодією між *d*-орбіталами металу групи заліза та тугоплавкого металу [9]. Електроосадження дозволяє отримувати покриття сплавами, які містять метали, що не виділяються на катоді в чистому вигляді або виділяються з дуже низьким виходом за струмом. Для осадження таких багатокомпонентних покриттів вже традиційно застосовують, серед інших, цитратні електроліти, які є екологічно прийнятними та дозволяють одержувати сплави бажаної структури та морфології [10, 11]. Електроформування дозволяє осаджувати тонкі плівки керованого складу, на поверхні яких за рахунок синергетичного ефекту компонентів та взаємного розташування атомів металів може реалізовуватися прискорена поверхнева дифузія адатомів водню [12]. До завдання дослідження входили: розрахунок із вольтамперних (ВА) залежностей показників електрокаталітичної активності покриттів сплавами *CoRe* та *CoWRe* у лужному середовищі і визначення впливу хімічного складу покриттів на електрокаталітичну активність.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Електроосадження покриттів проводили в термостатованій комірці у гальваностатичному режимі за допомогою джерела постійного струму «ЛИПС-35» в умовах примусової конвекції за швидкості обертання магнітної мішалки 300 об·мін⁻¹. Густина струму осадження змінювали в діапазоні від 5 до 40 мА·см⁻². Як робочий електрод використовували мідну пластинку площею 0.5 см², анодом слугував платиновий дріт. Склад електролітів для електроосадження покриттів, моль·л⁻¹: $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0.1; $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ – 0.2; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 0.3; KReO_4 – 0.01 та 0.05. Сплави, що отримані з цих розчинів, у роботі позначено як *CoRe-1* та *CoRe-2*. Цитратні електроліти розрізняють за вмістом перренату калію для дослідження впливу кількості ренію у електроліті та сплаві на показники електрокаталітичної активності бінарного сплаву *CoRe*. Для електроосадження сплавів *CoWRe* у розчин, що містить 0.01 моль·л⁻¹ KReO_4 , додали 0.2 моль·л⁻¹ $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Значення величини рН усіх електролітів осадження складає 3.5. Хімічний склад зразків вивчали за допомогою емісійного скануючого електронного мікроскопа «JSM-6700F», який обладнано енергодисперсійним спектрометром «JED-2300». Робочі умови були наступними: прискорююча напруга – 20 кВ, струм пучка – 0.75 нА, розмір пучка – 1 мкм. Час розрахунку для аналізів ЕЦП становив 60 с. Чисті метали W та Re було використано як стандарти. Вихідні значення було скориговано для матричних ефектів за допомогою алгоритму ZAF, реалізованого JEOL. Вольтамперметричні вимірювання

проводили у розчині $1.0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ KOH}$ за умов природної конвекції, з розділеними катодним і анодним відділеннями комірки за температури 20°C . Для отримання вольтамперних (ВА) залежностей густини струму j від потенціалу E використовували: (1) потенціостат «ПІ-50-1.1» та програматор «ПР-8»; (2) гальваностат/потенціостат «AUTOLAB» у поєднанні з програмним забезпеченням GPES4.7 (General purpose electrochemical system). Насичений електрод Ag/AgCl слугував електродом порівняння. Всі значення потенціалу наведено відносно насиченого водневого електроду. Для розрахунку показників електрокаталітичної активності покриттів сплавами CoRe та CoWRe результати вольтамперометричних досліджень було представлено у напівлогарифмічних координатах $\log j - \Delta E$, з яких після виділення лінійних ділянок розраховували коефіцієнти рівняння Тафеля, логарифм струму обміну водню та перенапругу реакції електровідновлення водню за обраної густини струму. Коефіцієнти рівняння Тафеля $a = \frac{RT}{\alpha n F} \lg j_0$ і $b = \frac{RT}{\alpha n F}$ розраховано за співвідношенням:

$$\Delta E = a + b \cdot \lg j \quad (1).$$

Значення перенапруги виділення водню $\Delta E_{j=10}$ за густини струму реакції $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ розраховували для відповідного значення абсциси ($\lg j = -2.0$).

На рис. 1 представлено вміст ренію у покриттях бінарними сплавами CoRe та тернарними сплавами CoWRe залежно від густини струму осадження.

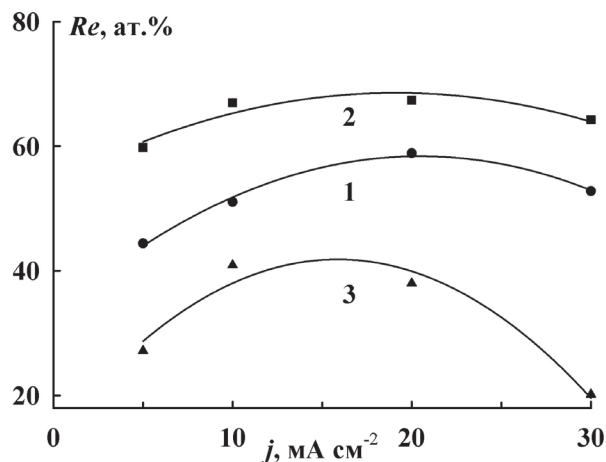


Рис. 1. Залежності вмісту ренію у покриттях сплавами CoRe, осаджених з електролітів, які містили $1-0.01, 2-0.05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ KReO}_4$, та сплавом CoWRe-3 від густини струму осадження.

Як видно з представлених результатів, реній, який практично не відновлюється на катоді до металу з індивідуального розчину, при утворенні електролітичного сплаву з кобальтом здатен відновлюватися у великій кількості. Незважаючи на те, що концентрації іонів металів у розчині відносяться, як $[\text{Co}^{2+}]:[\text{ReO}_4^-] = 10:1$, у сплаві співвідношення кількості металів складає $\text{Co}:\text{Re} \approx 1:1$. Вміст ренію у покриттях має максимальне значення за густини струму $10-20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, при цьому кількість ренію у покритті зростає зі збільшенням концентрації перренату калію у розчині, але не пропорційно. З підвищенням концентрації KReO_4 у п'ять разів максимальний вміст ренію за умов експерименту збільшується з 59 до 67 ат.%. У випадку утворення тернарного сплаву CoWRe спостерігають зменшення кількості ренію у сплаві порівняно зі сплавом CoRe-1 (за однакової концентрації KReO_4). Кількість вольфраму у спла-

ві є незначною – 4–5 ат.% та практично не змінюється за усіх значень густини струму осадження. Це пояснюється особливостями співосадження теранарних сплавів $CoWRe$ [13], одним з яких може бути конкуренція між іонами, які містять реній та вольфрам, за утворення біметалічних аніонних комплексів із кобальтом у розчині, а також за адсорбцію та подальший розряд цих комплексів на активних адатомах кобальту та водню на поверхні. Наслідком цього є відповідне уповільнення осадження ренію [14].

На рис. 2 представлено ВА залежності, одержані на зразках покриттів бінарним сплавом $CoRe$, – вихідні та у напівлогарифмічних координатах. Значення поляризації було розраховано, виходячи з потенціалу пари H^+/H_2 , який у 1 М-розчині КОН при рН 13.75 дорівнює -0.81В.

Для демонстрації впливу тугоплавких металів на електрокаталітичну активність на рисунку 2 також приведено ВА залежність, яку отримали на поверхні чистого електролітичного кобальту, що був осаджений з кислого сульфатного електроліту за густини струму $3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Для цього покриття показники, які було розраховано, мають значення: $a - 0.49 \text{ V}$, $b - 0.120 \text{ V}$, $-\lg j_0 - 4.08 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, $\Delta E_{j=10} - 0.250 \text{ V}$.

На рис. 2 а видно, що найбільший вплив на електрокаталітичні властивості покриттів має густина струму осадження. Відомо, що густина струму є сумарним фактором, який визначає не тільки хімічний, але й фазовий склад сплавів, їхню структуру та розмір кристалітів.

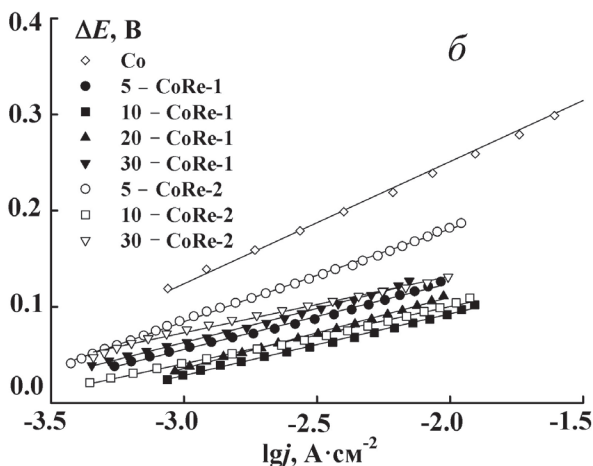
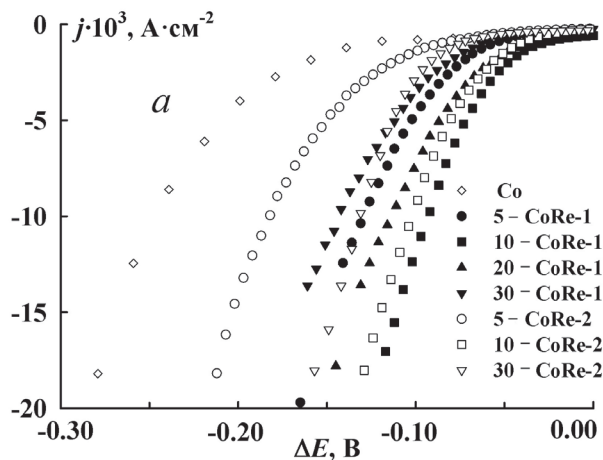


Рис. 2. Експериментальні (а) та представлені у координатах Тафеля (б) ВА залежності, зняті на покриттях бінарним сплавом $CoRe$ (густину струму та номер електроліту осадження вказано на рисунку).

Так, найнижчу перенапругу водню демонструють сплави, які осаджено за густини струму $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Рис. 2 б показує значну відмінність тафелівських ділянок кривих для сплавів від чистого кобальту. У таблиці 1 представлено хімічний склад покриттів сплавом $CoRe$, значення густини струму осадження сплаву (j , $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), значення коефіцієнтів рівняння Тафеля (a , b , В),

логарифму густини струму обміну водню ($\log j_0$, А·см⁻²) та перенапруги водню за обраної густини струму 10 мА ($\Delta E_{j=10}$, В), які було розраховано з представлених ВА залежностей. Коефіцієнт b у випадку виділення водню на поверхні кобальту складає 120 мВ, що відповідає лімітуючій стадії переносу заряду (реакції Фольмера). Серед неплатинових металів реній є металом, який ближче всього до платини за величиною енергії зв'язку Me-H [15] та належить до групи металів, для котрих є характерною лімітуюча стадія електрохімічної десорбції (реакція Гейровського), як і для платини [16], значення коефіцієнту b для цих металів складає 40 мВ. Для сплавів це значення є проміжним і складає 60–90 мВ. Зміна значення коефіцієнту b , як правило, свідчить про зміну механізму реакції, але у цьому випадку немає чіткого переходу між двома відомими та доведеними стадіями механізму. Треба враховувати, що поверхня сплавів зазнає значних змін після електроосадження та в процесі електровідновлення водню. Це, першою чергою, окиснення поверхні киснем з повітря впродовж зберігання з наступним відновленням

цих оксидів воднем, що утворюється, збільшення ступеня заповнення поверхні атомарним воднем та наводнювання ренію. Це може бути причиною викривлення експериментальних даних при зберіганні механізму, який є характерним для кобальту. За даними дослідників [17, 18], цьому явищу може бути ще інше пояснення – велика кількість ренію чи інших тугоплавких металів на поверхні може призвести до того, що реакції Фольмера та Гейровського можуть проходити з порівняними швидкостями, що і дає середню величину нахилу 60–80 мВ.

З експериментальних даних можна зробити висновок про те, що використання електролітичних сплавів *CoRe* дозволяє збільшити густину струму обміну водню з $8.3 \cdot 10^{-5}$ до $3.8 \cdot 10^{-4}$ А·см⁻² порівняно з кобальтом. З іншого боку, порівняння цих величин не може бути однозначним за великої різниці між коефіцієнтами b , тому найбільш точною характеристикою електрокаталітичної активності ми вважаємо перенапругу виділення водню. Використання таких сплавів може зменшити її в середньому на 110–150 мВ.

Таблиця 1

Склад та показники електрокаталітичної активності покриттів сплавом *CoRe*

j , мА·см ⁻²	[Re], ат.%	a , В	b , В	$-\lg j_0$, А·см ⁻²	$\Delta E_{j=10}$, В
<i>CoRe-1</i> (0.01 моль·л ⁻¹ KReO ₄)					
5	44.4	0.26	0.069	3.77	0.127
10	51.1	0.22	0.064	3.44	0.095
20	58.9	0.25	0.073	3.42	0.114
30	52.8	0.27	0.071	3.80	0.140
<i>CoRe-2</i> (0.05 моль·л ⁻¹ KReO ₄)					
5	59.8	0.37	0.096	3.85	0.173
10	67.0	0.22	0.059	3.73	0.101
30	64.3	0.25	0.059	4.24	0.134

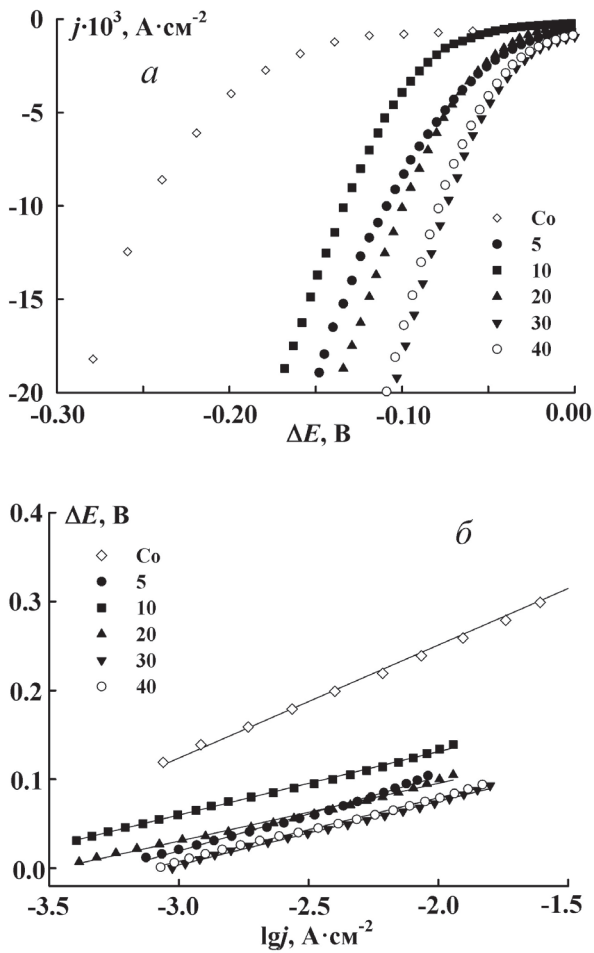


Рис. 3. Експериментальні (а) і представлені у координатах Тафеля (б) ВА залежності на покриттях сплавом *CoWRe*

Таблиця 2

Склад та показники електрокаталітичної активності покриттів сплавом *CoWRe*

j , $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$[\text{Re}(+\text{W})]$, ат.%	a , В	b , В	$-\lg j_0$, $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	$\Delta E_{j=10}$, В
5	27.2 (+5.2)	0.27	0.083	3.25	0.110
10	40.9 (+5.3)	0.27	0.071	3.80	0.135
20	38.0 (+5.0)	0.23	0.065	3.54	0.097
30	20.2 (+3.9)	0.22	0.072	3.06	0.075
40	14.9 (+3.7)	0.22	0.072	3.06	0.078

Бінарні сплави металів підгрупи заліза з вольфрамом є відомими електрокаталізаторами виділення водню. Дослідження тернарного сплаву *CoWRe* є цікавим, тому що такий сплав поєднує з кобальтом два тугоплавкі метали зі своїми особливостями.

На рис. 3 представлено ВА залежності, одержані на зразках покриттів сплавом *CoWRe* – експериментальні та у напівлогарифмічних координатах, густину струму осадження вказано на рисунку. Видно, що у випадку сплавів *CoWRe* найбільш активними є покриття, які було осаджено за густини струму 30–40 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. У таблиці 2 представлено хімічний склад покриттів потрійним сплавом *CoWRe*, значення густини струму осадження сплаву, коефіцієнтів рівняння Тафеля та показників електрокаталітичної активності.

Із даних таблиці видно, що коефіцієнт b складає 65–83 мВ у тому ж діапазоні, що і для бінарних сплавів, але сплави *CoWRe* виявилися більш електрокаталітично активними та дозволяють збільшити густину струму обміну водню до $8.70\cdot 10^{-4}$ $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ та зменшити перенапругу виділення водню на 170 мВ порівняно з кобальтом.

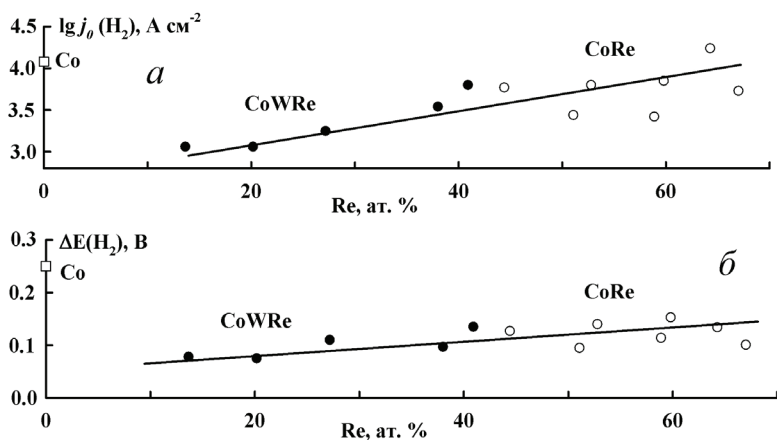


Рис. 4. Залежності логарифму струму обміну (а) та перенапруги водню $\Delta E_{j=10}$ (б) від вмісту ренію у сплавах CoRe та CoWRe

Для більш наочної оцінки впливу хімічного складу покриттів на їхні властивості на рис. 4 наведено залежності логарифму струму обміну та перенапруги водню від вмісту ренію.

Кращу електрокаталітичну активність сплавів CoWRe, як видно з рис. 4, можна пояснити як синергетичною дією двох тугоплавких металів, так і наслідком їхнього малого вмісту у сплаві. Наявність невеликої кількості атомів тугоплавких металів дозволяє отримати такий розподіл елементів на поверхні, який забезпечує протікання поверхневої дифузії адатомів водню (спіловер-ефект) від атома ренію (чи вольфраму), де приєднання електрона відбувається швидко та зворотньо, до атому кобальту, на якому швидко проходить електрохімічна десорбція.

Цей сплав можна розглядати як перспективний для застосування у електрокаталізі реакції виділення водню. Область оптимальних значень розташована у діапазоні значень від мінімальних до 20% ренію. Отриманий результат збігається з даними наукових досліджень щодо електрокаталітичної активності у реакції відновлення водню бінарних сплавів кобальту з воль-

фрамом; згідно цих результатів оптимальна область розташована до значень відносного вмісту вольфраму 0.4 [3]. Тобто, оптимальними є значення, що відповідають лігуванню основного металу. Тернарний сплав CoWRe має перевагу перед сплавом CoW тому, що крім електрокаталітичної активності має більшу корозійну стійкість та твердість, тобто є більш придатним для практичного застосування.

ВИСНОВКИ. Бінарні (CoRe) та тернарні (CoWRe) електролітичні сплави проявляють електрокаталітичні властивості у реакції відновлення водню у лужному середовищі. Використання тернарних сплавів дозволяє збільшити майже на порядок величину густини струму обміну та зменшити перенапругу водню на 150–170 мВ порівняно з кобальтом. Збільшення вмісту ренію у сплавах до кількості понад 30 ат.% призводить до погіршення показників електрокаталітичної активності. За співставленням усіх отриманих значень струму обміну та перенапруги водню, найкращими електрокаталізаторами відновлення водню у лужному розчині можуть бути покриття тернарними сплавами CoWRe з кількістю ренію 15–20 ат. %.

Подяка. Роботу було проведено в рамках Цільової дослідницької програми НАН України «Перспективні фундаментальні дослідження та інноваційні розробки наноматеріалів і нанотехнологій для потреб промисловості, охорони здоров'я та сільського господарства», проєкт № 28/20-Н, 2020.

Показано, что лучшими электрокатализаторами восстановления водорода в щелочном растворе могут быть покрытия тернарными сплавами $CoWRe$ с количеством рения 15–20 ат. %.

Ключевые слова: сплав, кобальт, рений, вольфрам, электрокатализ

ЕЛЕКТРОКАТАЛИЗ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА СУПЕРСПЛАВАХ $CoRe$, $CoWRe$, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ ЦИТРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Ю. С. Японцева*, Т. В. Мальцева,
В. С. Кублановский

Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев 03142, Украина

*e-mail: juliya_yap@ukr.net

Методом стационарной вольтамперометрии исследована реакция электровосстановления ионов водорода на бинарных $CoRe$ и тернарных $CoWRe$ сплавах, электроосажденных из цитратного электролита с разным количеством перрената калия (0.01 и 0.05 моль·л⁻¹) в зависимости от плотности тока осаждения (5–40 мА·см⁻²). Рассчитаны кинетические параметры реакции и показано, что использование тернарных сплавов позволяет увеличить почти на порядок величину плотности тока обмена и значительно уменьшить перенапряжение водорода по сравнению с кобальтом.

ELECTROCATALYSIS OF THE HYDROGEN EVOLUTION REACTION ON $CoRe$, $CoWRe$ SUPERALLOYS DEPOSITED FROM CITRATE ELECTROLYTE

Yu. S. Yarpontseva*, T. V. Maltseva,
V. S. Kublanovsky

V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv 03142, Ukraine

*e-mail: juliya_yap@ukr.net

The reaction of electroreduction of hydrogen ions on binary $CoRe$ and ternary $CoWRe$ alloys electrodeposited from a citrate electrolyte with different amount of potassium perrhenate (0.01 and 0.05 mol·L⁻¹) depending on the deposition current density (5–40 A·cm⁻²) has been investigated by the method of stationary voltammetry. The kinetic parameters of the reaction have been calculated, and it is shown that the use of ternary alloys allows one to increase the value of exchange current density by almost an order of magnitude and significantly reduce the overvoltage of hydrogen reduction in comparison with cobalt.

It is shown that the best electrocatalysts for the reduction of hydrogen in alkaline solution can be ternary CoWRe alloys with a rhenium content of 15–20 at. %.

Key words: alloy, cobalt, rhenium, tungsten, electrocatalysis.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Tsyntsaru N., Dikusar A., Cesiulis H. et al.* Tribological and corrosive characteristics of electrochemical coatings based on cobalt and iron superalloys // *Powder Metall Met. Ceram.* – 2009. – **48**. – P. 419–428.
2. *Eliaz N., Gileadi E.* Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with Transition Metals // *Modern Aspects of Electrochemistry.* ed. C. Vayenas et al., Springer, New York. – 2008. – V. **42**.
3. *Vernickaite E., Tsyntsaru N., Sobczak K., Cesiulis H.* Electrodeposited tungsten-rich Ni-W, Co-W and Fe-W cathodes for efficient hydrogen evolution in alkaline medium // *Electrochimica Acta.* – 2019. – **318**. – P. 597–606.
4. Манилевич Ф. Д., Козин Л. Ф., Машкова Н. В., Куцый А. В. Снижение перенапряжения выделения водорода на стальных катодах путем модифицирования их поверхности электролитическими сплавами // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2011. – **2**, № 4. – С. 52–54.
5. *Vernickaite E., Bersirova O., Cesiulis H. and Tsyntsaru N.* Design of Highly Active Electrodes for Hydrogen Evolution Reaction Based on Mo-Rich Alloys Electrodeposited from Ammonium Acetate Bath // *Coatings.* 2019. – **9**, No85. – doi:10.3390/coatings9020085.
6. Rhenium, in: *ASM Handbook*, vol. 2, 10th ed., ASM International, Ohio, 1990, p. 1150.
7. *Eliaz N., Gileadi E.* Induced codeposition of alloys of tungsten, molybdenum and rhenium with transition metals, in: C.G. Vayenas, R.E. White, M.E. Gamboa-Aldeco (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry.* 42. – Springer, New York. – 2008. – P. 191 (Chapter 4).
8. *Naor A., Eliaz N., Gileadi E.* Electrodeposition of Alloys of Rhenium with Iron-Group Metals from Aqueous Solutions // *J. Electrochemical Society.* – 2010. – **157**. – P. 422–427.
9. *Jaksic M.M.* Electrocatalysis of Hydrogen Evolution in the Light of the Brenner-Engel Theory for Bonding in Metals and Intermetallic Phases // *Electrochim. Acta.* – 1984. – **29**. – P. 1539–1550.
10. *Naor A., Eliaz N., Gileadi E.* Electrodeposition of rhenium–nickel alloys from aqueous solutions // *Electrochimica Acta.* – 2009. – **54**. – P. 6028–6035.
11. *Berezina S. I., Keshner T. D., Sharapova L. G.* Influence of the composition of the iron subfamily element complexes on the stimulated cathodic reduction of rhenate-ions into an alloy of citrate-glycinate electrolytes // *Elektrokhimiya.* – 1994. – **30**. – P. 174–179.
12. *Schalenbach M., Zeradjanin A., Kasian O., Cherevko S., Mayrhofer K.J.J.* A Perspective on Low-Temperature Water Electrolysis – Challenges in Alkaline and Acidic Technology. // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2018. – **13**. – P. 1173–1226.
13. *Японцева Ю. С., Мальцева Т. В., Куб-*

- лановський В. С. Особливості електроосадження сплаву кобальт-вольфрам-рений // Укр. хім. журнал. – 2019. – 85. – С. 80–87.
14. Ермоленко И. Ю., Ведь М. В., Сахненко Н. Д., Каракуркчи А. В., Мирная Т. Ю. Особенности соосаждения железа (III) с молибденом из цитратных электролитов // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: ГВУЗ УГХТУ. – 2015. – 6, № 104. – С. 47–54.
 15. Quaino P., Juarez F., Santos E. and Schmickler W. Volcano plots in hydrogen electrocatalysis – uses and abuses Beilstein J. Nanotechnol. 2014. – 5 – P. 846–854.
 16. Conway B. E., Tilak B. V. Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of H₂, and the role of chemisorbed H *Electrochimica Acta*. – 2002. – 47. – P. 3571–3594.
 17. Kuznetsov V. V., Gamburg Yu. D., Zhulikov V. V., Krutskikh V. M., Filatova E. A., Trigub A. L., Belyakova O. A. Electrodeposited NiMo, CoMo, ReNi, and electroless NiReP alloys as cathode materials for hydrogen evolution reaction // *Electrochimica Acta*. – 2020, DOI: 10.1016/j.electacta.2020.136610.
 18. Wang C., Bilan H. K., Podlaha E. J. Electrodeposited Co-Mo-TiO₂ Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction // *J. Electrochemical Society*. – 2019. – 166, No10. – F661–F669.
 2. Eliaz N., Gileadi E. Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with Transition Metals *Modern Aspects of Electrochemistry*. 2008. 42. ed. C. Vayenas et al., Springer, New York.
 3. Vernickaite E., Tsyntaru N., Sobczak K., Cesiulis H. Electrodeposited tungsten-rich Ni-W, Co-W and Fe-W cathodes for efficient hydrogen evolution in alkaline medium. *Electrochimica Acta*. 2019. 318: 597.
 4. Манилевич Ф.Д., Козин Л.Ф., Машкова Н.В., Куцый А.В. Снижение перенапряжения выделения водорода на стальных катодах путем модифицирования их поверхности электролитическими сплавами. *Вопросы химии и химической технологии*. 2011. 2(4): 52.
 5. Vernickaite E., Bersirova O., Cesiulis H. and Tsyntaru N. Design of Highly Active Electrodes for Hydrogen Evolution Reaction Based on Mo-Rich Alloys Electrodeposited from Ammonium Acetate Bath. *Coatings*. 2019. 9(85). – doi:10.3390/coatings 9020085
 6. Rhenium, in: ASM Handbook, vol. 2, 10th ed., ASM International, Ohio. 1990. p. 1150.
 7. Eliaz N., Gileadi E. Induced codeposition of alloys of tungsten, molybdenum and rhenium with transition metals, in: C.G. Vayenas, R.E. White, M.E. Gamboa-Aldeco (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*. 42. Springer, New York. 2008. P. 191 (Chapter 4).
 8. Naor A., Eliaz N., Gileadi E. Electrodeposition of Alloys of Rhenium with Iron-Group Metals from Aqueous Solutions *J. Electrochemical Society*. 2010. 157: 422.
 9. Jaksic M.M. Electrocatalysis of Hydrogen

REFERENCES

1. Tsyntaru N., Dikusar A., Cesiulis H. et al. Tribological and corrosive characteristics of electrochemical coatings based on cobalt and iron superalloys *Powder Metall Met. Ceram.* 2009. 48: 419.

- Evolution in the Light of the Brenner-Engel Theory for Bonding in Metals and Intermetallic Phases. *Electrochim. Acta*. 1984. **29**: 1539.
10. Naor A., Eliaz N., Gileadi E. Electrodeposition of rhenium–nickel alloys from aqueous solutions. *Electrochimica Acta*. 2009. **54**: 6028.
 11. Berezina S.I., Keshner T. D., Sharapova L. G. Influence of the composition of the iron subfamily element complexes on the stimulated cathodic reduction of rhenate- ions into an alloy of citrate-glycinate electrolytes *Elektrokhimiya*. 1994. **30**: 174.
 12. Schalenbach M., Zeradjanin A., Kasian O., Cherevko S., Mayrhofer K. J.J. A Perspective on Low-Temperature Water Electrolysis – Challenges in Alkaline and Acidic Technology. *Int. J. Electrochem. Sci*. 2018. **13**:1173.
 13. Японцева Ю. С., Мальцева Т. В., Кублановський В. С. Особливості електроосадження сплава кобальт – вольфрам – реній // Укр. хім. журн. 2019. **85**: 80.
 14. Ермоленко И. Ю., Ведь М. В., Сахненко Н. Д., Каракуркчи А. В., Мирная Т. Ю. Особенности соосаждения железа (III) с молибденом из цитратных электролитов. *Вопросы химии и химической технологии*. Днепропетровск: ГБУЗ УГХТУ. 2015. **6**(104): 47.
 15. Quaino P., Juarez F., Santos E. and Schmickler W. Volcano plots in hydrogen electrocatalysis – uses and abuses Beilstein *J. Nanotechnol*. 2014. **5**: 846.
 16. Conway B.E., Tilak B.V. Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of H₂, and the role of chemisorbed H. *Electrochimica Acta*. 2002. **47**:3571.
 17. Kuznetsov V.V., Gamburg Yu.D., Zhulikov V.V., Krutskikh V.M., Filatova E.A., Trigub A.L., Belyakova O.A. Electrodeposited NiMo, CoMo, ReNi, and electrodeless NiReP alloys as cathode materials for hydrogen evolution reaction // *Electrochimica Acta*. 2020, DOI: 10.1016/j.electacta.2020.136610.
 18. Wang C., Bilan H. K., Podlaha E. J. Electrodeposited Co-Mo-TiO₂ Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction *J. Electrochemical Society*. 2019. **166**(10): F661.

Стаття надійшла 12.06.19.