

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

О. В. Долгих, Н. В. Соцкая, Ю. Г. Кравцова, О. В. Слепцова*

Воронежский государственный университет,

** Воронежский государственный архитектурно-строительный университет*

Проведено исследование влияния толщины сплава Ni-6P, а также состава и структуры сплавов Ni-P, Ni-S и Ni-P-S, полученных электроосаждением на никелевый электрод, на их каталитическую активность в реакции выделения водорода (РВВ). Установлено, что переход от компактного никелевого электрода к тонким пленкам сплава Ni-6P сопровождается ускорением РВВ примерно в 2.5 раза; при последующем росте толщины покрытия скорость реакции снижается. Внедрение фосфора в кристаллическую решетку никеля в небольших количествах (до ~5%) приводит к росту каталитической активности поверхности, которая при дальнейшем увеличении содержания снижается, а затем выходит на постоянное значение при ~15% P. Включение серы в покрытие заметно уменьшает перенапряжение выделения водорода. Найдено положительное влияние абсорбированного водорода на каталитические свойства покрытия. Получены экспериментальные данные, подтверждающие существование прямой корреляции между способностью сплава поглощать водород и его электрокаталитической активностью в РВВ.

ВВЕДЕНИЕ

Реакция выделения водорода (РВВ) из водных растворов кислот и щелочей представляет собой один из наиболее важных технологических процессов, поскольку водород является одним из перспективных кандидатов на роль “топлива будущего” [1, 2]. Основной проблемой водородных топливных элементов является подбор эффективных и экономически выгодных катализаторов. Исторически в качестве материалов электрода использовались металлы платиновой группы. В последнее десятилетие им на смену приходят гораздо более дешевые катализаторы, представляющие собой различные сплавы никеля с металлическими и неметаллическими компонентами [3—6]. Среди таких материалов важное место занимают сплавы никеля с фосфором и серой, однако данные по их каталитической активности в реакции выделения водорода зачастую противоречивы. Так, например, в работах [7, 8] было показано, что электроосажденные сплавы Ni-P и Ni-S значительно ускоряют выделение водорода; авторы [9, 10], напротив, обнаружили ухудшение каталитических свойств никелевых сплавов по мере увеличения содержания неметаллического компонента. Анализ имеющихся литературных источников показывает, что каталитическая активность таких электродов может меняться на не-

сколько порядков в зависимости от состава электролита и условий получения сплавов, т.е. от их состава и структуры. В связи с этим целью данной работы являлось установление влияния толщины, состава и структуры покрытия, а также влияния абсорбированного водорода на каталитическую активность сплавов Ni-P, Ni-S и Ni-P-S в реакции выделения водорода.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования реакции выделения водорода проводили методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала на Ni(99.9)-электроде ($S = 0.50 \text{ см}^2$) в деаэрируемом растворе $0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Снимали катодные поляризационные кривые в квазистационарном режиме со скоростью сканирования потенциала $v_1 = 0.005 \text{ В/с}$. За скорость процесса принимали значение катодного тока при постоянном потенциале, нормированное на истинную поверхность, площадь которой находили, определяя величину фактора шероховатости по методике, описанной в [11]. В качестве потенциала сравнения было выбрано значение $E = -0.70 \text{ В}$ (здесь и далее потенциалы приведены относительно стандартного водородного электрода). Перед каждым экспериментом на рабочий электрод наносили пленку сплава никеля определенного состава толщиной ~0.07 мкм, изменяя потенциал от -0.2 до -1.2 В ($v_2 = 0.050 \text{ В/с}$). Составы электролитов, использованных для получения покрытий, представлены в табл. 1. Покрытия переменной толщины получали потенциостатически при $E = -0.73 \text{ В}$.

© Долгих О. В., Соцкая Н. В., Кравцова Ю. Г., Слепцова О. В., 2007

Составы электролитов

Компонент	Концентрация, моль/л			
	1	2	3	4
NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.08	0.08	0.08	0.08
NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O	0.24	0.001—0.100	—	0.24
NH ₂ CH ₂ COOH	0.20	0.20	0.20	0.20
CH ₃ COONa	0.12	0.12	—	0.12
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	—	—	0.50	—
(NH ₂) ₂ CS	—	—	1·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁴

Толщину пленки оценивали по формуле:

$$h, \text{ мкм} = \int_0^t \frac{i \cdot M}{nF \cdot d} d\tau \times 10^4, \quad (1)$$

где i — плотность тока, А/см²; M — средняя молярная масса сплава, г/моль; d — плотность сплава, г/см³; t — продолжительность электролиза, с. Значения M и d для разных составов вычислялись по формуле:

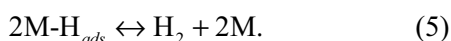
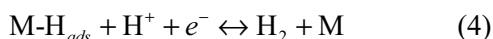
$$g = x_1 g_1 + x_2 g_2, \quad (2)$$

где g_i — парциальное свойство, x_i — доля компонента в сплаве.

Составы никелевых сплавов устанавливали на основе данных рентгенофлуоресцентного анализа, проводимого на приборе VRA-30 (30 кВ, 30 мА, сцинтилляционный счетчик, кристалл-анализатор LiF (200), время экспозиции 30 сек). Информацию о структуре покрытий получали посредством рентгеноструктурного анализа на приборе ДРОН-3 (Cu K_α-излучение, 35 кВ, 20 мА).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно современным электрохимическим представлениям реакция выделения водорода ($2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$) на металлическом электроде М протекает по следующему механизму [12—14]:



М здесь представляет собой свободную металлическую поверхность (т.е., Ni), а M-H_{ads} — адсорбированный атомарный водород. Для металлов, являющихся хорошими катализаторами РВВ, к каковым относится и никель, реакция Тафеля (5) является скоростьюопределяющей стадией при ма-

лых перенапряжениях, тогда как при увеличении η_{H} лимитирующей стадией процесса становится реакция Гейровского (4) [15].

Исследование влияния различных факторов на каталитическую активность никелевых сплавов в реакции выделения водорода было начато с определения зависимости скорости катодного процесса от толщины покрытия. С этой целью на рабочий электрод потенциостатически осаждали покрытие из электролита 1 (табл. 1) в течение различного времени. При этом получали сплав Ni-P, содержащий 6% фосфора (Ni-6P), толщина которого менялась от 0.03 до 1.20 мкм. Оказалось, что переход от компактного никелевого электрода к тонким пленкам сплава сопровождается ускорением реакции выделения водорода примерно в 2.5 раза, однако рост толщины покрытия приводит к тому, что скорость реакции снижается (рис. 1). Поскольку приведенные данные нормированы на величину фактора шероховатости, наблюдаемая зависимость не связана с развитием или сглаживанием поверхности по мере увеличения толщины покрытия. По мнению автора [16], снижение скорости РВВ по мере утолщения пленки сплава может быть связано с накоплением внутренних напряжений в его структуре.

Следующим шагом являлось установление зависимости каталитической активности никель-фосфорных сплавов в РВВ от их состава, который варьировали, изменяя в широких пределах концентрацию гипофосфита натрия в электролите никелирования. Использование электролита 2 (табл. 1) позволяло получать покрытия, содержание фосфора в которых менялось от 0.5 до 31.5%. Найденная зависимость плотности катодного тока i_k от % P представлена на рис. 2. Видно, что скорость реакции растет с увеличением содержания неметаллического компонента до ~5%, а затем снижается и

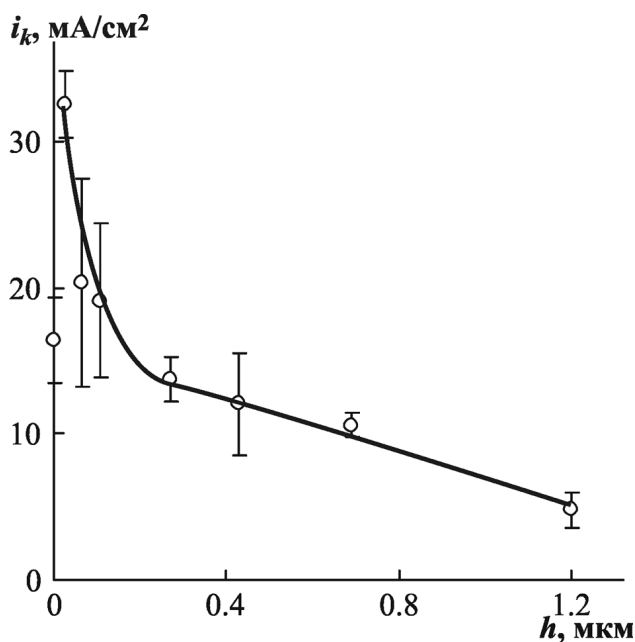


Рис. 1. Влияние толщины пленки сплава Ni-6P на его каталитическую активность в реакции выделения водорода

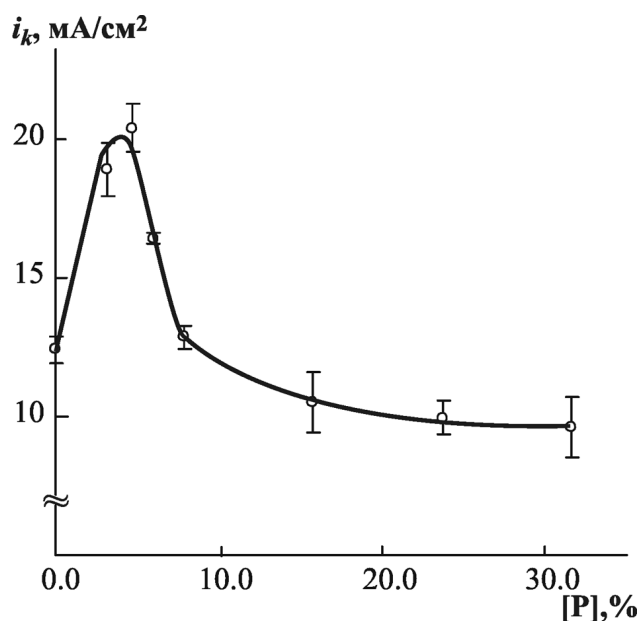


Рис. 2. Зависимость каталитической активности Ni,P-сплавов в реакции выделения водорода от их состава

примерно при 15% фосфора выходит на постоянное значение. Это, по-видимому, связано с тем, что при данном составе вся поверхность сплава покрывается элементарным фосфором. Такой же точки зрения придерживаются и авторы [10].

Полученные закономерности могут быть объяснены с позиций изменения как геометрической структуры поверхности, так и электронной конфигурации никеля при внедрении в его кристаллическую решетку фосфора. С одной стороны, скорость реакции депротонирования (3) определяется силой связи адсорбированного протона с поверхностью, которая в свою очередь зависит от электронной структуры металла. Для протекания этой реакции требуется наличие свободных *d*-состояний и неспаренных электронов [12]. При сплавообразовании с никелем фосфор, не имеющий *d*-электронов, выступает в роли акцептора, уменьшая, таким образом, количество пригодных для связывания протона состояний. Как следствие, электронная конфигурация никеля отклоняется от оптимальной, и каталитическая активность Ni,P-сплавов уменьшается с увеличением содержания неметалла. С другой стороны, изменение состава Ni,P-сплавов сопровождается изменением структуры покрытия от кристаллической к аморфной, как показал анализ фрагментов дифрактограмм образцов покрытий, полученных при различных концентрациях гипофосфита натрия (рис. 3). Об этом свидетельс-

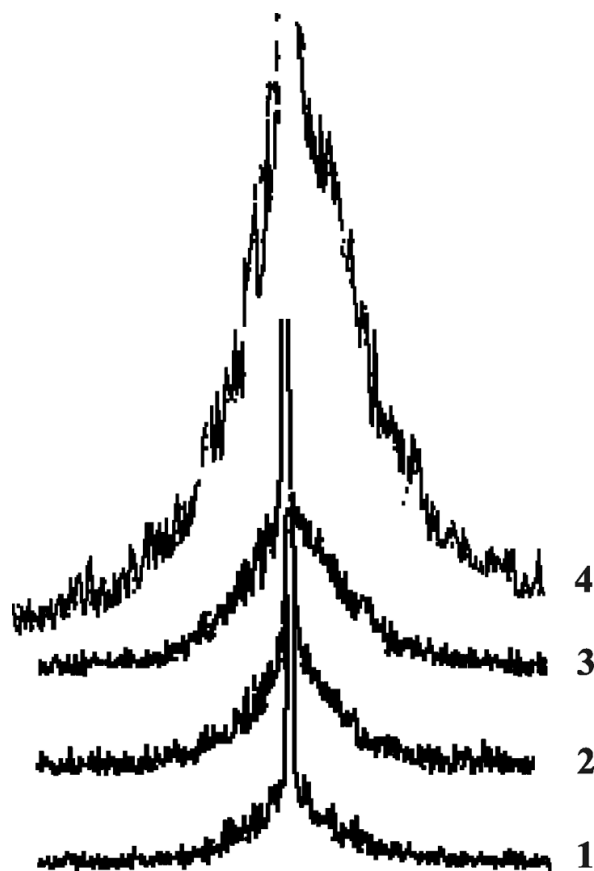


Рис. 3. Фрагмент дифрактограмм в области углов $2\theta = 41-47^\circ$ пленок свежесоздаваемых Ni,P-сплавов, полученных из электролита №2. Содержание фосфора: 1 — 0; 2 — 6; 3 — 15; 4 — 31%

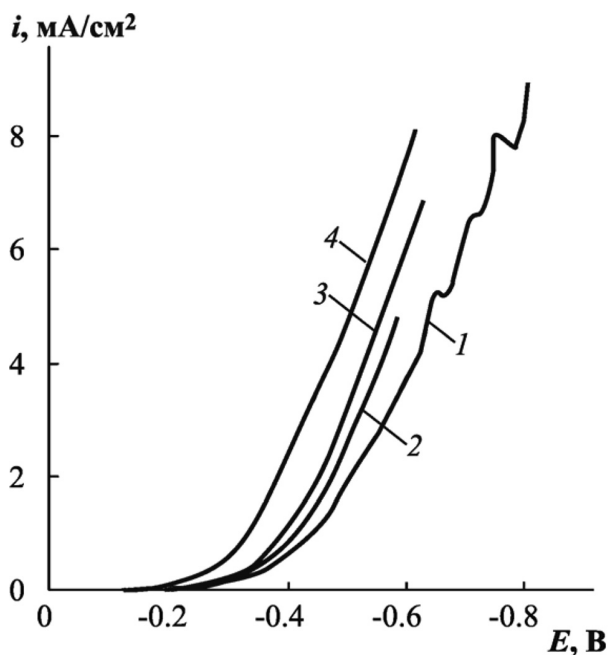


Рис. 4. Катодные поляризационные кривые, снятые в 0.05 M H₂SO₄ на Ni-электроде с различными покрытиями: 1 — Ni; 2 — Ni-P; 3 — Ni-S; 4 — Ni-P-S

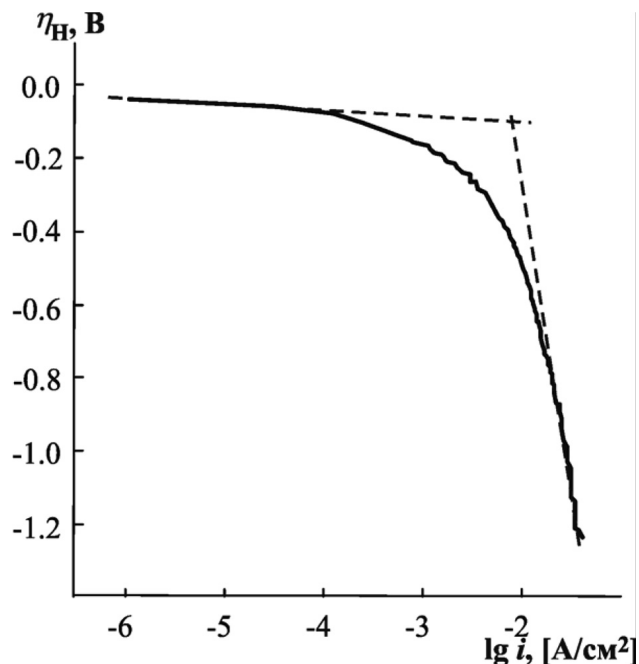


Рис. 5. Типичная катодная поляризационная кривая выделения водорода в тафелевских координатах

твует размывание рефлекса Ni от плоскости (111) при 41—47° угла 2θ с увеличением % P. Таким образом, каталитические свойства Ni,P-сплавов в реакции выделения водорода определяются совместным действием двух факторов: электронного и геометрического, влияние которых направлено на уменьшение скорости катодного процесса с ростом содержания фосфора.

Отдельно было изучено влияние включения в покрытие серы на его каталитические свойства. С этой целью осаждали пленки сплавов Ni-S и Ni-P-S, используя в качестве источника серы тиомочевину (электролиты 3 и 4, табл. 1). Эти сплавы содержат около 2% серы и, как показали результаты РСА, характеризуются большей аморфностью по сравнению с электролитическим никелем и Ni,P-покрытием с тем же содержанием фосфора. Поэтому можно было ожидать уменьшения скорости исследуемой реакции. Однако оказалось, что включение серы в обоих случаях приводит к заметному уменьшению перенапряжения выделения водорода (рис. 4). Полученный результат объясняется, вероятно, тем, что атомы серы характеризуются ярко выраженными донорными свойствами, и их присутствие в сплаве способствует образованию связи M-H_{ads} и, как следствие, ускорению процесса.

Для нахождения зависимости кинетических параметров процесса от состава никелевых покры-

тий экспериментальные данные были обработаны в тафелевских координатах $\eta - \lg i$. На поляризационной кривой можно выделить два линейных участка, соответствующих областям низких ($\eta_H < -0.3$ В) и высоких ($\eta_H < -0.6$ В) перенапряжений восстановления ионов водорода (рис. 5). Значения наклонов b для области малых перенапряжений приведены в табл. 2. Они колеблются в пределах 50—140 мВ, хорошо согласуясь с литературными данными. Изменение наклона поляризационной кривой свидетельствует, вероятно, о смене механизма реакции выделения водорода.

Дальнейшее изучение факторов, влияющих на каталитическую активность никелевых покрытий, было проведено с помощью метода многоциклового вольтамперометрии. Для этого потенциал электрода сдвигали от стационарного значения в катодном направлении до -0.8 В, а затем в анодном — до $+0.7$ В. Было обнаружено два типа i, E -зависимостей. На циклограммах первого типа по мере увеличения числа циклов наблюдается рост максимальных плотностей катодного тока, соответствующего выделению водорода, и анодного, отвечающего окислению водорода, абсорбированного поверхностью (рис. 6а). Такой тип вольтамперных кривых характерен только для компактного никеля. Для электродов с нанесенным покрытием, наоборот, регистрируемые катодные и анодные токи уменьшаются по мере увеличения номера цикла

Значения тафелевских наклонов b для реакции выделения водорода на Ni-электроде с различными покрытиями

Покрытие	$-b$, В/дес		
	эксперимент	литературные данные	
—	0.120 ± 0.012	0.122	[14]
Ni	0.130 ± 0.019	0.130	[14, 17]
Ni-3P	0.098 ± 0.012	0.090	[4]
Ni-6P	0.142 ± 0.023	0.150	[4]
Ni-15P	0.123 ± 0.003	—	
Ni-24P	0.071 ± 0.009	0.072	[16, 17]
Ni-32P	0.075 ± 0.011	—	
Ni-S	0.060 ± 0.014	0.075	[16]
Ni-P-S	0.060 ± 0.025	—	

(рис. 6б), причем величины катодных и анодных максимумов тока меняются симбатно при изменении каталитической активности поверхности. Найденные закономерности можно объяснить, если учесть, что Ni весьма склонен к абсорбции водорода, электроны которого, по данным [17], оказывают сильное воздействие на электронную структуру самого никеля и его сплавов, способствуя образованию связи $M-H_{ads}$. Снижение скорости выделения водорода на пленках сплавов Ni-P, Ni-S

и Ni-P-S связано, скорее всего, с частичным растворением покрытия во время анодного цикла. Полученные данные свидетельствуют о наличии определенной корреляции между способностью сплава абсорбировать водород и его каталитическими свойствами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование влияния толщины сплава Ni-6P, а также состава и структуры сплавов

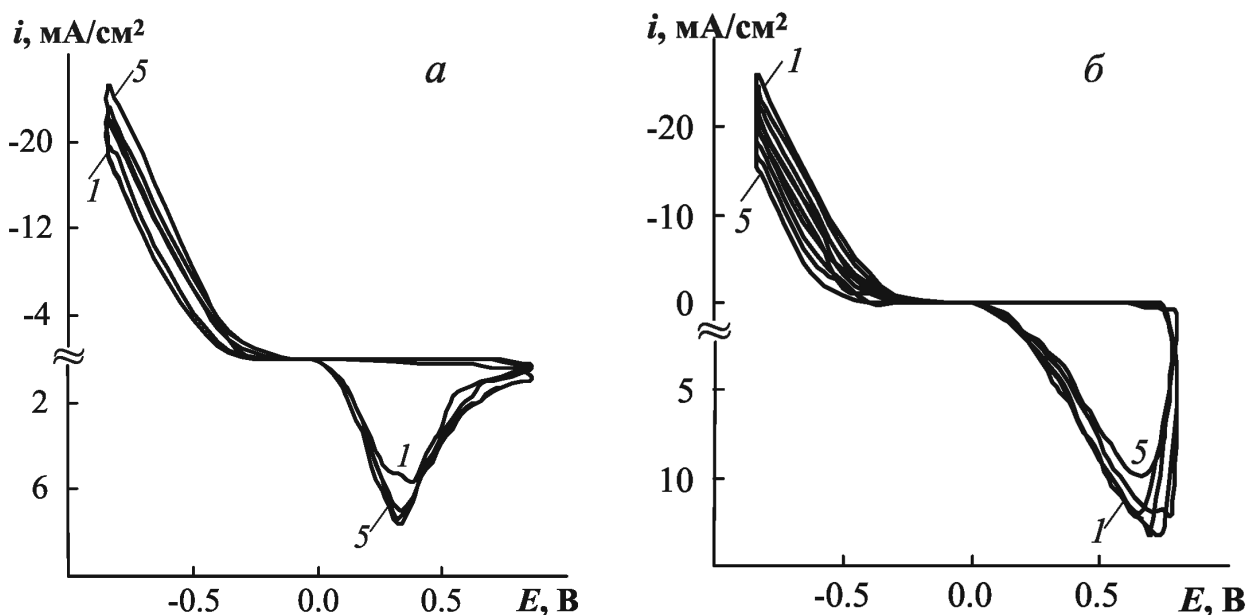


Рис. 6. Циклические вольтамперные кривые в $0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, снятые на компактном никелевом электроде (а) и на пленке сплава Ni-P-S (б)

Ni-P, Ni-S и Ni-P-S, полученных электроосаждением на никелевый электрод, на их каталитическую активность в реакции выделения водорода. Установлено, что переход от компактного никелевого электрода к тонким пленкам сплава Ni-6P сопровождается ускорением РВВ примерно в 2.5 раза; при последующем росте толщины покрытия скорость реакции снижается, что, вероятно, связано с накоплением внутренних напряжений в его структуре.

Внедрение фосфора в кристаллическую решетку никеля в небольших количествах (до ~5%) приводит к росту каталитической активности поверхности, которая при дальнейшем увеличении содержания снижается, а затем выходит на постоянное значение при ~15% P. Подобное поведение объясняется, с одной стороны, отклонением электронной конфигурации никеля от оптимальной, а с другой — аморфизацией покрытия с ростом содержания неметаллического компонента. Включение серы в покрытие заметно уменьшает перенапряжение выделения водорода благодаря ее ярко выраженным электронодонорным свойствам, способствующим образованию связи $M-H_{ads}$.

Найдено положительное влияние абсорбированного водорода на каталитические свойства покрытия. Получены экспериментальные данные, подтверждающие существование прямой корреляции между способностью сплава поглощать водород и его электрокаталитической активностью в РВВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dunn S.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* — 2002. — V. 27. — P. 235.
2. *Dincer I.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* — 2002. — V. 27. — P. 265.
3. *Lu G., Evans P., Zangari G.* // *J. Electrochem. Soc.* — 2003. — V. 150, No. 5. — P. A551.
4. *Paseka I., Velicka J.* // *Electrochim. Acta* — 1997. — V. 42, No. 2. — P. 237.
5. *Jukic A., Metikoš-Hukovic M.* // *Electrochim. Acta* — 2003. — V. 48. — P. 3929.
6. *Burchardt T.* // *Int. J. Hydrogen Energy* — 2002. — V. 27. — P. 323.
7. *Paseka I.* // *Electrochim. Acta* — 1993. — V. 38. — P. 2449.
8. *Paseka I.* // *Electrochim. Acta* — 1995. — V. 40. — P. 1633.
9. *Gonzalez E.R., Tremilliosi-Filho G., de Giz M.J.* // *Curr. Top. Electrochem.*, — 1993. — V. 2. — P. 167.
10. *Shervedani R.K., Lasia A.* // *J. Electrochem. Soc.* — 1997. — V. 144, No. 2. — P. 511.
11. *Щеблыкина Г.Е., Бобринская Е.В., Введенский А.В.* // *Защита металлов.* — 1998. Т. 34. С. 11.
12. *Jaksic M.M.* // *Int. J. Hydrogen Energy* — 1987. V. 12. — P. 727.
13. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А.* *Электрохимия.* — М.: Химия, 2001. — С. 563.
14. *Тамм Ю., Тамм Л., Арольд Я.* // *Электрохимия* — 2004. — Т.40. — С. 1343.
15. *Gileadi E.* *Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers and Material Scientists, Weinheim, Germany: VCH, 1993. P. 164.*
16. *Paseka I.* // *Electrochim. Acta* — 2001. — V. 46. — P. 921.
17. *Krolkowski A., Wiecko A.* // *Electrochim. Acta.* — 2002. — V. 47. — P. 2065.