

**УДК 541.138.3**

## **ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ РАСТВОРА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ НА ТИТАНОВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ С РОДИЕВЫМ ПОКРЫТИЕМ И БЕЗ ПОКРЫТИЯ**

*Куцый А.В., Манилевич Ф.Д., Козин Л.Ф.*

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины  
E-mail: kutsyi@ionc.kiev.ua*

Разработан способ нанесения родиевого покрытия на титановые электроды. Получены поляризационные кривые катодного выделения водорода из 20% раствора серной кислоты (25–55°C) на титановых электродах, покрытых тонкой родиевой пленкой, и на титане без покрытия. Определены и сопоставлены кинетические параметры выделения водорода на исследованных электродах.  
**Ключевые слова:** выделение водорода, перенапряжение, титановые электроды, родиевое покрытие.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Прогресс человечества сопровождается постоянным возрастанием потребления всех видов энергии. В данное время основные потребности в энергии покрываются за счет ископаемых энергоресурсов, которые являются исчерпаемыми. Кроме того, широкое использование нефти, газа и угля приводит к усложнению экологической обстановки на нашей планете. Одним из перспективных направлений в энергетике будущего является создание и развитие водородной энергетики [1]. Электрохимическая технология получения водорода из воды обладает рядом несомненных преимуществ по сравнению с другими известными технологиями его получения, но требует значительных затрат электроэнергии. Для интенсификации процесса электрохимического разложения воды и снижения затрат электроэнергии на его проведение разрабатываются каталитически активные материалы катодов и анодов. В данной работе выполнены сравнительные исследования закономерностей выделения водорода при электролизе раствора серной кислоты на титановых электродах, поверхностно модифицированных электролитическим родием, и на титановых электродах без покрытия.

Титановые электроды химически устойчивы во многих агрессивных средах, однако, перенапряжение выделения водорода на нем имеет высокое значение [1]. Родий также устойчив во всех кислотах и перенапряжение выделения водорода на нем значительно ниже, чем на титане, однако стоимость родиевых электродов слишком велика [2]. Титановые электроды с родиевым покрытием могут быть достаточно дешевыми и обладать низкими значениями перенапряжения выделения на них водорода.

Нанесение родиевого покрытия на титан затруднено, поскольку на титане существует плотная оксидная пленка. При катодной поляризации титана, сопровождающейся выделением водорода, на поверхности электрода могут образовываться гидриды, а выделяющийся водород растворяется в титане, что является одной из причин его дефектов и трещин [3]. Все это осложняет получение на титане родиевого покрытия, прочно сцепленного с электродной основой.

### **МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ**

Для модифицирования поверхности титановых (Вt1-0) электродов применили серноокислый электролит родирования с содержанием родия 5 г/л (рН 1.1). Подготовка титановых электродов включала механическую полировку рабочей поверхности, обезжиривание в этиловом спирте и травление в смеси азотной (50 об. %) и фтористоводородной (25 об. %) кислот на протяжении 2–3 минут при комнатной температуре. Состав раствора для травления периодически корректировали добавлением плавиковой кислоты. После травления электроды тщательно промывали дважды дистиллированной водой. Родий осаждали на катодах в течение 20 минут при плотности тока 3 А/дм<sup>2</sup> и температуре электролита 20°C. Нерабочая поверхность катодов была изолирована полиэтиленом и эпоксидным лаком.

Морфологию поверхности титановых электродов до и после осаждения родиевого покрытия исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JCM-5000 (NeoScope). Электрохимические измерения на подготовленных титановых электродах проводили в 20% растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с помощью потенциостата-гальваностата IPC-Pro M, соединенного с компьютером. При этом применили стандартную трехэлектродную электрохимическую ячейку, снабженную термостатирующей рубашкой. Катодное и анодное пространства ячейки были разделены стеклянным фильтром. Для деаэрации католита использовали высокочистый аргон. Требуемую температуру электролита поддерживали с помощью термостата U-4. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую пластину. Все потенциалы измерены и приведены относительно хлоридсеребряного электрода сравнения.

### **РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

На рис. 1. приведены микрофотографии поверхности протравленного титанового электрода и титанового электрода с тонким родиевым покрытием. Видно, что размеры отдельных образований на поверхности родиевого покрытия, различимых при увеличении в 10000 раз, составляют 0.83–0.92 мкм, причем поверхность таких образований также является развитой, что позволяет говорить о микро- и наноструктуре поверхности родиевого покрытия. Установили, что морфология поверхности модифицированных электродов зависит от плотности тока и продолжительности осаждения покрытия. Увеличение плотности тока приводит к образованию покрытий с более развитой поверхностью, но более напряженных и хрупких.

На рис. 2 представлены потенциодинамические (2 мВ/с) поляризационные кривые выделения водорода из 20% раствора  $H_2SO_4$  на титане без покрытия и на титане с родиевым покрытием. Видно, что на электродах, поверхностно модифицированных родиевым покрытием, достигнута значительная деполяризация

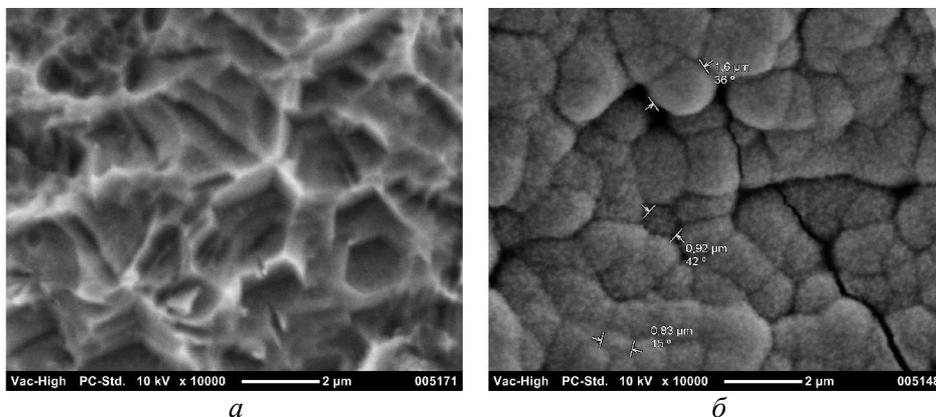


Рис. 1. Микрофотографии поверхности титанового электрода после травления (а) и поверхности электролитического родиевого покрытия, нанесенного на титановый электрод (б).

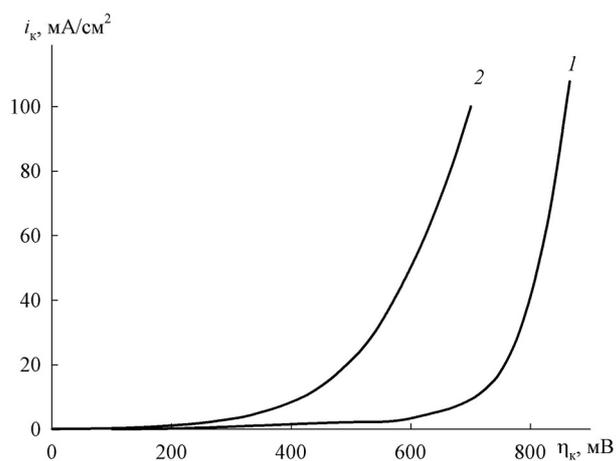


Рис. 2. Потенциодинамические (2 мВ/с) поляризационные кривые выделения водорода из 20 % раствора  $H_2SO_4$  (25°C) на титане без покрытия (1) и на титане, покрытом родием (2).

выделения водорода. При плотности тока  $100 \text{ mA/cm}^2$  и температуре 25°C разница перенапряжений выделения водорода на титане без покрытия и на титане, покрытом родием, составляет 160 мВ.

Для детального исследования кинетики выделения водорода на таких электродах были сняты катодные поляризационные кривые при нескольких температурах раствора кислоты в диапазоне от 25 до 55°C и построены в тафельевых координатах (см. рис. 3). Как видно из рис. 3, перенапряжение выделения водорода на обоих электродах уменьшается при увеличении температуры. Угловые коэффициенты ( $b_k$ ) прямолинейных участков поляризационных кривых, полученных на титане без покрытия, изменяются от 199 мВ при 25°C до 215 мВ при 55°C, а значения  $b_k$  кривых, полученных на титане с родиевым покрытием, возрастают от 216 мВ при 25°C до 274 мВ при 55°C. Близкие значения коэффициентов  $b_k$ , характеризующих катодное выделение водорода на титане без покрытия и на титане, покрытом родием, свидетельствует о протекании электродного процесса по одинаковому механизму на обоих исследованных электродах. Очевидно, что механизм выделения водорода на этих электродах является сложным, возможно параллельное протекание нескольких процессов. Согласно [3], разряд ионов водорода на не модифицированном титановом электроде может сопровождаться образованием гидридов титана и разрушением его оксидной пленки.

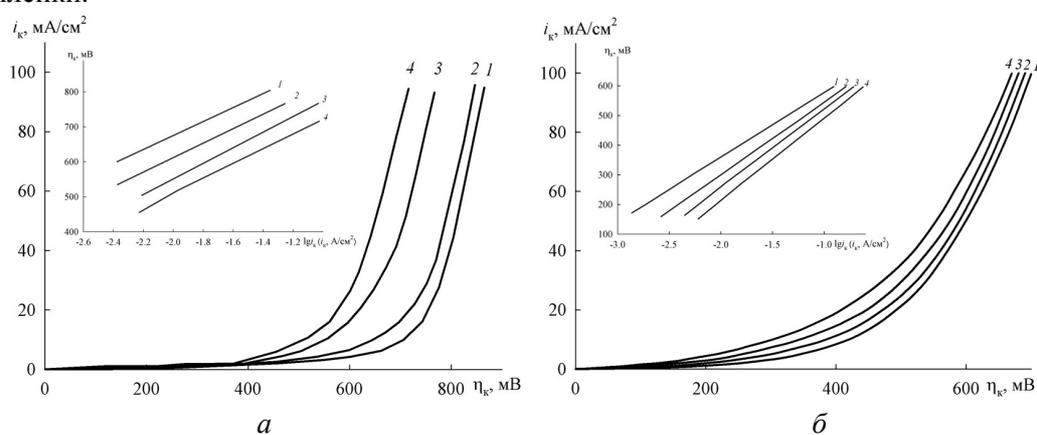


Рис. 3. Поляризационные кривые выделения водорода из 20% раствора  $H_2SO_4$  на титане без покрытия (а) и на титане с родиевым покрытием (б) при температурах (°C): 1 – 25, 2 – 35, 3 – 45, 4 – 55.

Политемпературные поляризационные кривые выделения водорода из раствора кислоты на исследованных электродах использовали для расчета значений реальной энергии активации ( $A_0$ ) этого процесса при нулевом перенапряжении. Токи обмена ( $i_0$ ) определили путем экстраполяции прямолинейных участков зависимостей  $\eta_k - \lg i_k$  до нулевого значения  $\eta_k$ . Установили, что значения  $i_0$  титанового электрода без покрытия изменяются от  $4,17 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup> при 25°C до  $4,36 \cdot 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup> при 55°C, а титановый электрод, модифицированный родиевым покрытием, обладает током обмена, равным  $2,24 \cdot 10^{-4}$  А/см<sup>2</sup> при 25°C и  $1,7 \cdot 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup> при 55°C. Видно, что значения  $i_0$  поверхностно модифицированного электрода почти на 2 порядка

превышают значения  $i_0$  электрода без покрытия, что свидетельствует о более высокой каталитической активности модифицированного электрода в реакции катодного выделения на нем водорода.

Значение  $A_0$  при выделении водорода на титане без покрытия составляло 66,8 кДж/моль, а при выделении водорода на титане с родиевым покрытием  $A_0=54,4$  кДж/моль. Следовательно, скорость катодного выделения водорода на обоих исследованных электродах лимитируется кинетическими ограничениями.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Модифицирование поверхности титановых электродов тонким родиевым покрытием позволяет значительно снизить перенапряжение катодного выделения на них водорода из раствора серной кислоты. Значения наклонов тафелевых участков поляризационных кривых выделения водорода на титановых электродах с родиевым покрытием и без покрытия свидетельствуют, что механизм данного электродного процесса на обоих электродах одинаковый и сложный.
2. Сравнение токов обмена исследованных электродов показало, что более высокой каталитической активностью обладает поверхностно модифицированный электрод. Скорость выделения водорода на титановых катодах с родиевым покрытием и без покрытия лимитируется кинетическими ограничениями.

#### Список литературы

1. Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология: проблемы и перспективы / Л.Ф.Козин, С.В. Волков – Киев: Наукова думка, 2006. – 775 с.
2. Лайнер В.И. Современная гальванотехника / В.И. Лайнер – М.: Металлургия, 1967. – 384 с.
3. Николаева А.Н., Харченко С.Ю., Кудияров В.Н. Накопление и распределение водорода в сплаве Вт1-0 при электролитическом методе насыщения / А.Н. Николаева, С.Ю. Харченко, В.Н. Кудияров // Современные техника и технологии. Сборник трудов XIX международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Томск, Изд-во Томского политехн. университета, 2013. – Т. 2. – С. 114–115.

**Куций А.В. Закономірності виділення водню з розчину сірчаної кислоти на титанових електродах з родієвим покриттям та без покриття / А.В. Куций, Ф.Д. Манілевич, Л.Х. Козин // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С. 278-284.**

Розроблений спосіб нанесення родієвого покриття на титанові електроди. Одержані поляризаційні криві катодного виділення водню з 20% розчину сірчаної кислоти (25–55°C) на титанових електродах, покритих тонкою родієвою плівкою, та на титані без покриття. Визначені та співставлені кінетичні параметри виділення водню на досліджених електродах.

**Ключові слова:** виділення водню, перенапряга, титанові електроди, родієве покриття.

**REGULARITIES OF HYDROGEN EVOLUTION FROM SULPHURIC ACID SOLUTION ON TITANIUM ELECTRODES WITH RHODIUM COATING AND WITHOUT COATING***Kutsyi A.V., Manilevich F.D., Kozin L.F.**V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry, NAS of Ukraine  
E-mail: kutsyi@ionc.kiev.ua*

The electrochemical technology for hydrogen production has doubtless advantages but this technology requires a lot of electricity. Catalytically active cathodic and anodic materials are developed to intensify the process of electrochemical decomposition of water and to reduce the electric power consumption for its realization. The object of this work is to study the regularities of hydrogen evolution on titanium electrodes the surfaces of which are modified with electrolytic rhodium and on the titanium without rhodium coating in the electrolysis of sulfuric acid solution.

A rhodium sulfate electrolyte containing rhodium 5 g/l (pH 1.1) was used for surface modification of titanium electrodes. Preparation of titanium electrodes included working surface mechanical polishing, degreasing with ethanol and etching in a mixture of nitric (50 vol. %) and hydrofluoric (25 vol. %) acids for 2-3 minutes at room temperature. After etching the electrodes were thoroughly washed with bidistilled water. Rhodium was deposited onto titanium cathodes during 20 min at a current density of 3 A/dm<sup>2</sup> and an electrolyte temperature of 20°C. Non-operating electrode surface was insulated with polyethylene and epoxy resin.

The electrode surface morphology was examined by means of a scanning electron microscope Jeol JCM-5000 (NeoScope). A size of individual features on the surface of modified electrode, discernible at ×10,000 magnification, is 0.83–0.92 μm, but their surface is developed too. It was found that the surface morphology of the modified electrodes depends on the current density and the duration of coating deposition. Increasing the current density leads to the formation of coatings which have a more developed surface, but are more stressed and brittle.

Polarization curves of hydrogen evolution on titanium electrodes with rhodium coating and without coating from 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution was obtained at several solution temperatures. The slopes of the straight-line sections of the cathodic polarization curves in semilogarithmic coordinates ( $b_c$ ) vary from 216 mV at 25°C to 274 mV at 55°C for electrode with rhodium coating and from 199 mV at 25°C to 215 mV at 55°C for electrode without coating. Such  $b_c$  values are evidence of the complex mechanisms of the investigated electrode process on the both electrodes.

Polytemperature polarization curves were used to calculate the real activation energy ( $A_0$ ) of the electrode process at the zero overpotential by means of a temperature-kinetic method. Exchange currents ( $i_0$ ) vary from  $2.24 \cdot 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup> at 25°C to  $1.7 \cdot 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup> at 55°C for electrode with rhodium coating and from  $4.17 \cdot 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> at 25°C to  $4.36 \cdot 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> at 55°C for electrode without coating. Such  $i_0$  values are evidence the higher catalytic activity of the electrode with rhodium coating. Calculated  $A_0$  values were 54.4

kJ/mol for electrode with rhodium coating and 66.8 for electrode without coating. These  $A_0$  values indicate that the rate of the studied process is limited by kinetic restrictions on the both electrodes.

**Keywords:** hydrogen evolution, overpotential, titanium electrodes, rhodium coating.

#### References

1. Kozin L.F., Volkov S.V. *Modern power engineering and ecology: Problems and perspectives*, 775 p. (Naukova Dumka, Kiev, 2006) (in Russian).
2. Linder V.I. *Modern galvanic technique*, 384 p. (Metallurgy, Moscow, 1967) (in Russian).
3. Nikolaev A.N., Kharchenko S.Y., Kudiyarov V.N. Accumulation and distribution of hydrogen in the alloy Bt1-0 at the electrolytic method of saturating, *Modern equipment and technology. Proceedings of the XIX International Scientific and Practical Conference of Students and Young Scientists* (Publishing House of Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 2013), V. 2, P. 114 (in Russian).

Поступила в редакцию 17.08.2013 г.