

УДК 544.654.076.324.4:546.11

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЯХ, СОДЕРЖАЩИХ ПЕНТАОКСИД ВАНАДИЯ, НИОБИЯ ИЛИ ТАНТАЛА

Манилевич Ф.Д., Козин Л.Ф., Машкова Н.В., Куцый А.В.

*Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, г Киев
E-mail: fedor@ionc.kar.net*

Разработан метод нанесения на электроды из нержавеющей стали электролитического никелевого покрытия, содержащего включения частиц пентаоксида ванадия, ниобия или тантала и выполнены сравнительные исследования закономерностей катодного выделения водорода из 30% раствора КОН на таких электродах, а также на электроде, покрытом никелем без включений оксидов. Установлено, что на электроде, покрытом никелем с включениями V_2O_5 , катодное выделение водорода происходит при менее отрицательных потенциалах, чем на остальных исследованных электродах. Наклоны тафелевых участков поляризационных кривых выделения водорода уменьшаются от 172 до 118 мВ (25°C) при переходе от покрытия без включений оксидов до покрытия, содержащего V_2O_5 . Показано, что возможными механизмами выделения водорода на электроде, покрытом никелем с включениями V_2O_5 , являются механизмы Фольмера–Тафеля, Фольмера–Гейровского или Тафеля–Гориучи.

Ключевые слова: водород, катодное выделение, композиционные никелевые покрытия.

ВВЕДЕНИЕ

Метод получения водорода электролизом щелочных растворов обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами [1]. Однако для его осуществления необходимы большие затраты электроэнергии, обусловленные значительными величинами перенапряжений катодного и анодного процессов [1, 2]. Электроды для электролиза щелочных растворов, как правило, изготавливают из металлов семейства железа, поскольку они устойчивы в щелочных растворах, достаточно дешевые и доступные, а перенапряжения выделения на них водорода и кислорода ниже, чем на многих других металлах [3].

Перенапряжение катодного выделения водорода (η_k) сильно зависит от материала электрода и состояния его поверхности. Низких значений η_k удается достичь при выделении водорода на каталитически активных металлах или сплавах с очень развитой и пористой поверхностью [1–3]. Эффективными являются одно- и многокомпонентные поверхностные катализаторы на основе ренеевских сплавов [4], а также сетчатые и скелетные катализаторы [3, 5, 6]. Перспективным методом создания поверхностных слоев каталитически активных материалов является электролиз, поскольку позволяет осаждать покрытия заданного состава с требуемой шероховатостью поверхности [7].

Известно, что присутствие на поверхности электродов оксидов или гидроксидов приводит к повышению каталитической активности электродов в реакции катодного выделения водорода из щелочных растворов [4, 8, 9]. В работе [10] установлено, что после введения пентаоксида ванадия в раствор щелочи, из которого на никелевом катоде выделяется водород, происходит реактивирование катода и снижение перенапряжения выделения водорода.

В настоящей работе для активирования поверхности стальных катодов разработан метод электрохимического осаждения на них тонких композиционных никелевых покрытий, содержащих включения частиц пентаоксида ванадия, ниобия или тантала и исследовано влияние присутствия этих оксидов в никелевом покрытии на закономерности выделения водорода из щелочного раствора на таких поверхностно модифицированных катодах.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Композиционные никелевые покрытия осаждали из сульфатно-хлоридного электролита, в котором была создана суспензия соответствующего измельченного пентаоксида. Электролит содержал (г/л): $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 200, NaCl – 14, H_3BO_3 – 30, Me_2O_5 – 5, где Me – V, Nb или Ta. Температура электролита составляла 50–60°C. Порошки пентаоксидов перед использованием растирали в агатовой ступке. Гранулометрический состав измельченных порошков пентаоксидов определили с помощью лазерного анализатора SK LASER MICRON SIZER. Средний размер частиц V_2O_5 составлял 1.4 мкм, Nb_2O_5 – 28.1 мкм и Ta_2O_5 – 9.9 мкм. Суспензию порошка оксида в растворе электролита поддерживали с помощью магнитной мешалки. Для получения никелевого покрытия без включений оксидов использовали электролит указанного выше состава, но не содержащий добавки оксида.

В качестве катодной основы использовали сталь 12X18H10T (ГОСТ 5632-72) в виде пластин шириной 1 см и толщиной 0.5 мм. Геометрическая площадь рабочей поверхности электродов составляла 1 см², нерабочая поверхность была изолирована эпоксидным лаком. Электроды перед осаждением на них покрытия обезжиривали этиловым спиртом, затем обрабатывали анодно в 15% растворе H_2SO_4 в течение 2 мин при плотности тока 110 мА/см² и катодно в 18% растворе HCl в течение 30 с при плотности тока 100 мА/см². После промывания в воде электроды под током погружали в электролит для осаждения никелевого покрытия. Все использованные реактивы имели квалификацию не ниже “чда”, а для приготовления растворов и промывания электродов использовали воду, дважды перегнанную в кварцевом аппарате.

Поверхности электродов, модифицированных композиционными никелевыми покрытиями, исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JCM-5000 (NeoScope) и рентгено-флуоресцентного спектрометра ElvaX Light SDD. Эффективная глубина рентгено-флуоресцентного анализа составляла 50–80 мкм.

Исследование закономерностей катодного выделения водорода на подготовленных электродах из 30 % раствора КОН выполнили путем снятия потенциодинамических (2 мВ/с) поляризационных кривых с помощью потенциостата-гальваностата IPC-Pro M, соединенного с компьютером. Измерения выполнили в стандартной стеклянной электрохимической ячейке, катодная и

анодная камеры которой были разделены стеклянным фильтром. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода (х.с.э.) сравнения, который соединялся со стеклянным капилляром через электролитический мостик, заполненный насыщенным раствором хлорида калия. В качестве вспомогательного электрода применили никелевую фольгу, площадь рабочей поверхности которой составляла около 10 см^2 . Раствор щелочи приготовили из КОН квалификации “хч” и дважды перегнанной воды. Деаэрацию католита проводили высокочистым аргоном (99.993% Ar, ГОСТ 10157-79). Необходимую температуру никелевого электролита и раствора щелочи поддерживали с помощью термостата У-4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные композиционные никелевые покрытия имели развитую поверхность, морфология которой сильно зависела от плотности тока и продолжительности осаждения покрытия. Для примера, на рис. 1 приведены микрофотографии поверхности никелевого покрытия, осажденного при разных режимах электролиза из электролита, содержащего суспензию V_2O_5 . Видно, что при высокой плотности тока (200 мА/см^2 в течение 1 мин) получено покрытие с сильно развитой поверхностью (рис. 1а). Размеры отдельных поверхностных образований, измеренные при увеличении в 10000-30000 раз, составили 0.15-2.5 мкм, причем поверхность таких образований также была неоднородной и развитой. Однако, такое покрытие было очень хрупким и неустойчивым в процессе катодного выделения на нем водорода. Равномерное и достаточно прочно сцепленное с электродной основой покрытие получено при плотности тока 30 мА/см^2 в течение 30 мин. Такое покрытие имело кристаллитную структуру с включениями пентаоксида ванадия, причем размеры включений были соизмеримы с размерами никелевых кристаллитов (рис. 1б).

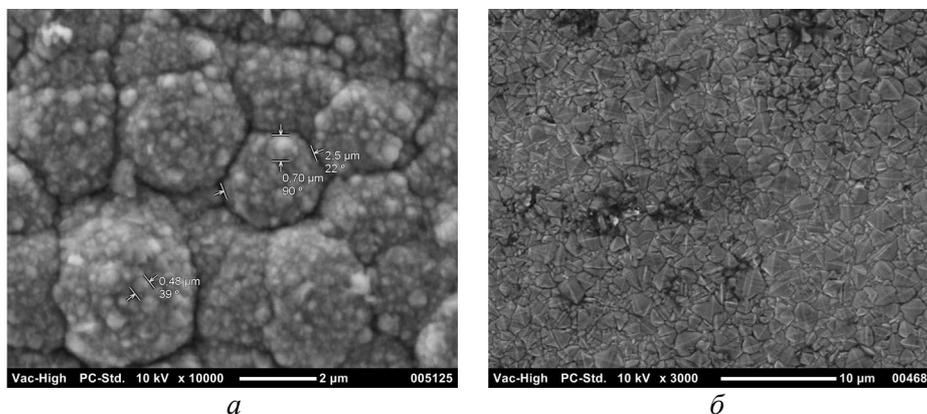


Рис. 1. Микрофотографии поверхности никелевого покрытия, полученного из электролита, содержащего V_2O_5 , при следующих режимах электролиза: а – 200 мА/см^2 , 1 мин; б – 30 мА/см^2 , 30 мин.

Аналогичный вид и хорошие эксплуатационные характеристики были у никелевых покрытий, осажденных из электролита, содержащего суспензию Nb_2O_5 или Ta_2O_5 , при плотностях тока 20-30 mA/cm^2 в течение 30 мин. Важно также, что композиционные никелевые покрытия, полученные именно при таких условиях, содержали наибольшее количество включений пентаоксидов. По данным рентгенофлуоресцентного анализа содержание легирующих металлов в покрытиях составило: $C_V = 1.25\%$, $C_{Nb} = 0.44\%$, $C_{Ta} = 2.64\%$. Поэтому для проведения сравнительных исследований закономерностей катодного выделения водорода нами были использованы электроды с никелевыми покрытиями, осажденными при плотностях тока 20-30 mA/cm^2 в течение 30 мин.

На рис. 2 сопоставлены катодные поляризационные кривые, полученные в 30 % растворе КОН (25°C) на стальных электродах, поверхностно модифицированных электролитическим никелем без включений оксидов и с включениями пентаоксидов ванадия, ниобия или тантала. Плотность тока рассчитывали, исходя из геометрической площади поверхности электродов. Видно, что на электродах, поверхностно модифицированных никелевым покрытием с включениями пентаоксидов V, Nb или Ta, катодное выделение водорода происходило при менее отрицательных потенциалах, чем на электродах, модифицированных никелевым покрытием без включений оксидов. Наибольший деполяризующий эффект на выделение водорода ($\Delta E = 170$ мВ при 100 mA/cm^2 и 25°C) достигнут на электродах с никелевым покрытием, содержащим включения V_2O_5 .

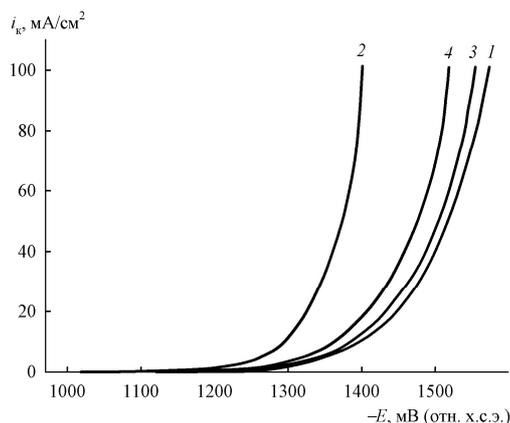


Рис. 2. Потенциодинамические (2 мВ/с) катодные поляризационные кривые, полученные в 30 % растворе КОН (25°C) на стальных электродах, поверхностно модифицированных следующими покрытиями: 1 – Ni, 2 – Ni + V_2O_5 , 3 – Ni + Nb_2O_5 , 4 – Ni + Ta_2O_5 .

Одним из критериев электрокаталитической активности электродов является наклон тафелевых участков поляризационных кривых электродного процесса, протекающего на электродах [11]. Поляризационные кривые, приведенные на рис. 2, представили в полулогарифмических координатах (см. рис. 3). Наклоны

прямолинейных участков полученных кривых уменьшаются от 172 мВ для электрода, покрытого никелем без включений оксидов, до 118 мВ для электрода, покрытого никелем с включениями V_2O_5 . Следовательно, среди исследованных электродов наибольшей каталитической активностью в реакции катодного выделения водорода обладает электрод с никелевым покрытием, содержащим V_2O_5 .

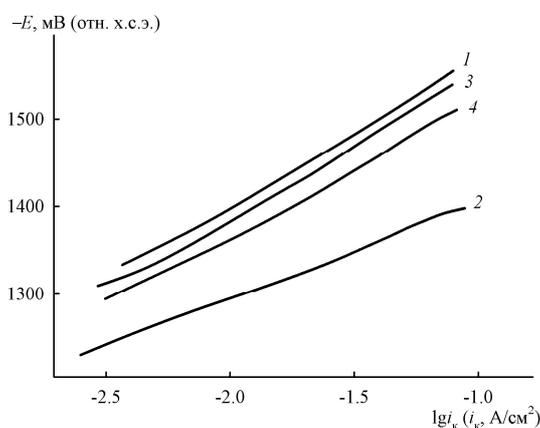


Рис. 3. Поляризационные кривые выделения водорода из 30 % раствора КОН (25°C) на стальных электродах со следующими покрытиями: 1 – Ni, 2 – Ni + V_2O_5 , 3 – Ni + Nb_2O_5 , 4 – Ni + Ta_2O_5 в полулогарифмических координатах.

На электроде с композиционным никелевым покрытием, содержащим V_2O_5 , были получены катодные поляризационные кривые при нескольких температурах электролита. При повышении температуры электролита от 25 до 70°C наклоны прямолинейных участков полученных кривых, представленных в полулогарифмических координатах (см. рис. 4), возрастают от 118 до 134 мВ.

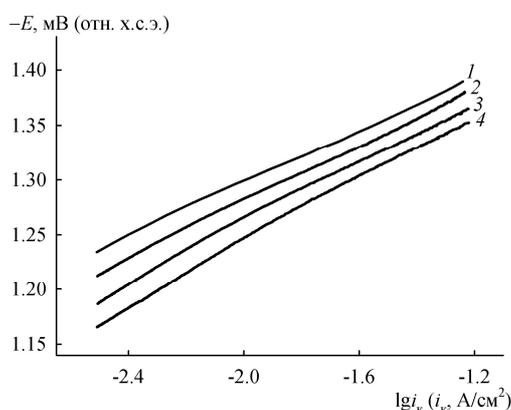
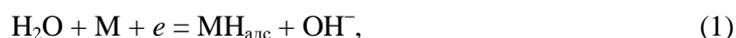


Рис. 4. Поляризационные кривые выделения водорода на стальном электроде с никелевым покрытием, содержащим V_2O_5 , при температурах 30 % раствора КОН (°C): 1 – 25, 2 – 40, 3 – 55, 4 – 70 в полулогарифмических координатах.

Такие значения угловых тафелевых коэффициентов свидетельствуют, что возможными механизмами выделения водорода на данном катоде являются стадийные механизмы Фольмера-Тафеля, Фольмера-Гейровского или Тафеля-Гориучи [12]. Согласно первым двум механизмам, наиболее медленной стадией электродного процесса является одноэлектронная электрохимическая стадия образования адсорбированных атомов водорода, протекающего по реакции Фольмера



где M – материал электрода. Последующая стадия рекомбинации адсорбированных атомов водорода в соответствии с реакцией Тафеля



или их электрохимической десорбции по реакции Гейровского



протекают быстро и приводят к образованию молекулярного водорода. Кинетическое уравнение, описывающее скорость реакции (1) и всего электродного процесса, имеет следующий вид:

$$i_k = k_k \exp\left(-\frac{\alpha FE}{RT}\right), \quad (4)$$

где k_k – константа скорости реакции (1), α – коэффициент переноса электрона, F – число Фарадея, E – потенциал электрода, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура. Активность воды в уравнение (4) не включена, поскольку в растворе щелочи она практически равна единице. Из уравнения (4) следует, что угловой тафелевый коэффициент поляризационных кривых выделения водорода при реализации механизмов Фольмера-Тафеля и Фольмера-Гейровского определяется по формуле:

$$b_k = -2.303 \frac{RT}{\alpha F}. \quad (5)$$

Значения b_k , рассчитанные по формуле (5), практически равны их экспериментальным значениям, если $\alpha = 0.5$.

В [12] указано, что при замедленности реакции рекомбинации адсорбированных атомов водорода (механизм Тафеля-Гориучи) кинетическое уравнение, описывающее скорость выделения водорода, также имеет вид, аналогичный уравнению Тафеля, а угловой коэффициент поляризационных кривых выделения водорода определяется по следующей формуле:

$$b_k = -2.303 \frac{RT}{2\delta F}, \quad (6)$$

где параметр δ отображает тип изотермы адсорбции ($0 < \delta < 1$). При значениях δ из указанного диапазона коэффициент b_k также может приобретать значения, равные экспериментальным его значениям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Нанесение на поверхность стальных катодов композиционного электролитического никелевого покрытия с включениями частиц пентаоксида ванадия, ниобия или тантала позволяет выделять водород на таких катодах из щелочного раствора при менее отрицательных потенциалах и, следовательно, с меньшими затратами электроэнергии, чем на стальном катоде, покрытом чистым электролитическим никелем.
2. Среди исследованных катодов наибольшая деполяризация выделения водорода и наименьшее значение углового тафельного коэффициента достигнуты на катоде, покрытом никелем с включениями V_2O_5 . Вероятными механизмами выделения водорода на таком катоде являются стадийные механизмы Фольмера–Тафеля, Фольмера–Гейровского или Тафеля–Гориучи.

Список литературы

1. Якименко Л.М. Электролиз воды / Л.М. Якименко, И.Д. Модылевская, З.А. Ткачек. – М.: Химия, 1970. – 264 с.
2. Козин Л.Ф. Современная энергетика и экология: проблемы и перспективы / Л.Ф. Козин, С.В. Волков. – Киев: Наукова думка, 2006. – 775 с.
3. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии / Л.М. Якименко. – М.: Химия, 1977. – 264 с.
4. Коровин Н.В. Некоторые направления развития электролиза воды. I. Энергозатраты. Активирование электродов / Н.В. Коровин // Журн. общей химии. – 1992. – Т. 62, вып. 8. – С. 1688–1696.
5. Кулешов Н.В. Отечественные электролизеры – необходимая составляющая водородной энергетики России / Н.В. Кулешов, Н.В. Коровин, А.А. Терентьев, А.В. Рыжиков // Труды Международного симпозиума по водородной энергетике, 1-2 ноября 2005 г. – М.: МЭИ, 2005. – С. 156–162.
6. Крюков Ю.И. Разработка научных основ технологий активации электродов для электролиза воды / Ю.И. Крюков, В.П. Луковцев, Е.М. Петренко // Вестник МИТХТ. – 2010. – Т. 5, № 1. – С. 47-50.
7. Манилевич Ф.Д. Закономерности выделения водорода на катодах, модифицированных сплавом Mo-Co / М.Ф. Манилевич, А.В. Куцый, Л.Ф. Козин // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2010. – Т. 46, № 5. – С. 454–460.
8. Maximovitch S., Durand R. Role of nickel oxidation in the electrocatalytic properties of nickel electrodes versus hydrogen reactions in KOH solutions / S. Maximovitch, R. Durand // J. Electroanal. Chem. – 1983. – Vol. 149, No 1–2. – P. 273–277.
9. Коровин Н.В. Влияние анодной обработки на электрокаталитическую активность никелевого поверхностного скелетного катализатора в реакции катодного выделения водорода / Н.В. Коровин, Н.И. Козлова, М.В. Куменко // Электрохимия. – 1985. – Т. 21, № 3. – С. 383-387.
10. Abouatallah R.M. Reactivation of nickel cathodes by dissolved vanadium species during hydrogen evolution in alkaline media / R.M. Abouatallah, D.W. Kirk, S.J. Thorpe, J.W. Graydon // Electrochim. Acta. – 2001. – Vol. 47, No 4. – P. 613–621.
11. Divisek J. Electrocatalyst materials for hydrogen evolution / J. Divisek, H. Schmitz, B. Steffen // Electrochim. Acta. – 1994. – Vol. 39, No 11–12. – P. 1723–1731.
12. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия / Л.И. Антропов. – М.: Высш. шк., 1984. – 519 с.

Манілевич Ф.Д. Закономірності виділення водню на композиційних електролітичних нікелевих покриттях, що містять пентаоксид ванадію, ніобію або танталу / Ф.Д. Манілевич, Л.Х. Козін, Н.В. Машкова, А.В. Куций // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2013. – Т. 26 (65), № 4. – С. 298-306.

Розроблений метод нанесення на електроди з нержавіючої сталі електролітичного нікелевого покриття, що містить включення часток пентаоксиду ванадію, ніобію або танталу та виконані порівняльні дослідження закономірностей катодного виділення водню з 30 % розчину KOH на таких електродах, а також на електроді, покритому нікелем без включень оксидів. Встановлено, що на електроді, покритому нікелем з включеннями V_2O_5 , катодне виділення водню відбувається при менш негативних потенціалах, ніж на решті досліджених електродів. Нахили тафелевих ділянок поляризаційних кривих виділення водню зменшуються від 172 до 118 мВ (25°C) при переході від покриття без включень оксидів до покриття, що містить V_2O_5 . Показано, що можливими механізмами виділення водню на електроді, покритому нікелем з включеннями V_2O_5 , є механізми Фольмера–Тафеля, Фольмера–Гейровського або Тафеля–Горіучі.

Ключові слова: водень, катодне виділення, композиційні нікелеві покриття.

REGULARITIES OF HYDROGEN EVOLUTION ON COMPOSITE ELECTROLYTIC NICKEL COATINGS CONTAINING VANADIUM, NIOBIUM OR TANTALUM PENTOXIDE

Manilevich F.D., Kozin L.F., Mashkova N.V., Kutsyi A.V.

V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry, NAS of Ukraine.

E-mail: fedor@ionc.kar.net

A method for electrochemical deposition of thin nickel composite coatings containing inclusions of vanadium, niobium or tantalum pentoxide for surface modification of 12Cr18Ni10Ti steel electrodes was developed. The coatings were deposited from mixed sulfate-chloride electrolyte, where the dispersed phase of the corresponding pentoxide had been formed. The modified electrode surfaces were examined by means of scanning electron microscope Jeol JCM-5000 (NeoScope) and X-ray fluorescence spectrometer ElvaX Light SDD. Resulting nickel composite coatings with inclusions of oxides have a developed surface and the surface morphology depends on the current density and the deposition time. Sizes of individual surface features were of 0.15–2.5 μm , when measured at magnifications of 10,000–30,000 times, but their own surface in turn was found to be rather complex. The optimum deposition conditions were established as follows: current density 20–30 mA/cm^2 , electrolyte temperature 50–60°C, and electrolysis time 30 min. Thin uniform composite nickel coatings were formed at the above conditions, their firm adhesion to the surface of steel electrodes was also demonstrated. According to X-ray fluorescence analysis with effective depth of 50–80 μm , the highest content of alloying metals in surface layer of modified electrodes ($C_V = 1.25\%$, $C_{Nb} = 0.44\%$, $C_{Ta} = 2.64\%$) was achieved at the above conditions.

Comparative study of regularities of cathodic hydrogen evolution from a 30% KOH solution at 25–70°C showed that hydrogen evolution occurs at less negative potentials on the electrode surfaces modified with composite nickel coatings, when compared to nickel-only modified electrode surfaces. The maximum depolarizing effect on hydrogen

evolution ($\Delta E = 170$ mV at 100 mA/cm² and 25°C) was achieved on the electrodes coated with Ni + V₂O₅. A slope of Tafel parts of cathodic polarization curves at 25°C decreased from 172 mV on nickel-only coated electrode to 118 mV on the electrode coated with nickel containing V₂O₅. The above indicates a catalytic action of the composite coatings on the cathodic hydrogen evolution. Volmer-Tafel, Volmer-Heyrovsky, or Tafel-Horiuchi models were proposed as possible mechanisms of hydrogen evolution on the above composite coated cathodes.

Keywords: hydrogen, cathodic evolution, composite nickel coatings.

References

1. Yakymenko L.M., Modylevskaya I.D., Tkachek Z.A. *Electrolysis of water*, 264 p. (Chemistry, Moscow, 1970) (in Russian).
2. Kozin L.F., Volkov S.V. *Modern power engineering and ecology: Problems and perspectives*, 775 p. (Naukova Dumka, Kiev, 2006) (in Russian).
3. Yakymenko L.M. *Electrode materials in applied electrochemistry*, 264 p. (Chemistry, Moscow, 1977) (in Russian).
4. Korovin N.V. Some directions of development of water electrolysis. I. Power inputs. Electrode activation, *J. General Chemistry*, **62**, 1688 (1992) (in Russian).
5. Kuleshov N.V., Korovin N.V., Terent'ev A.A., Rizhikov A.V. Domestic electrolyzers – necessary constituent of hydrogen power engineering of Russia, *Proceedings of International Symposium on Hydrogen Energy, November, 1-2, 2005* (MEI, Moscow, 2005), p. 156 (in Russian).
6. Kryukov Yu.I., Lukovtsev V.P., Petrenko E.M. Development of scientific bases of activation technologies for electrodes used for water electrolysis, *Bulletin of MIFCT*, **5**, 47 (2010) (in Russian).
7. Manilevich F.D., Kutsyy A. V., Kozin L. F. Regularities of hydrogen evolution on cathodes modified with Mo–Co alloy, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, **46**, 528 (2010).
8. Maximovitch S., Durand R. Role of nickel oxidation in the electrocatalytic properties of nickel electrodes versus hydrogen reactions in KOH solutions, *J. Electroanalyt. Chem.*, **149**, 273 (1983).
9. Korovin N.V., Kozlov N.I., Kumenko M.V. Effect of anodic treatment on electrocatalytic activity of nickel surface skeletal catalyst in reaction of cathodic hydrogen evolution, *Electrochemistry*, **21**, 383 (1985) (in Russian).
10. Abouatallah R.M., Kirk D.W., Thorpe S.J., Graydon J.W. Reactivation of nickel cathodes by dissolved vanadium species during hydrogen evolution in alkaline media, *Electrochim. Acta*, **47**, 613 (2001).
11. Divisek J., Schmitz H., Steffen B. Electrocatalyst materials for hydrogen evolution, *Electrochim. Acta*, **39**, 1723 (1994).
12. Antropov L.I. *Theoretical electrochemistry*, 519 p. (High School, Moscow, 1984) (in Russian).

Поступила в редакцию 29.11.2013 г