

УДК 541.138

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫЕ СПЛАВЫ СИСТЕМЫ Ni-P КАК КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

О. В. Долгих, Ю. Г. Кравцова, Н. В. Соцкая, Л. В. Сапронова, А. В. Введенский

Воронежский государственный университет, Россия

Поступила в редакцию 24.02.09 г.

Установлены основные закономерности протекания реакции выделения водорода (РВВ) на электроосажденных сплавах системы Ni-P в деаэрируемом 0.05M растворе  $H_2SO_4$ . Найдено, что с ростом содержания в покрытии неметаллического компонента скорость РВВ возрастает более чем на порядок по сравнению с компактным никелем. Полученные данные интерпретируются с точки зрения структуры и истинной площади поверхности осаждаемых покрытий, а также механизма реакции. Показано, что природа ускорения РВВ сплавами разного состава различна: подлинной каталитической активностью обладают лишь осадки, содержащие до 6 мас.% фосфора; ускорение же реакции на покрытиях, обогащенных фосфором, достигается за счет существенного развития их поверхности.

This paper is devoted to the investigation of main peculiarities of hydrogen evolution reaction on the electrodeposited Ni-P alloys in deaerated 0.05M  $H_2SO_4$  solution. It was established that polarization decreases and the rate of HER increases significantly with rising of phosphorus content from 0 to 12.6 wt.%. The experimental data were interpreted from the point of structure and real surface area of the deposited coatings as well as reaction mechanism. It was shown that only coatings with low phosphorus content (up to 6%) are appeared to be catalitically active toward to HER. Acceleration of the reaction by the alloys enriched with non-metallic component is caused only by considerable surface growth.

### ВВЕДЕНИЕ

Среди приоритетных направлений развития исследований в области водородной энергетики ведущее место занимает поиск эффективных и недорогих электродных материалов для топливных элементов. Одним из общепринятых способов их создания является замена металлов платиновой группы неблагородными металлами, в частности никелем [1]. Вместе с тем известно, что электроосажденные никелевые покрытия, особенно легированные неметаллами, в этом отношении могут быть даже более перспективны [2–4]. В частности, несомненный интерес представляют электроосажденные сплавы системы Ni-P [5–9]. Однако информация о каталитической активности этих материалов в реакции выделения водорода (РВВ) в кислой среде довольно немногочисленна и противоречива. Это может быть связано с тем, что образцы Ni, P-сплавов, исследованные авторами указанных работ, значительно различаются по условиям получения, составу и структуре, а их электрокаталитические свойства оцениваются разными методами. В результате на основании этих данных выявить какую-либо корреляцию между содержанием неметалла в сплаве и скоростью РВВ не представляется возможным. В связи с этим целью данной работы явилось детальное исследование каталитических свойств электроосажденных никель-фосфорных покрытий в широком интервале составов в реакции выделения водорода из растворов серной кислоты.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения Ni,P-покрытий переменного состава использовали электролит, содержащий (моль/л):  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  – 0.08;  $NH_2CH_2COOH$  – 0.20;  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$  – 0.12;  $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$  – 0.0÷0.98 (pH 5.5); реагенты квалификации «х. ч.». Осаждение проводили в стандартной трехэлектродной ячейке на компактный Ni-электрод ( $s_{комп} = 0.22 \text{ см}^2$ ). В качестве электрода сравнения применяли медносульфатный электрод, в качестве вспомогательного – платиновый электрод большой площади. Поляризацию осуществляли при помощи потенциостата IPC-compact. Все потенциалы в работе приведены относительно с. в. э.

Перед исследованиями рабочий электрод зачищали наждачной бумагой с последовательно уменьшающимся размером зерна; полировали оксидом магния и мягкой замшой, обезжиривали этиловым спиртом. После каждой операции электрод тщательно промывали дистиллированной водой. Электролитические покрытия наносили в гальваниостатическом режиме ( $i_k = 5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\tau = 1000 \text{ с}$ ) при комнатной температуре с выходом по току не менее 70%. Толщина осадка при этом составляла  $1.19 \pm 0.14 \text{ мкм}$ .

О морфологии свежеосажденных покрытий Ni-P и их химическом составе судили на основании микрофотографий поверхности, снятых сканирующим растровым микроскопом JEOL 6380LV с энергодисперсионной приставкой INCA 250 (20 кВ,

1 мА). Информацию о структуре получали посредством рентгенофазового анализа, проводимого на универсальном дифрактометре ДРОН-3 (Cu K $\alpha$ -излучение, 20 кВ, 30 мА). Шероховатость поверхности исследуемых покрытий определяли методом хронопотенциометрии отключения тока [10, 11] относительно компактного Ni-электрода, чей фактор шероховатости условно принимали равным единице.

Кинетику реакции выделения водорода на свежеосажденных покрытиях Ni-P изучали в деаэрируемом аргоном растворе 0.05М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, снимая квазистационарные катодные поляризационные кривые от бестокового потенциала  $E_{ct}$  в прямом направлении со скоростью развертки потенциала  $v = 1 \cdot 10^{-3}$  В/с.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве объектов исследования были выбраны свежеосажденные покрытия Ni-P с содержанием неметаллического компонента от 0 до 12.6 мас.%. О закономерностях протекания РВВ судили на основании катодных поляризационных кривых, типичный вид которых показан на рис. 1. Из анализа представленных вольтамперограмм видно, что состав материала-катализатора оказывает существенное влияние на положение кривых в  $E$ ,  $\lg i$ -координатах. Так, бестоковый потенциал  $E_{ct}$  всех покрытий оказывается примерно на 100 мВ отрицательнее, чем для компактного никеля, а по мере увеличения содержания фосфора в сплаве поляризационные кривые смещаются в область больших токов.

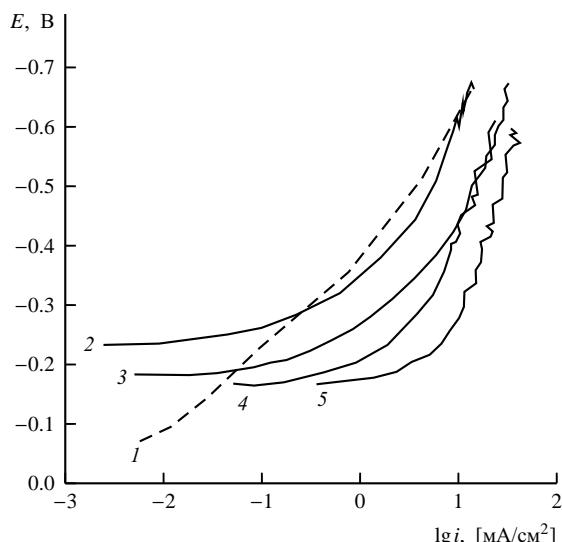


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые выделения водорода на компактном никелевом электроде (1) и электроосажденных покрытиях Ni-P (2-5) с содержанием фосфора: 2 - 0; 3 - 3.0; 4 - 7.3; 5 - 12.6 мас.%

Основными параметрами, характеризующими каталитические свойства материала в той или иной реакции, являются ее перенапряжение (поляризация) и скорость. Как правило, за меру скорости процесса принимают величину плотности тока при выбранном потенциале, однако из-за существенного различия бестокового потенциалов в данной работе целесообразно было принять за меру скорости РВВ плотность катодного тока  $i_H$ , при постоянной поляризации  $\Delta E_H = E_H - E_{ct} = -0.3$  В. Поляризацию РВВ  $\Delta E_H$  оценивали по достижению катодного тока  $i_H = -5$  мА/см<sup>2</sup>. Зависимости указанных характеристик от состава никель-фосфорных покрытий представлены на рис. 2. Из его анализа следует, что переход от компактного никеля к Ni-P покрытиям приводит к существенному, более чем на 0.2 В, снижению поляризации РВВ и росту ее скорости примерно на порядок. Включение фосфора в электролитический никель в количестве до 6.5 мас.% практически не влияет на скорость исследуемой реакции и ее поляризацию. Дальнейшее повышение содержания неметаллического компонента в сплаве способствует снижению поляризации РВВ и увеличению ее скорости.

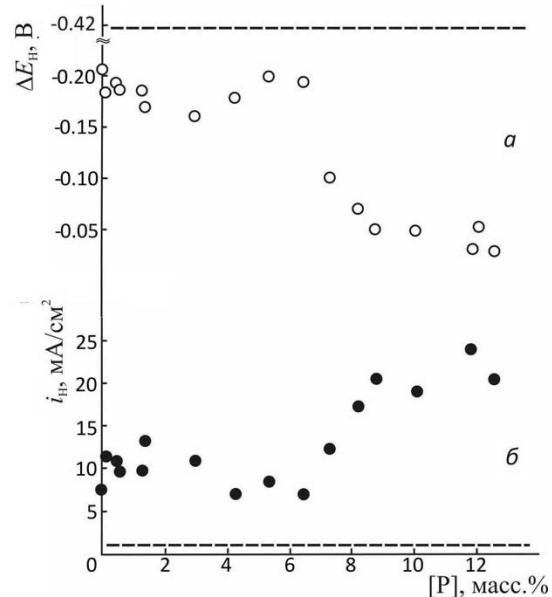


Рис. 2. Зависимости поляризации (а) и скорости (б) реакции выделения водорода на электроосажденных покрытиях Ni-P от содержания фосфора. Пунктиром показаны значения величин  $\Delta E_H$  и  $i_H$  для компактного никеля

Известно, что ускорение реакции может быть вызвано как увеличением истинной площади поверхности электрода (геометрический фактор), так и возникновением новых активных центров, т. е. собственно улучшением каталитических свойств материала (электронный фактор). Чтобы ответить на вопрос, какой из указанных факторов вносит

основной вклад в увеличение скорости РВВ, необходимо было установить, что представляют собой исследуемые покрытия.

Анализ рентгенограмм полученных покрытий в области углов  $2\theta = 40-55^\circ$  (рис. 3) показывает, что по мере роста содержания фосфора в покрытии происходит его аморфизация, выражаяющаяся в уменьшении и размывании рефлекса Ni от плоскости (111). При содержании неметаллического компонента 8.2% сплав становится полностью аморфным. SEM-фотографии поверхности никель-фосфорных покрытий различного состава показаны на рис. 4. В отличие от электролитического никеля (рис. 4, a), пленки Ni<sub>x</sub>P-покрытий являются практически беспористыми. Однако для них присуще образование трещин, чья сетка становится более развитой и ярко выраженной с ростом содержания фосфора в сплаве, увеличивая истинную поверхность электрода, начиная уже с  $[P] \geq 1.32$  мас.%. С наблюдаемой картиной согласуются и величины относительных факторов шероховатости  $f_r = s_{\text{покр}}/s_{\text{Ni комп.}}$ , определенные методом хронопотенциометрии отключения тока (таблица).

Результат нормирования скорости выделения водорода  $i_H$  на соответствующие значения относительных факторов шероховатости показан на рис. 5. Было установлено, что Ni- и Ni, P-покрытия, содержащие малые количества фосфора (до 1%), обладают чрезвычайно высокой каталитической активностью в РВВ: скорость исследуемой реакции для них более чем на порядок выше по сравнению с компактным никелем. С увеличением содержания неметалла каталитические свойства покрытий ухудшаются. При содержании фосфора более 6.5% скорость реакции выходит на уровень компактного никеля и практически не меняется при дальнейшем изменении состава.

Таким образом, полученный результат четко показывает, что для сплавов, обогащенных неметаллическим компонентом, наблюдаемое на рис. 2 ускорение реакции полностью обусловлено развитием поверхности. Собственно же каталитической активностью в РВВ обладают только Ni, Р-сплавы с содержанием фосфора до 6%. Одной из возможных причин такого различия в свойствах покрытий разного состава может являться изменение механизма реакции выделения водорода. Согласно [1, 5, 11] РВВ в кислых средах на никеле протекает, как правило, по маршруту Фольмера—Гейровского (разряд — электрохимическая десорбция) через следующие стадии:

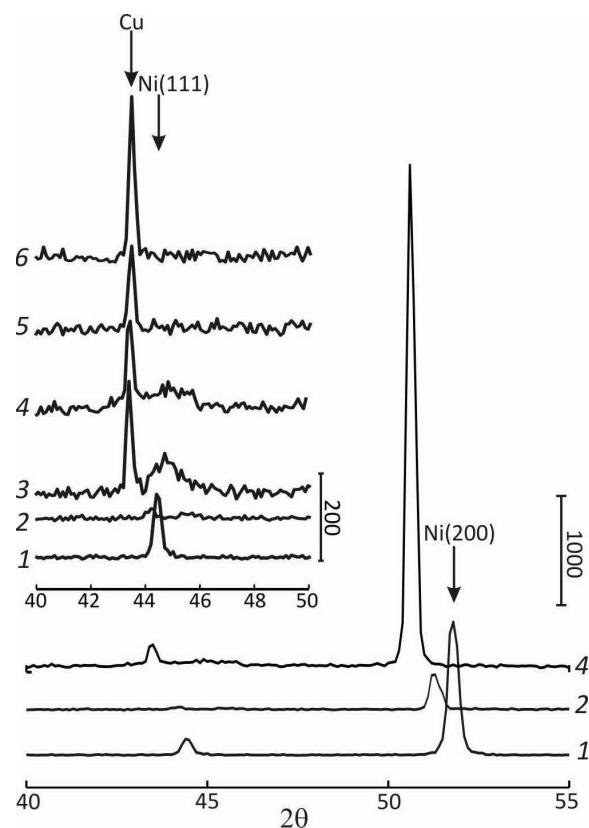
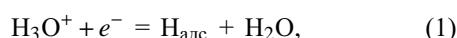


Рис. 3. Фрагменты дифрактограмм компактного никеля (1), толстых пленок покрытий Ni-P (2-6) с содержанием фосфора: 2 – 0; 3 – 3.0; 4 – 7.3; 5 – 10.1; 6 – 12.1 мас.%

Одним из критериев природы лимитирующей стадии может служить величина наклона поляризационной кривой в тафелевских координатах, который должен составлять 0.118 В в случае контроля процесса стадией переноса заряда и 0.040 В – при затрудненной стадии Гейровского [11]. Полученные значения тафелевских наклонов для области малых поляризаций ( $\Delta E_k < 0.1$  В) представлены в таблице для сплавов с разным содержанием фосфора. Из ее анализа следует, что на компактном Ni и покрытиях с содержанием неметалла более 6.5 мас.% замедленной, скорее всего, является стадия разряда, тогда как на сплавах с невысоким содержанием фосфора процесс контролируется стадией электрохимической десорбции. По всей видимости, включение фосфора в никель обеспечивает появление дополнительных активных центров в виде микродефектов, трещин, границ зерен и т. п., за счет которых повышается количество адсорбируемого водорода. В свою очередь, это должно приводить к увеличению скорости процесса, контролируемого стадией электрохимической десорбции, что и наблюдается в случае покрытий с небольшим содержанием фосфора. Причиной постепенного замедления РВВ при таком подходе может служить аморфизация сплава при увеличении в нем количества неметалла.

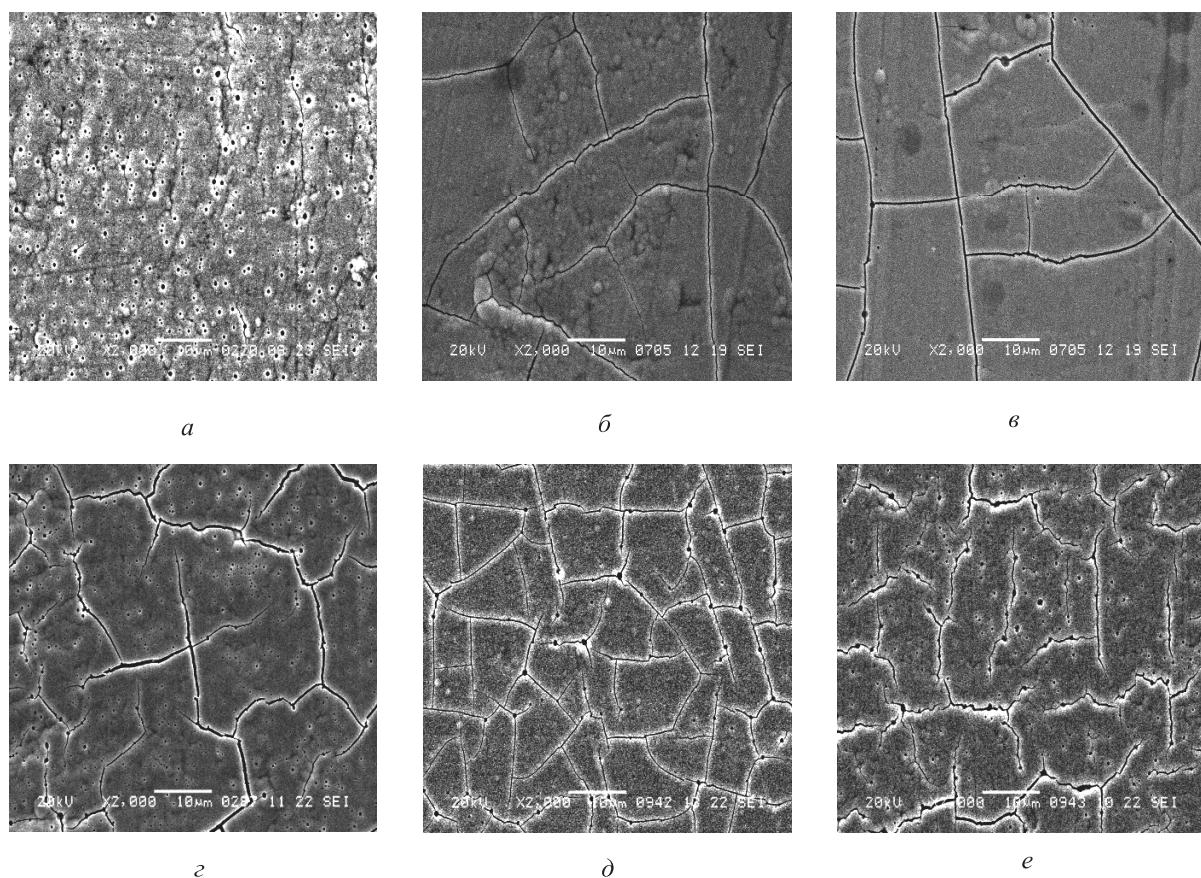


Рис. 4. Микрофотографии поверхности толстых пленок покрытий Ni-P с содержанием фосфора:  $a = 0$ ;  $\delta = 0.17$ ;  $\sigma = 1.41$ ;  $\varepsilon = 8.2$ ;  $\delta = 10.1$ ;  $e = 12.1$  мас.%. Увеличение  $\times 2000$

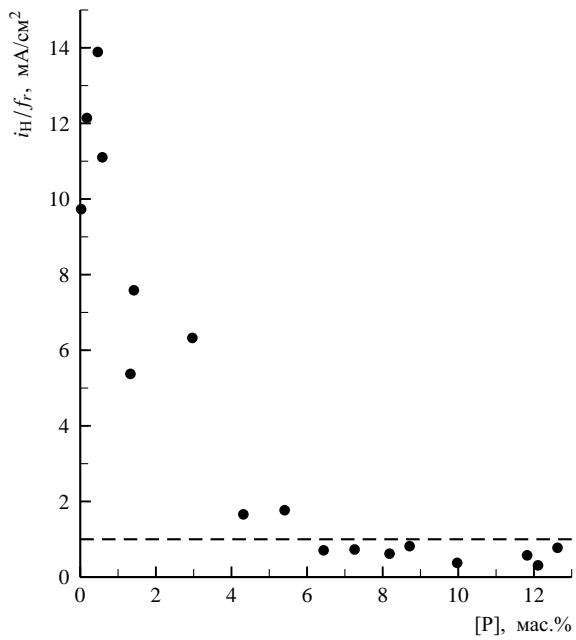


Рис. 5. Зависимость скорости реакции выделения водорода на покрытиях Ni-P, нормированной на относительный фактор шероховатости, от содержания фосфора. Пунктиром показан уровень компактного никелевого электрода

Значения относительных факторов шероховатости Ni-P покрытий с разным содержанием фосфора и тафелевских наклонов начального участка ( $\Delta E < 0.1$  В) поляризационной кривой выделения водорода

Содержание фосфора в покрытии, мас.%	$f_r = s_{\text{покр}}/s_{\text{Ni комп}}$	$b$ , В
Ni комп	1.00	0.114
0	0.75	0.061
0.17	0.93	0.052
0.5	0.77	0.065
0.6	0.87	0.064
1.32	1.77	0.071
1.41	1.75	0.070
3.0	1.71	0.076
4.3	3.99	0.055
5.4	4.70	0.068
6.5	9.86	0.060
7.33	13.8	0.101
8.23	22.3	0.116
8.82	25.7	0.117
10.1	38.8	0.120
11.9	34.3	0.134
12.1	45.6	0.147
12.6	28.2	0.136

При содержании фосфора в сплаве более 6.5% лимитирующей стадией РВВ, вероятнее всего, становится разряд ионов водорода. Для этого процесса важна высокая плотность электронных состояний. Вместе с тем, по данным [5], фосфор при сплавообразовании выступает акцептором электронов, оттягивая от 0.4 до 0.8 электрона на атом при увеличении его содержания от 8 до 15 мас.%. Как следствие, электронная конфигурация никеля отклоняется от оптимальной, и каталитическая активность Ni<sub>x</sub>P-сплавов, обогащенных фосфором, низка. Дополнительный вклад в ухудшение каталитических свойств вносит и аморфизация поверхности.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования показали, что электроосажденные сплавы Ni-P являются более эффективными электродными материалами для реакции выделения водорода, чем компактный никель. Они вдвое снижают поляризацию данного процесса и более чем на порядок увеличивают его скорость, причем по мере роста содержания в покрытии неметаллического компонента этот эффект усиливается. Вместе с тем было установлено, что природа ускорения РВВ сплавами разного состава различна: собственно каталитической активностью обладают лишь осадки, содержа-

щие до 6 мас.% фосфора; ускорение же реакции на покрытиях, обогащенных фосфором, достигается лишь за счет существенного развития поверхности, что, однако, не препятствует их использованию в качестве электродных материалов для водородных топливных элементов.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект 08-03-00194).*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тамм Ю., Тамм Л., Арольд Я. // Электрохимия. 2004. Т. 40, № 11. С. 1343–1347.
2. Lehmann J., Diplas S., Jorgensen S., Amundsen T., Valand T., Tafto J. // Proc. of 55<sup>th</sup> Ann. Meet. of the Intern. Soc. Electrochem. Tessaloniki, 2004. P. 474.
3. Han Q., Liu K., Chen J., Wei X. // Intern. J. Hydr. Energy. 2003. Vol. 28. P. 1207–1212.
4. Paseka I. // Electrochim. Acta. 2001. Vol. 46. P. 921–931.
5. Lu G., Evans P., Zangari G. // J. Electrochem. Soc. 2003. Vol. 150. P. A551–A557.
6. Królikowski A., Wiecko A. // Electrochim. Acta. 2002. Vol. 47. P. 2065–2069.
7. Burchardt T. // Int. J. Hydr. Energy. 2001. Vol. 26. P. 1193–1198.
8. Paseka I. // Electrochim. Acta. 1999. Vol. 44. P. 4551–4558.
9. Shervedani R.K., Lasia A. // J. Electrochem. Soc. 1997. Vol. 144. P. 511–519.
10. Кузнецов В. В., Халдеев Г. В., Кичигин В. И. Наводороживание металлов в электролитах. М.: Машиностроение, 1993.
11. Трасатти С., Петрий О. А. // Электрохимия. 1993. Т. 29. С. 557.