

УДК 5444.654.2+544.654.076.324.4:564.11

Н. В. Богомазова, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);**Е. В. Мирончик**, младший научный сотрудник (БГТУ);**И. М. Жарский**, кандидат химических наук, профессор, ректор (БГТУ)**ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ ИЛИ КОБАЛЬТА**

С помощью гальванического осаждения получены электрокаталитические покрытия сплавами на основе Ni или Co различного состава из комплексных цитратных электролитов. Исследована электрокаталитическая активность композиционных металлических сплавов Co-Mo, Ni-Mo, Co-Mo-P-S, Ni-Mo-P-S в реакции выделения водорода из водных растворов. Показано, что активность электрокатализаторов определяется как морфологическими особенностями поверхности покрытий, так и содержанием в сплаве металлического и неметаллических активаторов. Совместное введение неметаллических компонентов, таких как P и S, в бинарные сплавы позволяет увеличить скорость выделения водорода.

Different composition of electrocatalytic Ni- and Co-based alloys have been prepared by electroless deposition from complexed citric electrolytes. The electrocatalytic performance toward hydrogen evolution reaction of composite metallic alloys Co-Mo, Ni-Mo, Co-Mo-P-S, Ni-Mo-P-S from water solutions has been studied. It was shown that the activity of electrocatalysators have been determined by morphology of alloys surface and content of metallic and nonmetallic activators. Consistent introduction of nonmetallic elements P and S on bimetallc alloys raises rate of hydrogen evolution.

Введение. Металлы группы железа (Fe, Co, Ni) находят неизменно широкое применение в различных изделиях и процессах. При этом зачастую, например, в катализе, предпочтительным является использование поверхностных покрытий с заданными свойствами вместо дорогостоящих объемных металлургических материалов [1, 2]. Кроме того, возможность гибкого управления технологическими параметрами получения пленок позволяет формировать покрытия с потенциально широким спектром функциональных свойств.

Одним из важных приложений цветных металлов группы железа является электрокатализ процесса электрохимического выделения водорода [3]. Интерес ученых к этому процессу возобновился в рамках активного поиска альтернативных источников энергии [4]. Стремление использовать водород в качестве источника топлива преследует цель уменьшить зависимость мировой энергетики от невозобновляемых природных ресурсов (нефти, газа, угля) и в значительной мере снизить загрязнение окружающей среды. Комплексное изучение основных научно-технических проблем водородной энергетики (получение, хранение, транспортировка и использование водорода) включает совершенствование методов получения молекулярного водорода, в частности с помощью электролиза водных растворов.

Традиционными электрокатализаторами для выделения водорода являются платина и никель. Наверное, наиболее значительным из предложенных химических способов улучшения свойств никелевых катодов было использование сплавов никеля с молибденом [5]. В по-

следнее десятилетие число научных работ по исследованию никелевых и кобальтовых электрокатализаторов, в том числе молибденсодержащих, для выделения водорода оставалось значительным [6–9]. В ряде работ изучаются закономерности введения в металлы группы железа традиционных неметаллических активаторов, например, фосфора [10], серы [11] или совместно металлических и неметаллических активаторов с целью снижения энергозатрат на получение водорода электрохимическим методом [12, 13]. При этом электрокаталитические покрытия на основе кобальта изучены значительно меньше в сравнении с никелевыми системами, хотя кобальт характеризуется более низким перенапряжением выделения водорода. Важно отметить и то, что электролитические покрытия сплавами никель – молибден и кобальт – молибден обладают повышенной коррозионной стойкостью, хорошими механическими свойствами.

Основной целью наших исследований было параллельное получение композиционных покрытий на основе никеля или кобальта с пониженным перенапряжением выделения водорода и повышенной механической устойчивостью в условиях интенсивного газовыделения.

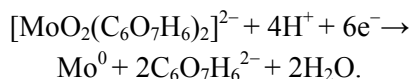
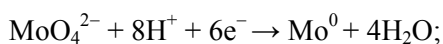
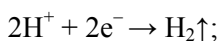
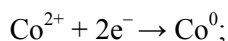
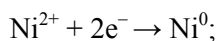
Основная часть. Формирование исследуемых электрокаталитических покрытий проводили с помощью электрохимического катодного осаждения на никелевых подложках из цитратных электролитов при pH = 6 (табл. 1). В качестве анода использовали платиновый электрод во избежание включения продуктов анодного окисления в формируемые композиционные покрытия. Интервал плотностей тока при

осаждении составлял 2,5–10,0 А/дм², время осаждения – 15–40 мин.

Таблица 1
Состав цитратных электролитов для осаждения покрытий на основе Ni или Co

Компонент покрытия	Компонент электролита	
	Природа	Концентрация, моль/л
Ni	NiSO ₄ · 7H ₂ O	0,2
Co	CoSO ₄ · 7H ₂ O	0,2
Mo	Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O	0,02
P	Na ₂ PO ₂ · H ₂ O	0,02
S	(NH ₂) ₂ CS	10 ⁻⁴
	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	0,28

Осаждение электрокаталитических покрытий первоначально проводилось из свежеприготовленных цитратных электролитов. Образцы, полученные из этих электролитов, характеризовались очень низким выходом по току никеля и кобальта, но проявили повышенную активность в процессе выделения водорода по сравнению с никелевой подложкой. Такой результат может быть связан с активацией никелевой подложки либо микроколичествами электрохимически осажденного никеля или кобальта и молибденсодержащих частиц, либо наводороживанием никелевой подложки при катодной поляризации в аммиачно-цитратном электролите с учетом процессов, протекающих на катоде:



Подобную активацию никеля авторы [14] связывают с положительным влиянием гидридных никелевых форм на адсорбцию водорода поверхностью никеля.

На следующем этапе исследований была проведена электрохимическая активация цитратного электролита в гальваностатических условиях при плотности тока 0,5 А/дм² до появления желто-коричневой окраски электролита, которая указывает на протекание процессов образования цитратных молибденсодержащих комплексов, из которых облегчено восстановление молибдена до металлического состояния. Время электрохимической проработки электролита составляло 8 ч. По данным гравиметрических измерений установлено, что после проработки электролита осаждение металлических

покрытий происходит с более высоким выходом по току (рис. 1).

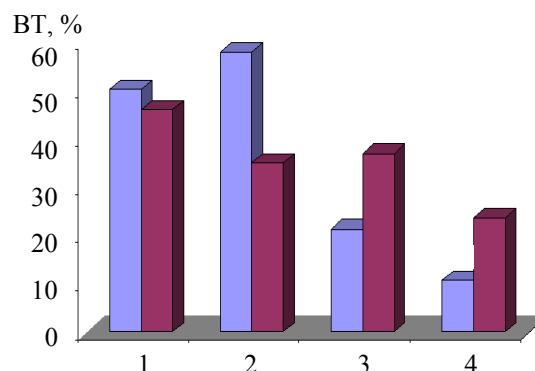


Рис. 1. Выход по току для электрокаталитических покрытий различного состава на основе Co или Ni на медных (1) и никелевых (2–4) подложках: 1 – Co/Cu, Ni/Cu; 2 – Co/Ni, Ni/Ni; 3 – Co-Mo/Ni, Ni-Mo/Ni; 4 – Co-Mo-P-S/Ni, Ni-Mo-P-S/Ni

Заметим, что для оценки выхода по току расчет электрохимических эквивалентов сплавов проводился с учетом только металлических компонентов покрытия на основании данных рентгеновского микроанализа (табл. 2), поскольку количественное содержание неметаллических активаторов весьма незначительно и кроме того фазовое состояние фосфор- и серосодержащих легирующих компонентов не было определено.

Таблица 2

Элементный состав электрокаталитических покрытий на основе Ni или Co

Обозначение покрытия	Атомное содержание, %				
	Co	Ni	Mo	P	S
Co-Mo-P-S (100-30)	86,2	0	6,8	6,5	0,5
Co-Mo-P-S (100-15)	85,0	0	5,4	6,8	2,7
Co-Mo-P-S (25-30)	82,0	0	10,0	4,8	3,2
Co-Mo (100-15)	69,9	0	30,1	0	0
Ni-Mo (100-15)	0	87,3	12,7	0	0
Ni-Mo-P-S (100-15)	0	85,9	0	14,0	0

Примечание. При обозначении покрытия в скобках указаны плотность тока в мА/см² и время осаждения в минутах.

Сопоставление данных расчета выхода по току для электрокаталитических покрытий, полученных при различных условиях осаждения, позволяет констатировать, что среди индивидуальных металлических покрытий никелевая

система независимо от природы подложки характеризуется менее высоким значением выхода по току, не превышающим 50% в сравнении с Co, для которого эта величина больше 50%. Такое в общем невысокое значение выхода по току металла характерно для комплексных электролитов особенно при использовании лигандов сложного состава [15, 16]. Соосаждение в покрытие Mo в наших экспериментах практически не повлияло на выход по току металлической системы на основе никеля и более чем в 2 раза снизило выход по току для кобальтовых покрытий. Вхождение неметаллических компонентов P и S аналогично молибдену более сильно уменьшает выход по току кобальтовых систем и менее сильно никелевых, что может быть связано с дальнейшим уменьшением значения перенапряжения выделения водорода на композиционных покрытиях. В экспериментах было также установлено, что критическая величина количества электричества, ниже которой резко уменьшается выход по току металлического покрытия, составляет и для никелевых, и для кобальтовых систем значение порядка 0,02 А·ч.

Элементный состав покрытий (табл. 2) и их морфологию (рис. 2) изучали в лаборатории физико-химических исследований БГТУ с использованием микроскопа Jeol JSM-5610LV с системой химического анализа JED-2201. Кратность увеличения варьировалась в диапазоне 100–5000.

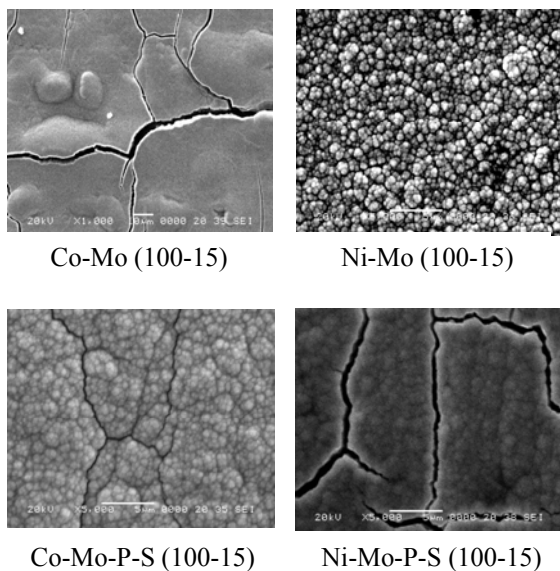


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности бинарных и многокомпонентных сплавов на основе Ni или Co

Анализ состава бинарных покрытий показывает в кобальтовых системах содержание Mo (30,1%) в 2,5 раза выше, чем в никелевых (12,69%), полученных при тех же условиях

осаждения. Такой результат согласуется с литературными данными о повышенном содержании Mo в кобальтовых сплавах по сравнению с никелевыми [15] и может быть интерпретирован в рамках адсорбционно-пленочной гипотезы, согласно которой выделение тугоплавкого металла происходит через образование адсорбционного комплекса между гидроксо соединениями металла-соосадителя, образующимися на поверхности электрода в ходе электрохимического восстановления его ионов, и атомами тугоплавкого металла, входящими в состав оксоанионов. Адсорбционная емкость гидроксо соединений кобальта несколько выше, что и обуславливает большее содержание молибдена в осадках Co-Mo по сравнению с осадками Ni-Mo [16].

Сравнивая многокомпонентные никелевые и кобальтовые системы, можно отметить, что первые характеризуются очень низким содержанием Mo, S и повышенным содержанием P, а кобальтовые системы содержат металлический активатор (Mo) на уровне 5–10% и неметаллические активаторы до 6,8%. При этом общее содержание неметаллических компонентов в кобальтовых системах в 2 раза больше, чем в никелевых (только фосфор). Увеличение плотности тока осаждения приводит к подавлению соосаждения Mo и P в многокомпонентных покрытиях и увеличению доли серосодержащих включений.

Исследования покрытий с помощью сканирующей электронной микроскопии указывают на заметные отличия в морфологии систем на основе никеля и кобальта (рис. 2). Наиболее благоприятные для электрокаталитического применения морфологические особенности, а именно шероховатая и целостная поверхность, зафиксированы для бинарного сплава Ni-Mo. Отмечено, что усложнение состава покрытия разнонаправлено повлияло на никелевые и кобальтовые системы. Введение неметаллического активатора в сплав Ni-Mo привело к сглаживанию и растрескиванию покрытия. Присутствие же P и S в сплаве Co-Mo позволило получить менее трещиноватую и более развитую поверхность.

Электрохимическую активность полученных катодных электрокаталитических покрытий исследовали при комнатной температуре в трехэлектродной электрохимической ячейке при помощи потенциостата-гальваностата марки IPC – Pro MF. В качестве вспомогательного электрода использовался платиновый электрод, а в качестве электрода сравнения выступал насыщенный хлорсеребряный электрод. Исследования проводили в 0,25 М растворе NaOH. Квазистационарные катодные поляризационные

кривые были получены в гальваностатическом режиме в диапазоне токов 0–40 мА.

Результаты поляризационных измерений указывают, что введение в сплавы Ni-Mo и Co-Mo неметаллических активаторов в количестве менее 10 ат. % приводит к значительному увеличению скорости выделения водорода (рис. 3). Среди всех изученных материалов наиболее высокую электрокаталитическую активность в реакции выделения водорода проявили многокомпонентные покрытия на основе кобальта. Однако на активность этих материалов существенно влияют условия осаждения покрытий, которые определяют состав и морфологию поверхности покрытия.

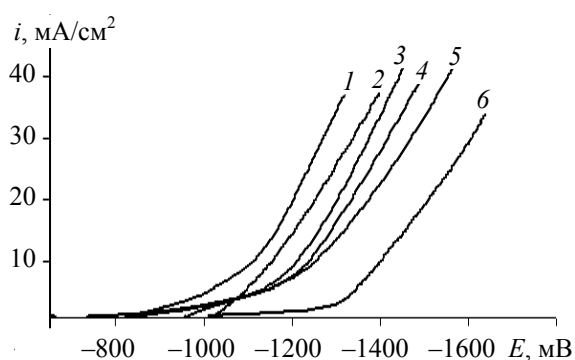


Рис. 3. Катодные поляризационные кривые никелевых и кобальтовых электродов в 0,25 М NaOH:

1 – Co-Mo-P-S (100-30); 2 – Co-Mo-P-S (100-15);
3 – Co-Mo-P-S (25-30); 4 – Co-Mo (100-15);

Наиболее активное покрытие Co-Mo-P-S (100-30) среди других многокомпонентных кобальтовых сплавов характеризовалось средним содержанием Mo (6,8%), повышенным содержанием P (6,5%) и пониженным содержанием S (0,5%). При этом только для данных условий осаждения (плотность тока 100 мА/см² и время осаждения 30 мин) удалось сформировать поверхность сложной топологии (рис. 4). Отметим, что для никелевых многокомпонентных систем, несмотря на более сглаженную поверхность, а также зафиксированное отсутствие двух из трех легирующих компонентов, активность многокомпонентного покрытия выше, чем бинарного сплава Ni-Mo.

Полученные результаты исследования электрокаталитической активности сплавов в реакции выделения водорода демонстрируют перспективность многокомпонентных кобальтовых сплавов и указывают на то, что синергетический эффект повышения активности сплавов при введении активирующих компонентов обусловлен не только количественным присутствием этих компонентов, но и их взаимодействием, а также влиянием на морфологию покрытия.

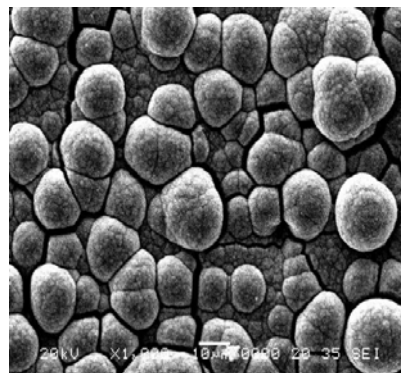


Рис. 4. РЭМ-изображение поверхности покрытия Co-Mo-P-S (100-30)

Для оценки химико-механической стойкости полученных покрытий в условиях интенсивного газовыделения нами были проведены гальваностатические испытания наиболее активного электрода Co-Mo-P-S при токовых нагрузках, близких к промышленным режимам эксплуатации (рис. 5). Гравиметрические измерения фиксируют наиболее значительную убыль массы покрытия в первые 2–3 ч работы и последующую стабилизацию электродной системы.

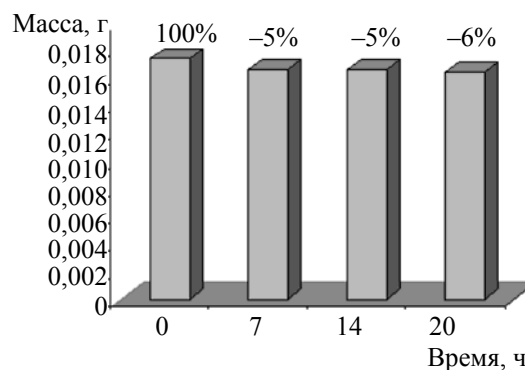


Рис. 5. Изменение массы электрокатализатора Co-Mo-P-S (100-30) в ходе гальваностатической проработки электрода при плотности тока 5 А/дм² в щелочном растворе

Выводы. Гальваническое осаждение индивидуальных осадков Ni и Co из комплексных слабодиссоциирующих электролитов при комнатной температуре происходит с пониженным выходом по току на уровне 50%, что способствует интенсивному включению водорода в покрытие при их формировании. Осаждение молибденсодержащих сплавов на основе Co и Ni характеризуется дальнейшим понижением выхода по току вплоть до 20–30%. Это снижение более существенно для кобальтовых систем, что может быть связано с более значительным снижением перенапряжения выделения водорода на поверхности Co-Mo в сравнении с Ni-Mo за счет большей электрохимической активно-

сти основного металла и повышенного содержания Мо в кобальтовых системах. Повышенное содержание молибдена в сплавах на основе кобальта по сравнению с никелевыми покрытиями может быть связано с более высокой адсорбционной емкостью гидроксосоединений кобальта, которые отвечают за образование разрядного комплекса с оксоанионами молибдена в цитратных электролитах.

Из бинарных молибденсодержащих металлических сплавов более высокая электрокаталитическая активность в реакции выделения водорода зафиксирована для сплава Co-Mo, что вероятно обусловлено повышенным (в 2 раза) содержанием Мо в кобальтовых покрытиях по сравнению с никелевыми. Электрокаталитическая активность изученных многокомпонентных композиционных металлических сплавов Ni-Mo-P-S и Co-Mo-P-S зависит как от морфологических особенностей поверхности покрытий, так и от присутствия в сплаве металлических и неметаллических активаторов. Введение неметаллических компонентов, таких как P и S, в бинарный сплав Co-Mo позволяет увеличить скорость выделения водорода из щелочных водных растворов в 2–3 раза.

Литература

1. Похомов, Н. А. Современные тенденции в области развития традиционных и создания новых методов приготовления катализаторов / Н. А. Похомов, Р. А. Буянов // *Кинетика и катализ*. – 2005. – Т. 46, № 5. – С. 711–727.
2. Strong metal-support interaction grafting of composite electrocatalysts / S. G. Neophytides [et al.] // *Inter. J. Hydrogen Energy*. – 2005. – Vol. 30. – P. 393–410.
3. Электрохимия: прошедшие 30 и будущие 30 лет: пер. с англ. / под ред. Г. Блума и Ф. Гутмана. – М.: Химия, 1982. – 368 с.
4. Кузык, Б. Н. Россия – стратегия перехода к водородной энергетике / Б. Н. Кузык, В. Ю. Якоенко; под ред. Б. Н. Кузык. – М.: Институт экономических стратегий, 2007. – 402 с.
5. Vijh, A. K. Perspectives in electrochemical physics / A. K. Vijh // *Modern Aspects of Electrochemistry*. – 1987. – No. 17. – С. 1–130.
6. Gang, W. Electrochemical preparation and characteristics of Ni-Co-LaNi₅ composite coatings as electrode materials for hydrogen evolution / W. Gang, L. Ning, D. Song // *Mater. Chem. and Phys.* – 2004. – No. 2. – P. 307–314.
7. Nickel-cobalt electrodeposited alloys for hydrogen evolution in alkaline media / C. Lupi, A. Dell Era // *Inter. J. Hydrogen Energy*. – 2009. – Vol. 34, No. 5. – P. 2101–2106.
8. Hu, X. Electrocatalytic hydrogen evolution at low overpotentials by cobalt macrocyclic glyoxime and tetraamine complexes / X. Hu, B. S. Brunshwig, J. C. Peters // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – Vol. 129, No. 29. – P. 8988–8998.
9. Электрокаталитические свойства осадков сплава кобальт – молибден в реакции выделения водорода / В. В. Кузнецов [и др.] // *Электрохимия*. – 2008. – Т. 44, № 12. – С. 1449–1457.
10. Каталитическая активность никелевых сплавов в реакции выделения водорода / О. В. Долгих [и др.] // *Вестник ВГУ*. – 2007. – № 1. – С. 33–38.
11. 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.
12. Lu, G. Electrocatalytic properties of Ni-based alloys toward hydrogen evolution reaction in acid media / G. Lu, P. Evans, G. Zangari // *J. Electrochem. Soc.* – 2003. – Vol. 150, No. 5. – P. A551–A557.
13. Ke-feng, L. Изготовление по электрохимической технологии водородвыделяющих электродов с высокой каталитической активностью / L. Ke-feng [et al.] // *Plat. and Finish.* – 2004. – Vol. 26, No. 1. – P. 27–30.
14. Тамм, Ю. Катодное выделение водорода на никеле в кислой среде / Ю. Тамм, Л. Тамм, Я. Арольд // *Электрохимия*. – 2004. – Т. 40, № 11. – С. 1343–1347.
15. Кинетика катодных процессов при осаждении сплава никель – молибден из аммиачно-цитратного электролита / В. В. Кузнецов [и др.] // *Электрохимия*. – 2003. – Т. 39, № 12. – С. 1494–1498.
16. Электроосаждение сплава кобальт – молибден из аммиачно-цитратного электролита / В. В. Кузнецов [и др.] // *Электрохимия*. – 2007. – Т. 43, № 3. – С. 367–372.

Поступила 03.03.2011