

**ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
ХИМИКО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ
ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ГЕНЕРИРОВАНИЯ ВОДОРОДА**

Ольга КОВАЛЕВА, Михаил ИВАНОВ, Виктор КОВАЛЕВ, Юрий ПОЛУКАРОВ**

Научный Центр прикладной и экологической химии

**Институт физической химии и электрохимии им. А.Фрумкина, Москва*

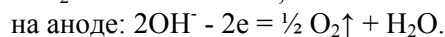
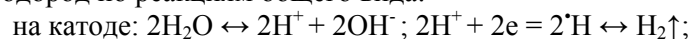
Sunt prezentate rezultatele cercetării condițiilor de obținere, activității catalitice, componenței chimice și a proprietăților depunerilor polimetalice Ni-Re-B, Ni-Mo-B și Ni-W-B. S-a demonstrat că introducerea elementelor de doping (Re, Mo și W) în componența depunerilor cu conținut de Ni modifică activitatea catalitică a suprafeței aliajelor în privința reacțiilor ce au loc în paralel, și anume: hidroliza eterogenă a dimetilamină-boranului, reducerea nichelului, emiterrea hidrogenului molecular. S-a stabilit că, odată cu creșterea concentrației elementului de doping, conținutul de B în depuneri va fi redus până la cantități foarte mici. A fost studiată influența compoziției și a structurii aliajelor asupra supratensiunii a reacției de emiterre a hidrogenului. Mărimile mici de supratensinue pentru aliajele Ni-Re-B (11 at.% Re) au permis utilizarea lor pentru fabricarea electrozilor, precum și elaborarea unui design al electrolizorului pentru generarea electrochimică a hidrogenului din apă cu indicatorii tehnico-economici îmbunătățiți.

The research results are presented related to the plating conditions, catalytic activity, chemical composition and properties of poly-metallic coatings Ni-Re-B, Ni-Mo-B and Ni-W-B. It was shown that the introduction of alloying elements (Re, Mo and W) into the composition of Ni-containing coatings will modify the catalytic activity of alloys' surface with regard to the parallel reactions of heterogeneous hydrolysis of dimethylamine-boran, Ni reducing and evolving of molecular hydrogen. It was found that with the increase in alloying elements concentration, the contents in boron in the coatings will be decreased up to its trace amounts. The effect of alloys composition and structure on the overvoltage of hydrogen evolving was studied. Low over-voltage values on the alloys Ni-Re-B (11 at.% Re) made it possible to use them for electrodes manufacturing and to propose the design of electrolytic cell for electrochemical generation of hydrogen from water with the improved technical-economic indicators.

Введение

Получение водорода электролизом водных растворов щелочей отличается экологической безвредностью, простотой технологической схемы и обслуживания установок, доступностью воды в качестве сырья и высокой чистотой получаемого продукта. Это позволяет использовать этот метод в комплексе с другими источниками возобновляемой энергии. Однако он отличается повышенной энергоемкостью, что требует разработки новых электрохимических технологий с низкими энергетическими затратами [1].

Так как электропроводность чистой воды ничтожно мала, то в качестве электролитов применяют водные растворы щелочей или кислот. При электролитическом разложении воды на аноде выделяется кислород, на катоде – водород по реакциям общего вида:



Соответственно, по закону Фарадея, при прохождении 26,8 а-ч должно выделиться 11,2 л водорода и 5,6 л кислорода (при нормальных условиях). Теоретическое напряжение разложения воды равно напряжению идеального водородно-кислородного элемента и при 17 °С составляет 1,23 В, а с повышением температуры до 80 °С оно убывает до 1,18 В. Однако в зависимости от условий работы фактическое напряжение на электродах в 1,5-2 раза превышает теоретическое по различным причинам: ввиду внутреннего сопротивления электролита и диафрагмы, расстояния между электродами и другим. При этом, теоретический расход воды на получение 1 м³ водорода и 0,5 м³ кислорода составляет 805 л, но практически он больше за счет уноса отходящими газами.

В промышленности широко используются электролизеры с жидким электролитом, для чего разработано множество модификаций: ФВ, СЭУ (Россия), Weuder Model (Италия), Norsk (Норвегия), Stuart Imet (Бельгия), Teledyne (США), Loneza, Demag (ФРГ), и процессы осуществляют при температурах 333-353 К и плотности тока в пределах 1200-2500 А/м² с энергозатратами от 4,3 до 5,2 кВт·ч/м³Н₂.

Следует отметить, что в связи с важностью развития водородной энергетики в мире идет интенсивная разработка принципиально новых методов генерирования водорода из воды, включая фотокалитическую технологию с применением гомогенных катализаторов на основе комплексных соединений, развитых в ИФХ НАН Украины и развиваемых в настоящее время в ИХ АНМ. Несмотря на некоторые успехи в поиске новых технологий, традиционная электрохимическая технология, которая и в настоящее время является одним из основных путей генерирования водорода в промышленности, еще не исчерпала себя. В связи с этим, перспективным направлением ее развития является применение покрытий сплавами металлов с переменной валентностью и низким перенапряжением выделения водорода и объемно-пористых проточных электродных материалов с высокой активной удельной поверхностью. При этом особая роль отводится технологии химико-каталитического восстановления полиметаллических покрытий, что обеспечивает возможность образования равномерных по толщине покрытий с большим разнообразием их свойств. Среди различных составов растворов для получения таких покрытий отметим некоторые из них, полученные нами ранее: Ni-B [2]; Ni-Sn-B (пат.МД №2913, опубл. ВОРІ, 2005, №11); Ni-Cu-B (пат.МД № 2912, опубл. ВОРІ, 2005, №11); Ni-Ti-B (пат.МД №3806, опубл. ВОРІ, 2009, №1); Ni-Co-B (пат.МД №3400, опубл. ВОРІ, 2007, №9; пат.МД №3383, опубл. ВОРІ, 2007, №8); композиционные химико-каталитические покрытия (пат.МД № 2799, опубл. ВОРІ, 2005, №5; пат.МД № 3150, опубл. ВОРІ, 2006, №9). В связи с этим представляет интерес возможность использования такого рода покрытий с модифицированной поверхностью для электролиза воды [6].

В основе механизма реакций химико-каталитического восстановления металлов с участием диметиламин-борида ((CH₃)₂HN·BH₃), который в последнее время получил большее распространение, чем боргидрид натрия (NaBH₄), лежит каталитический эффект стадий окисления (гидролиза) молекул восстановителя с передачей электронов поверхности электрода, сдвигающих его потенциал до значений, достаточных для протекания реакций восстановления ионов металлов [2-5]. В этом случае потенциал электрода в щелочных растворах является компромиссным при протекании следующих реакций:

1. (CH₃)₂HN·BH₃ + 3 H₂O + 1,5 Ni²⁺ → Ni⁰ + 1,5 H₂ + 3 H⁺ + H₃BO₃ + (CH₃)₂NH;
2. 7 (CH₃)₂HN·BH₃ + 12 H₂O + 3 ReO⁴⁻ → 3 Re⁰ + 10,5 H₂ + 3 OH⁻ + 7 H₃BO₃ + 7 (CH₃)₂NH;
3. (CH₃)₂HN·BH₃ + 3 H₂O → B⁰ + 1,5 H₂ + (CH₃)₂NH;
4. (CH₃)₂HN·BH₃ + 3 H₂O → 3 H⁰ + 3 e⁻ + 3 H⁺ + H₃BO₃ + (CH₃)₂NH → 3 H₂ + H₃BO₃ + (CH₃)₂NH;
5. ReO⁴⁻ + 4 H₂O + 7 e⁻ = Re⁰ + 8 OH⁻.

Первые две реакции характеризуют возможное протекание реакций гидролиза ДМАБ, первая из которых является донором электронов. При ее протекании окисление гидридного водорода идет до атомарного водорода, при этом генерируется три электрона на одну молекулу ДМАБ, а образующийся молекулярный водород (H₂) по реакциям **2** и **3** является количественным индикатором протекания реакции гидролиза ДМАБ [7].

Включение в состав осаждаемых никелевых покрытий вольфрама и молибдена резко снижает скорость каталитической деструкции ДМАБ, протекающей по реакции **2** с выделением элементарного бора и молекулярного водорода, так как их даже низкое содержание уменьшает содержание бора в сплаве с 2,0 ат.% до следовых количеств. Известно, что легирование электродов из группы d-металлов молибденом и вольфрамом снижает перенапряжение реакции выделения водорода [8,9]. Поскольку рений в отличие от вольфрама и молибдена при электрохимическом выделении не образует поверхностных пассивных пленок промежуточного восстановления перрената [10], это позволяет исключить влияние пассивации поверхности покрытий на процессы гидролиза ДМАБ. Рений, как и вольфрам и молибден, относится к металлам с низким перенапряжением реакции выделения водорода [14], поэтому можно ожидать, что легирование сплава никель-бор рением может повлиять на соотношение скоростей парциальных реакций восстановления ионов водорода и никеля. Предполагается, что сопоставление результатов исследований этих сплавов позволит оценить эффекты влияния материала электрода и возникновения пассивирующих пленок на кинетику окислительно-восстановительных реакций. Разработка способов получения никель-рениевых сплавов представляет интерес как метод создания нанокристаллического материала высокой каталитической активности.

Методика исследований

Исследовали каталитическую активность, химический состав, структуру и электрохимические характеристики полиметаллических покрытий, получаемых методом их химико-каталитического восстановления с использованием борсодержащих восстановителей. Наиболее перспективными для получения покрытий с низким перенапряжением выделения водорода явились процессы осаждения никелевых сплавов, легированных рением, вольфрамом и молибденом. Для получения сравнительных характеристик образуемых покрытий, их осаждение производили в идентичных условиях, с использованием диметиламин-борана из растворов, М/л:

1. Ni-Re-B. $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \dots 0,1$; $\text{KReO}_4 \dots 0 \div 0,018$; $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \dots 0,3$; $(\text{CH}_3)_2\text{HN} \cdot \text{BH}_3 \dots 0,05$;
2. Ni-Mo-B. $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \dots 0,1$; $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \dots 0,013$; $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \dots 0,15 \div 0,3$; $(\text{CH}_3)_2\text{HN} \cdot \text{BH}_3 \dots 0,06$;
3. Ni-W-B. $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \dots 0,1$; $\text{Na}_2\text{WO}_4 \dots 0 \div 0,02$; $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \dots 0,3$; $(\text{CH}_3)_2\text{HN} \cdot \text{BH}_3 \dots 0,06$;

Режим осаждения: температура 75 °С, pH = 10,0 (NH_4OH).

Покрытия из сплавов для проведения исследований осаждали на медные и никелевые пластины размером 20x10 и 25x5 мм. Информацию об элементарном составе получали локальным спектральным анализом с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-3 с энергоанализатором WINEDS. Химическое состояние элементов и состав поверхностных слоев покрытий исследовали методом РФЭС [11,12]. Одновременно определяли структуру, состав и химическое состояние элементов в сплаве. Для исследования состава приповерхностных слоев покрытий использовали методику послойного распыления (травления) ионами Ag с энергией 5 кэВ и плотностью 60-70 мкА/см². Распыление осуществляли на площади не менее 1 см², анализ проводили на ее средней части размером 0,5-0,6 см², что исключало при анализе захват нераспыленных участков. Толщину удаленных слоев определяли при помощи профилометра «Talystep» и электронной микроскопии. Состав слоев, обогащенных ионным распылением, оценивали, пользуясь методикой факторов относительной чувствительности, учитывающей коэффициенты ионного распыления.

Глубинные слои осадков вскрывали алмазным скрайбированием в препаративной камере спектрометра (вакуум 10⁻⁶-10⁻⁷ Па). Их состав определяли по той же методике факторов относительной чувствительности и сравнивали с данными количественного рентгеноспектрального анализа. Все данные были получены на спектрометре VG MkII с использованием рентгеновского Mg k_α – излучения. Калибровка энергии связи (E_{св}) спектральных линий была выполнена относительно положения максимума линий Au 4f 7/2 с E_{св} = 83,8 эВ от пленки золота, напыленной на поверхность покрытия в препаративной камере спектрометра.

Сведения о химическом состоянии элементов в исследуемых осадках получали из анализа формы и энергетического положения максимумов линий в спектрах электронов основных уровней Mo2d, W4d, W4f, Ni2p, O1s, B1s, C1s в спектрах фотоэлектронов, зарегистрированных для слоев на различных глубинах покрытий.

Количество выделяющегося молекулярного водорода определяли волюмометрически. Концентрацию ДМАБ в растворе определяли иодометрическим методом [13].

Сплав никель-рений-бор был выбран в качестве основной модельной системы для исследования влияния концентрации легирующего элемента в сплаве на кинетику парциальных реакций гетерогенного гидролиза ДМАБ, восстановления ионов водорода, никеля и рения. Полученные для этого сплава результаты сравнивались с закономерностями кинетики парциальных реакций, выявленными для сплавов Ni-Mo-B и Ni-W-B. Было установлено, что легирование сплавов никель-бор рением, также как и вольфрамом и молибденом, резко тормозит скорость реакции каталитической деструкции ДМАБ (уравнение 2), поэтому осаждаемые сплавы с включением этих элементов содержат лишь следовые количества бора.

Изучалось влияние концентраций перрената калия, молибдата и фольфрамата натрия в растворе на процессы химико-каталитического восстановления ионов металлов и водорода: скорость осаждения покрытий, электродный потенциал растущего осадка сплава, количество выделяющегося водорода и водорода, абсорбируемого покрытием, на структуру, состав и химическое состояние элементов в сплаве. Результаты исследований легли в основу разработки электродных материалов с низким перенапряжением выделения водорода и создания реактора для электрохимического получения водорода с использованием проточных объемно-пористых электродов с повышенной энергетической эффективностью.

Обсуждение результатов исследований

На рис.1 представлены результаты исследований влияния содержания рения в сплаве на кинетические параметры процессов выделения молекулярного водорода и парциальные скорости, рассчитанные по уравнениям 1, 3 и 5.

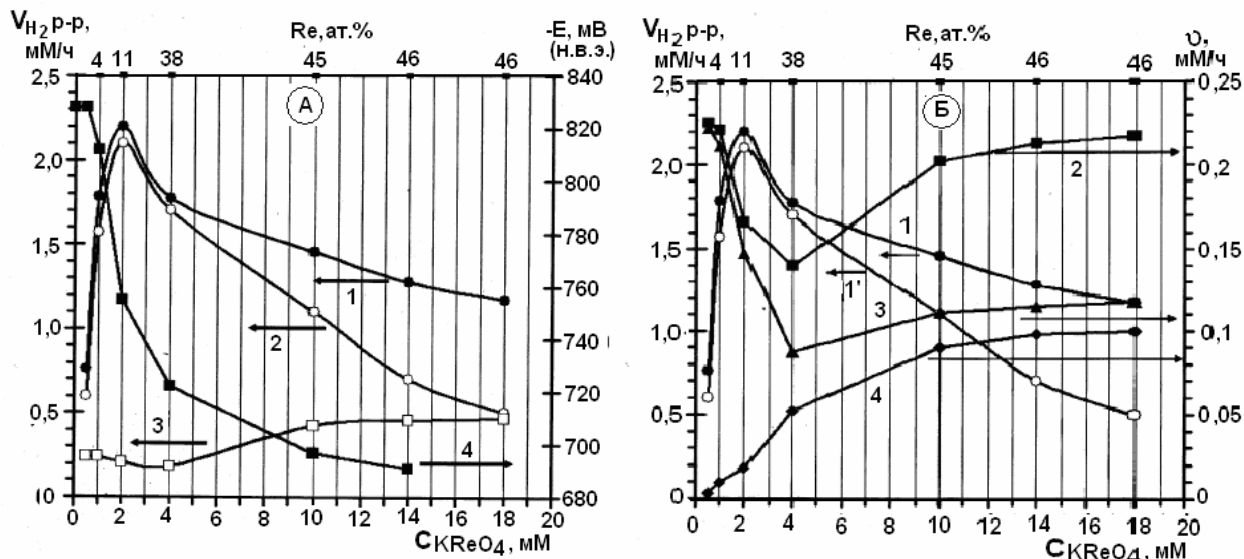


Рис.1. Влияние концентрации перманганата калия на кинетические параметры процесса осаждения и состав покрытий никель-рений-бор:

- А) 1 – суммарного количества водорода; 2 – водорода, выделившегося в результате гидролиза ДМАБ; 3 – водорода, выделившегося по реакции 3 и 4; 4 – стационарный потенциал электрода.
- Б) 1 – скорость выделения молекулярного водорода; 1' – скорость выделения гидролизного газа; 2 – общая скорость осаждения сплава; 3 – парциальная скорость осаждения никеля; 4 – скорость осаждения рения.

На рис.2 представлены скорости парциальных реакций выделения водорода, никеля и легирующего элемента в зависимости от содержания в сплаве молибдена и вольфрама.

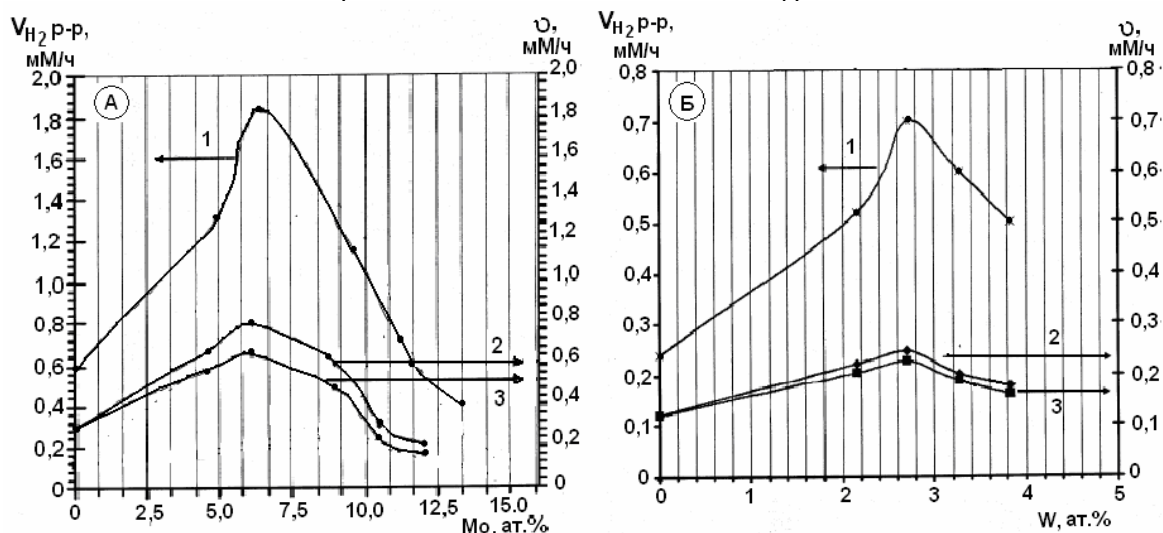


Рис.2. Влияние парциальных скоростей выделения молекулярного водорода (1), сплава (2) и никеля (3), в зависимости от содержания молибдена (А) и вольфрама (Б), на скорость выделения молекулярного водорода (1), сплава (2) и легирующего компонента в сплаве.

Как следует из сравнения результатов исследований (рис.1 и 2), концентрационная зависимость каталитической активности покрытий в отношении реакции гидролиза ДМАБ (реакция 1), определяемая по балансу его количества, пошедшего на реакции 1 и 3, и восстановления металлов имеет максимум, который лежит в интервале концентраций легирующих компонентов в сплаве в пределах 3-11%. Вместе с

тем, наблюдается существенная разница в характере влияния легирования сплавов этих элементов на скорость выделения никеля. Однако при легировании сплава Ni-V молибденом или вольфрамом скорости реакций выделения водорода и никеля изменяются с ростом содержания молибдена и вольфрама калия в сплаве симбатно (рис.2). Легирование же рением при его малом содержании в сплаве ускоряет процесс выделения водорода, но тормозит процесс выделения никеля (рис.1Б).

Наблюдаемые особенности парциальных скоростей совместного разряда никеля, молибдат-, вольфрамат- и перренат-ионов связаны с тем, что молибден и вольфрам не выделяются в виде самостоятельной фазы. Скорость восстановления их ионов определяется балансом скоростей гидролиза ДМАБ и выделения никеля, катализирующего процесс восстановления ионов легирующего металла. Рений же выделяется в виде самостоятельной фазы [10], поэтому при совместном химико-каталитическом восстановлении ионов никеля и рения возможна конкуренция этих процессов (реакции 3 и 5). Однако, как следует из рис. 3 (крив. 1^а-3^а), сам рений не является катализатором процесса гидролиза ДМАБ, и реакция, по-видимому, не реализуется непосредственно по маршруту 4. Таким образом, несмотря на различия в механизмах реакций соосаждения рения, молибдена и вольфрама с никелем, эти процессы имеют общую черту, а именно: зависимость скорости выделения легирующего компонента от кинетики реакции восстановления ионов никеля.

Нелинейная зависимость содержания рения в сплаве от концентрации перрената в растворе в интервале концентраций 0-4 мМ свидетельствует о диффузионном контроле процесса восстановления рения. При более высоких концентрациях перрената (4-18 мМ) скорость выделения рения определяется кинетикой образования активной поверхности никеля, в связи с чем состав сплава слабо зависит от концентрации перрената в растворе.

Из рис.1 и 2 следует, что легирование никеля тяжелыми поливалентными металлами, особенно рением при его содержании 11%, резко снижает коэффициент использования ДМАБ в реакциях восстановления ионов металлов. При осаждении сплава Ni-Re-V основное количество ДМАБ расходуется на гидролиз по реакции 1 (рис.1Б), крив.2). Скорость реакции 3, характеризующая кинетикой выделения молекулярного водорода H₂ (крив.3), существенно ниже, соответственно, суммарное количество экспериментально выделяемого молекулярного водорода и рассчитанного по реакции 1 очень близки (рис.1Б, крив. 1 и 2). Это означает, что на поверхности сплавов Ni-V, легированных молибденом, вольфрамом и особенно рением, электроны, образующиеся по реакции 1, расходуются преимущественно на восстановление ионов водорода в основном из воды в результате резкого снижения перенапряжения реакции выделения водорода (РВВ). Действительно, в [8,9] фиксировалось снижение перенапряжения РВВ при электрохимическом восстановлении водорода на d-металлах, легированных молибденом.

$i, \text{A/дм}^2$

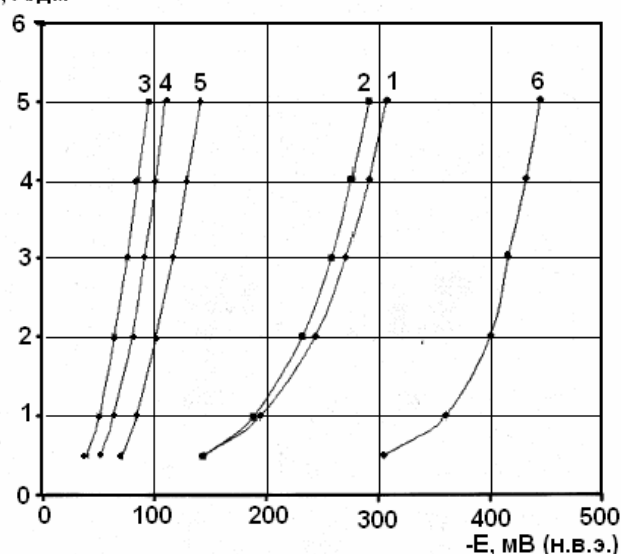


Рис.3. Стационарные поляризационные кривые, характеризующие процесс выделения водорода в 1 М растворе H₂SO₄ на поверхности покрытий никель-бор (крив.1) и в зависимости от содержания рения, в ат. %: 2 – 0,3; 3 – 11; 4 – 46,0, а также электроосажденных покрытий: 5 – рений; 6 – никель.

Электрокаталитическая активность сплавов Ni-Re-V и Ni-Mo-V в отношении реакции РВВ в кислых и щелочных средах оценивалась по потенциодинамическим и стационарным кривым (рис.3). Совпадение результатов двух методов свидетельствует о достаточной устойчивости поверхности сплавов в процессе

регистрации поляризационных кривых. Легирование сплава Ni-B рением (11 ат.%) снижает перенапряжение реакции выделения водорода в кислых и щелочных средах в интервале токов 1,0-5,0 А/дм² на ~200 мВ (рис. 3, крив. 1, 3). В сравнении с электродом из чистого электроосажденного никеля снижение перенапряжения РВВ для этого сплава достигает ~350 мВ.

Для электродов из сплава Ni-B значение коэффициента Тафеля (*b*) для РВВ в кислых средах составляет 0,160 мВ, а для сплавов, легированных рением, 0,08 мВ для кислых сред и 0,166 мВ – для щелочных. Токи обмена для РВВ в кислых средах для электродов из электролитического никеля имеют значения ~6·10⁻⁶ А/см², сплава Ni-B ~6·10⁻⁴ А/см² и сплавов, легированных рением (11%), ~7·10⁻³ А/см², близкие к токам обмена на платине и палладии [14]. В щелочных растворах токи обмена на электродах из сплава Ni-B составляют 3·10⁻⁸ и сплавов Ni-Re-B (11 ат.%) – 10⁻⁷ А/см². Таким образом, легирование сплава Ni-B рением не только не снижает перенапряжения реакции выделения водорода, но изменяет ее механизм [15,16].

Интересным представлялась оценка каталитической активности поверхности сплавов в отношении гидролиза ДМАБ в растворах комплексообразователя (рис.4). Видно, что максимальный потенциал электрода достигается на электролитическом никеле. Зарядение электрода происходит мгновенно. Для электродов из сплавов Ni-Re-B характерно смещение потенциала в отрицательную сторону по мере увеличения содержания в них рения, при этом рост потенциала на этих электродах происходит замедленно.

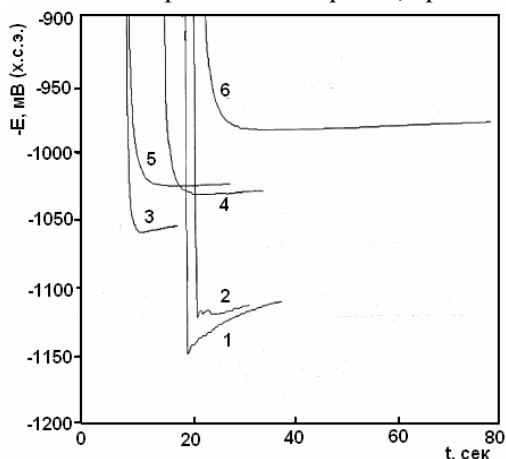
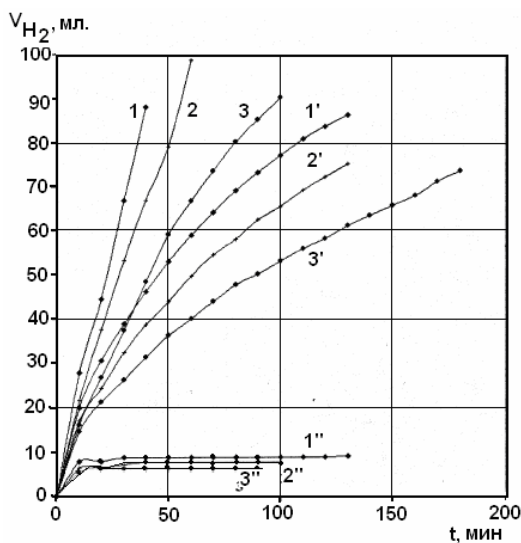


Рис.4. Транзиенты потенциала при помещении электрода в раствор, М/л: K₄P₂O₇ - 0,3; (CH₃)₂NN·ВН₃-0,05; рН=10; t-70°С:
1 – Ni (гальванический); 2 – Ni-B;
3 – Ni-Re-B (4 ат.% Re);
4 – Ni-Re-B (11 ат.% Re);
5 – Ni-Re-B (38 ат.% Re);
6 – Ni-Re-B (46 ат.% Re).

Деполаризатором в этой системе являются ионы водорода (реакция 1), поэтому стационарный потенциал электрода определяется балансом скоростей гидролиза ДМАБ и разрядом ионов водорода. Поэтому снижение потенциала электрода с ростом содержания рения в сплаве может быть вызвано либо высокой скоростью разряда водорода, либо снижением каталитической активности поверхности сплавов в отношении реакции гетерогенного гидролиза ДМАБ. Однако, как видно из рис.4, перенапряжение РВВ в исследуемом интервале концентраций в сплаве рения изменяется незначительно, поэтому снижение стационарного потенциала электрода происходит в результате уменьшения скорости гетерогенного гидролиза ДМАБ, что подтверждается исследованиями кинетики гидролиза ДМАБ с различным содержанием рения в сплаве (рис.5, кривые 1', 2', 3').

Рис.5. Влияние скорости выделения водорода из стандартного раствора получения сплавов Ni-Re-B (крив. 1,2,3), при выделении водорода при гидролизе ДМАБ (крив. 1', 2', 3') и выделении водорода на электродах при введении в раствор перрената (крив. 1'', 2'', 3''):
1, 1' и 1'' – 11 ат.% Re;
2, 2' и 2'' – 38 ат.% Re;
3, 3' и 3'' – 45 ат.% Re.



Из сравнения кривых 1, 2, и 3 на этом рисунке, характеризующих кинетические кривые выделения молекулярного водорода, и кривых 1', 2', 3' видно, что присутствие в растворе ионов никеля существенно ускоряет процесс гидролиза ДМАБ. А введение перрената калия в раствор, не содержащий ионов никеля, наоборот, резко тормозит гидролиз молекул ДМАБ (кривые 1'', 2'', 3''), что может быть связано со снижением каталитической активности сплавов по отношению к гидролизу ДМАБ по мере увеличения

концентрации рения свыше 11%. Это подтверждается также результатами исследований, представленных на рис. 1А.

Гидролиз ДМАБ является одной из причин снижения коэффициента использования восстановителя (КИВ) на целевые реакции осаждения сплавов. Превалирование выделения водорода по сравнению с осаждением металлов является следствием экстремально низкого его перенапряжения. Если значение КИВ при осаждении Ni-B покрытий составляет 75 %, то при его легировании 11%-ным рением его значение снижается до 10%. Однако при возрастании содержания рения до 46 % значение КИВ возрастает до 58% при сохранении прежних значений перенапряжения РВВ (рис.3).

Таким образом, при химико-каталитическом восстановлении ионов металлов наблюдается самоорганизация скоростей парциальных реакций гидролиза ДМАБ, разряда ионов водорода и реакций выделения никеля и легирующих элементов, определяющих каталитическую активность поверхности сплавов. Именно поэтому введение в раствор лигандов, образующих комплексы с ионами никеля, оказывает значительное влияние на протекание парциальных реакций (рис.1Б).

При обсуждении возможных причин каталитической активности поверхности электродов в отношении реакции РВВ и гидролиза ДМАБ необходимо учитывать морфологию поверхности и фазовое строение сплавов [16]. Для оценки влияния этих факторов на кинетику парциальных реакций химико-каталитического восстановления ионов металлов проведены исследования строения поверхности и структуры покрытий. По результатам рентгеноструктурного анализа покрытия имеют нанокристаллическое (Ni-B, Ni-Re-B и Ni-Mo-B) или аморфное (Ni-W-B) строение. Оценка нанокристаллов в сплавах Ni-Re-B и Ni-Mo-B по уширению рентгеновских рефлексов дает значение <20 нм, при этом их минимальное значение прямо пропорционально максимальной каталитической активности сплавов. Поверхность покрытий оформлена соматоидами размером в несколько микрон, имеющих сетку микротрещин, сформированных из более мелких частиц (рис.6).

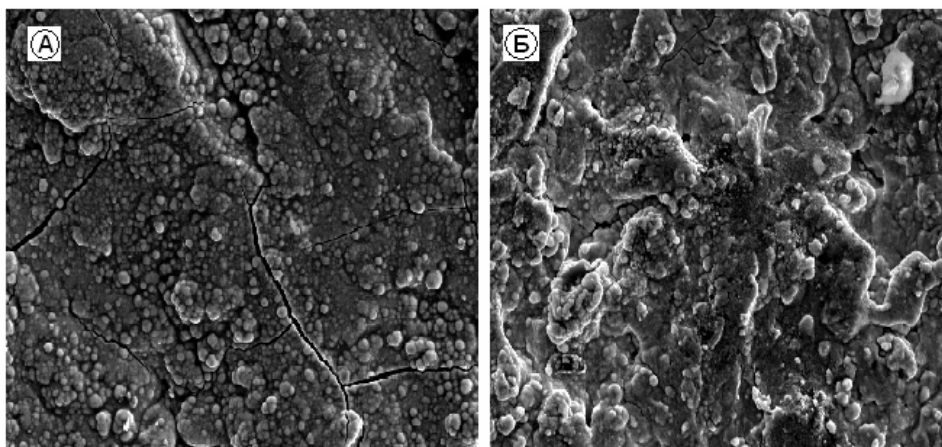


Рис.6. Морфология каталитически активной поверхности металлических Ni-Re-B покрытий:
А – исходное покрытие; В – покрытие после выщелачивания.

В макромасштабе распределение элементов в объеме покрытия равномерное, но в наномасштабе нанокристаллы могут иметь «луковичные» структуры с неравномерным распределением легирующих элементов по телу зерна [18]. Малый размер нанокристаллов в получаемых осадках, высокая развитость поверхности и неоднородность по составу сплавов играют важную роль в их каталитической активности, рекомбинации атомарного водорода и кинетике РВВ.

Взаимосвязь степени заполнения энергетических уровней *d*-металлов и электрокаталитической активности электродов в отношении реакции РВВ, определяющих скорость осаждения покрытий, характеризуется отношением реакций гидролиза ДМАБ и конкуренцией реакций восстановления ионов никеля и водорода. Скорость гидролиза ДМАБ первоначально резко возрастает с введением в сплав до 3-11 % легирующего элемента и быстро уменьшается при дальнейшем возрастании его содержания. В то же время каталитическая активность поверхности покрытий в отношении РВВ остается высокой, особенно в сплавах Ni-Re-B (11 ат.%. Re), для которых величины перенапряжений РВВ близки к наблюдаемым для металлов группы платины [14].

С учетом полученных свойств полиметаллических химико-каталитических покрытий с низким перенапряжением выделения водорода нами предложено использовать их для изготовления электродов с целью получения водорода [19-22,24]. Особенностью предложенного решения является использование в качестве токопроводимой подложки объемно-пористого проточного пеномедного сплава ячеистой структуры с коэффициентом пористости до 0,9-0,95. Вспененные металлы, в частности, меди, являясь новым перспективным материалом, начали производиться в металлургической промышленности путем впрыскивания инертных газов в расплавленный металл, либо путем стимулирования местного образования газов при введении газовыделяющего реактива (например, TiH_2), благодаря чему образуется ячеистая структура со сквозными порами. Такая технология химико-каталитического осаждения покрытия обеспечивает высокую равномерность наносимого модифицированного слоя осадка никель-рений-бор в объеме внутренних пор пенометалла ячеистой структуры, обеспечивающего соответствующие электрокаталитические свойства поверхности покрытий. Благодаря ячеистой структуре материала, предложенного в качестве электродов для электрохимического получения водорода, обладающего коэффициентом пористости, обеспечивается возможность проведения электролиза в проточных условиях, что увеличивает эффективность этого процесса благодаря повышению массообмена и массопереноса, снижающих концентрационную поляризацию и увеличивающих выход по току выделяемого водорода.

Для повышения стабильности растворов химико-каталитического восстановления металлов были предложены методы предварительной активации воды для приготовления рабочих растворов. Среди них следует отметить возможность электрохимической обработки с получением анолита и католита водопроводной воды, или анолита и католита разбавленных растворов электролитов в дистиллированной воде [23].

Другим способом активации водопроводной воды и растворения в ней компонентов растворов является испытанное нами энергоинформационное воздействие на нее низкочастотным переменным электромагнитным полем, сканируемым по частоте от 220 мкс до 430 мкс и обратно, с амплитудным значением тока, через электромагнитный индуктор 2÷4 мА с дополнительным введением в него 6-гидрокси-2-меркаптобензотиазола в качестве стабилизатора рабочего раствора [25,26]. Процесс проводят при следующем содержании компонентов, в г/л:

| | |
|--|------------|
| сульфат никеля($NiSO_4 \cdot 7H_2O$) | 30-35 |
| перренат калия ($KReO_4$) | 5-6 |
| пирофосфат калия ($K_4P_2O_7$) | 90-100 |
| диметиламин-боран ($(CH_3)_2HN \cdot BH_3$) | 1-3 |
| 6-гидрокси-2-меркаптобензотиазол $C_7H_6NS_2O$ | 0,01÷0,02 |
| вода активированная | остальное, |

при температуре раствора $75 \div 78$ °С и регулировании pH вводом NH_4OH до $9,5 \div 10$ при соотношении покрываемой площади поверхности к объему раствора (S/V), равном $0,5 \div 2,5$ dm^2/l .

Процесс активации протекает очень быстро во времени, при этом отмечено повышение скорости осаждения покрытий, улучшение их структуры и морфологии, равномерности их по толщине на объемно-пористых материалах, улучшение сцепления покрытия и снижение внутренних напряжений. Релаксация активности обработанной таким образом воды происходит спустя 2-3 суток. В случае необходимости, такой активационной обработке может подвергаться и заранее приготавливаемый рабочий раствор перед нанесением покрытий.

Для повышения значения РВВ осаждаемых покрытий предлагается их дополнительная обработка в высокощелочном растворе при повышенной до 130-145°С температуре; бор из пор покрытия выщелачивается, при этом образуется микропористая поверхностная структура, аналогичная «скелетному» никелю (рис.6Б) .

Объемно-пористые электроды (ОПЭ), являясь одной из разновидностей трехмерных электродов, ранее получили широкое распространение в ряде областей теоретической и прикладной электрохимии благодаря их высокой реакционной поверхности, интенсивному массообмену и возможностям интенсифицировать электрохимические процессы [27]. Теоретические закономерности процесса ранее были развиты в работах Зельдовича [28] и Даниель-Бека [29], позволивших оценить распределение потенциала и тока в объеме ОПЭ в топливных элементах. В [30] найдена разность между потенциалами (ΔE) тыльной и фронтальной поверхностей электрода:

$$\Delta E = E_o - E_L = jL \{2-R^{-1} - [\ln(1-R)]^{-1}\} / \omega_{ж} A,$$

где j – сила тока, А; L – толщина пористого электрода, см; R – степень восстановления электроактивного компонента; $\omega_{ж}$ – электропроводность жидкой фазы; A – габаритная площадь электрода, соответствующая его поперечному сечению, см².

Эти параметры позволяют оценивать ряд параметров при проведении электролиза на предельном диффузионном токе. Повышение производительности электрохимического процесса на ОПЭ зависит в большей степени от толщины электрода. Допустимая его толщина определяется уравнением:

$$L < \frac{E_M - E_H}{nF c_o m_v R \{1 - R^{-1} - [\ln(1 - R)]^{-1}\}},$$

где E_M и E_H – потенциалы начала выделения водорода и металла, соответственно. Эффективность работы таких электродов определяется распределением поляризации по их толщине, причем, внутри электрода имеется зона с минимумом поляризации, в то время как участками с максимальной поляризацией могут быть тыльная или фронтальная стороны ОПЭ. На этот процесс оказывает существенное влияние соотношение электропроводностей материала электрода (ω_T) и электролита ($\omega_{ж}$). Практическое применение ОПЭ в электрохимических процессах приведено в работах Бека Р.Ю. с сотр. [31].

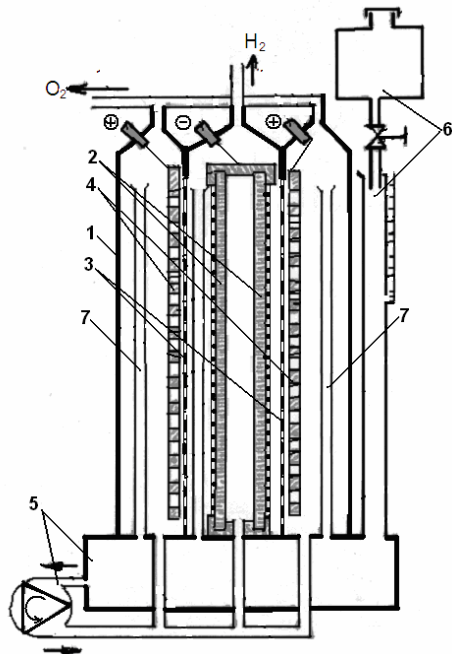


Рис.7. Схема электролизера с проточными объемно-пористыми катодами с Ni-Re-B покрытием для электрохимического генерирования водорода: 1 – корпус; 2 – блок проточных катодов; 3 – керамическая диафрагма; 4 – перфорированные аноды; 5 – нижняя рециркуляционная емкость с насосом; 6 – питательная емкость свежей воды и подающий трубопровод; 7 – отводящие трубопроводы (пат.МД №3660).

На рис. 7 представлена схема предложенного электролизера [32]. Электролизер включает корпус 1 с куполообразными колпаками, соединенными, соответственно, с патрубками для отвода водорода и кислорода, внутри которого размещены двойные проточные катоды 2 из пористого материала, подключенные к отрицательному полюсу источника постоянного тока, диафрагмы 3, разделяющие катодное пространство от анодного, в котором размещены перфорированные аноды 4, подключенные к положительному полюсу источника постоянного тока. Нижняя часть корпуса электролизера соединена с рециркуляционной емкостью 5 с насосом для электролита, в которую входит питательный трубопровод 6 свежей воды, снабженный уровнем, с питательной емкостью, закрываемой герметичной крышкой, и дозирующим трубопроводом. Внутри корпуса 1 размещены вертикальные отводящие патрубки 6, соединенные с нижней емкостью 5.

В качестве электролита для электролиза используется дистиллированная или обессоленная вода с электропроводностью до 10^{-4} См/м, для повышения электропроводности которой готовятся растворы 25-30 % КОН или 16-20 %-NaOH, с добавлением хромата натрия или калия в количестве 2,5-3 г/л. Роль последних направлена на улучшение работы катодов за счет пассивации их поверхности и недопустимости разряда на них примесных соединений в электролите.

Применение ОПЭ из пеномеди ячеистой структуры, которая обладает повышенной электропроводностью и высокой активной удельной поверхностью, превышающей на 2-3 порядка площадь плоской поверхности листовых электродов, позволяет увеличить рабочую плотность тока и эффективность их работы, снизить габаритные размеры электролизера и сделать его более компактным с одновременным повышением количества выделяемого водорода на единицу объема электролизера. Благодаря пористости катодного материала обеспечивается возможность проведения процесса электролиза в проточных условиях, что увеличивает эффективность этого процесса благодаря повышению массообмена и массопереноса, снижающих концентрационную поляризацию и увеличивающих выход по току выделяемого водорода. Одновременно с этим, благодаря интенсивному потоку электролита через поры электрода, выделяющиеся газовые пузырьки водорода быстро отрываются от электродной поверхности, устраняют ее блокирование для процесса электролиза молекул воды, обеспечивая их вынос в свободный объем катодного пространства электролита, снижая его газонасыщение, которое является одной из причин увеличения электрического сопротивления электролита и повышения напряжения на электродах, приводя к снижению токовых нагрузок при электролизе и к соответствующему повышению удельных энергозатрат.

Фактическое напряжение на электродах такого электролизера составило 1,8 В, производительность процесса (габаритная площадь катода 1дм²) - 15,74 см³Н₂/ч, удельные энергозатраты на выделение водорода - 3,15 в кВт·ч/м³ Н₂.

Литература:

1. Прикладная электрохимия. / Под ред. А.П.Томилова. - Москва: Химия, 1984. - 520 с.
2. Ковалев В.В. Исследование условий образования и некоторых свойств химически восстановленных Ni-B покрытий: Автореф. дисс. - Москва: ИФХ РАН, 1972. - 18 с.
3. Горбунова К.М., Иванов М.В. Итоги науки и техники // Электрохимия, 1977, т.12, с.144.
4. Nomma T., Komatsu I., Tamaki A., Nakai H., Osaka T. // Electrochem. Acta, 2001, v.47, p.47.
5. Nomma T., Tamaki A., Nakai H., Osaka T. // J. Electroanal. Chemistry, 2003, v.559, p.131.
6. А.с. СССР № 537125. Электрод для электролиза водного раствора щелочи и способ его изготовления. / Р.Бурштейн., К.М. Горбунова, М.В. Иванов. Оpubл. БИ, №44, 1976.
7. Крутских В.М., Иванов М.В., Глазунов М.П., Губин В.В. // Электрохимия, 1994, т.30, №2, с.278.
8. Brown D.E., Mahmood M.N., man M.C.M., Turner A.K. // Electrochem. Acta, 1984, v.29, nr.11, p.1551.
9. Elezović N.R., Iović V.D., Kztajić N.V. // Electrochem. Acta, 2005, v.5, p.5594.
10. Суворова О.А. Электроосаждение рения из водных растворов: Дисс. на соиск. уч. степ. докт. хим. наук. - Москва: ИФХ ФН СССР, 1962. - 502 с.
11. Крутских В.М., Иванов М.В., Дровосеков А.Б., Лубнин Е.Н., Ляхов Б.Ф. Полукаров Ю.М. // Защита металлов, 2007, т.43, №6, с.619.
12. Дровосеков А.Б., Иванов М.В., Крутских В.М., Лубнин Е.Н., Ляхов Б.Ф. // Защита металлов, 2005, т.41, №1, с.619.
13. Богеншютц А.Ф., Георге У. Электрохимическое покрытие сплавами. Методы анализа. - Москва: Metallurgia, 1980, с.67.
14. Kita H. // J. Electrochem. Soc., 1966, m.113, nr.11, p.1095.
15. Кришталик Л.И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. - Москва: Наука, 1979. - 229 с.
16. Conway B.E., Angersrein-Kozlowska H., Sattar M.A., Tilak B.V. // J. Electrochem. Soc., 1983, v.130, nr.9, p.1825.
17. Jakšić M.M. // Electrochim. Acta, 1984, v.29, p.1539.
18. Полукаров Ю.М. // Современные проблемы физической химии. - Москва: Изд. Дом «Граница», 2005, с.369.
19. Brevet nr.3753 MD. Electrode pentru obținerea electrolitică a hidrogenului și procedeu de confecționare a acestuia./ O.Covaliova, V.Covaliov. Publ. BOPI, 2008, nr.11.
20. Brevet nr.3488 MD. Procedeu de obținere electrolitică a hidrogenului / O.Covaliova, V.Covaliov. Publ. BOPI, 2008, nr.1.
21. Brevet nr.3151 MD. Electrode pentru procese electrochimice./ O.Covaliova, V.Covaliov, M.Ivanov. Publ. BOPI, 2006, nr.9.
22. Brevet Nr 3165 MD. Procedeu de obținere a membranelor catalitice și procedeu de epurare a substanțelor apoase de impurități organice greu degradabile./ V.Covaliov, O.Covaliova, M.Ivanov, Gh. Duca. Publ. BOPI, 2006, nr.10.
23. А.с. СССР № 1300981 (с.49). Раствор для химического меднения. Оpubл. БИ, 1982, №47.
24. Cerere № 2009-0161 din 2009.09.04. Electrode pentru obținere a hidrogenului cu metoda electrochimică și procedeu de producerea acestuia // O.Covaliova, V.Covaliov, M.Ivanov .
25. Ковалева О.В., Ковалев В.В.. Совершенствование процессов безреагентного умягчения и стабилизации воды в теплоэнергетике. // Studia Universitatis. Ser. Șt. ale naturii. - Chișinău: USM. 2007, nr.1, p.239-245.

26. Cerere nr.2010-00 din 2010.02. Procedeu de depunere acoperirii metalice cu metoda chimico-catalitică // O.Covaliova, V.Covaliov, M.Ivanov.
27. Ковалева О.В. Электрохимическое восстановление ионов Fe(III) до Fe(II) на объемно-пористых электродах при регенерации электролитов железнения: Автореф. дисс. к.х.н. - Казань: КХТУ, 1989. - 20 с.
28. Зельдович Я.Б. К теории реакции на пористом или порошкообразном материале // Журн.физ.хим., 1939, т.13, №2, с.163-168.
29. Даниель-Бек В.С. К вопросу поляризации пористых электродов. 1. О распределении тока и поляризации внутри электрода // Журн.физ.хим., 1948, т.22, №6, с.697-710; 2. Влияние сопротивления твердой фазы на распределение потенциала и тока в электроде.// Электрохимия, 1966, т.2, вып.6, с.672-677.
30. Sioda R.E. Distribution of potential in a porous electrode under conditions of flow electrolysis // Electrpchim.Acta. 1971, v.16, p.1569-1576.
31. Замятин А.П., Бек Р.Ю. Влияние выделения водорода на эффективность электроосаждения золота на проточные пористые электроды // Электрохимия, 1984, т.20, вып.3, с.351-355.
32. Brevet nr.3660 MD. Electrolizor pentru obținerea electrolitică a hidrogenului. // V.Covaliov, O.Covaliova. Publ. BOPI, 2008, nr.7.

Работа выполнена по Проекту РФФИ-АНМ № 08.820.08.10RF российско-молдавского сотрудничества

Prezentat la 02.02.2010