

УДК 544.636/.638

Олександр ШЕВЧЕНКО¹, Олена ЛУТ¹, Олена АКСИМЕНТЬЄВА²

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОДЕРЖАННЯ ВОДНЮ НА НАНОСТРУКТУРОВАНИХ НІКЕЛЕВИХ ЕЛЕКТРОДАХ, МОДИФІКОВАНИХ ПЛАТИНОЮ

¹*Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
бульвар Шевченка, 81, 18031 Черкаси, Україна,
тел./факс (0472) 372142, e-mail: Lutlen@ukr.net*

²*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
тел./факс (0322) 600397, e-mail: aksimen@ukr.net*

Вивчено процеси електрохімічного виділення водню у 2М розчинах калій гідроксиду на електродах з гладкого, наноструктурованого нікелю і такого ж електрода, модифікованого імпульсним осадженням платини з розчину $K_2[PtCl_6]$. Виявлено суттєве зростання інтенсивності виділення водню на модифікованих наноструктурованих електродах, пов'язане з наявністю на вершинах гострійних структур нікелю електроосаджених частинок платини.

Ключові слова: наноструктурований електрод, модифікація, виділення водню, поляризаційні криві.

Вступ

Дефіцит викопного органічного палива, а також глобальні екологічні проблеми сприяють зацікавленості до використання водню як універсального енергоносія для стаціонарних і мобільних енергоустановок. Воднева енергетика зародилася на фоні світової нафтової кризи як концепція водневих енергосистем, яка переросла в науково-технічний напрям, що інтенсивно розвивається [1–3].

Водень має багато унікальних властивостей, які визначають його широке використання в різних галузях промисловості [4–6]. Проте основним джерелом водню на Землі є вода та органічні сполуки, враховуючи нафту та газ. Електроліз води – найперспективніша технологія отримання водню у майбутньому [7–9]. Вагомі переваги цього методу – екологічна чистота, простота експлуатації установок, високий ступінь чистоти отриманого водню, наявність цінного побічного продукту – кисню. У сучасних умовах через значні витрати електроенергії частка електрохімічного методу у світовому виробництві водню становить близько 5%. Основний вклад у вартість електролітичного водню (70 – 90 %) становлять витрати на

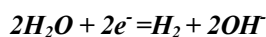
електроенергію, зумовлені високою напругою, яка забезпечує ефективне виділення водню [5, 8].

Одним із шляхів зменшення витрат електроенергії є зниження перенапруги виділення водню на електродах, де природа металу та стан поверхні електрода відіграють особливу роль. З'ясовано [10, 11], що швидкість виділення водню на пористих електродах з електролітично осадженими платиною і родієм при розрахунку на одиницю геометричної поверхні сумірна зі швидкістю виділення водню на гладких електродах з платини або родію внаслідок відсутності процесу перемішування в нанопорах і пересичення воднем розчину, що заповнює ці пори. Подібне явище характерне і для інших металів.

Інтенсивніше виділення водню можливе завдяки збільшенню зовнішньої геометричної поверхні електрода, чи існування особливого її стану. Тому наноструктуровані металеві електроди типу кластер-глобула-поверхня [12] сприяють зацікавленості ними. Наноструктуровані поверхні нікелю досить ефективні у процесах відновлення органічних сполук, зокрема, бензойної кислоти, тіамін броміду та ін. [13, 14]. У цьому разі перенапруга виділення водню залишається досить високою, що дає змогу проводити відновлення органічних речовин на цих електродах. З'ясовано, що перенапругу можна знизити, якщо на елементи наноструктури нанести невелику кількість атомів іншого металу з нижчою перенапругою виділення водню. Ефект зниження перенапруги може досягати декількох десятків вольт [15, 16].

Відомо, що перенапруга виділення водню на платині має малі значення [16]. Натомість через високу вартість цього металу використовувати його в промислових умовах для одержання водню електролізом економічно не вигідно. З іншого боку, на доступних електродах з гладкого нікелю або жесті, які застосовують у промисловості, перенапруга виділення водню досить висока [5, 6]. Процес проводять у лужних розчинах гідроксиду калію або натрію, що допомагає запобігти корозії нікелю, яка досить інтенсивно відбувається у кислих середовищах [6].

Відомо, що механізм виділення водню суттєво залежить від значення рН середовища. Виділення водню з кислих розчинів відбувається завдяки розряду йонів гідроксонію [17]. У разі нейтральних або лужних середовищ виділення водню є наслідком електрохімічного відновлення води [17, 18].



З'ясовано, що під час використання наноструктурованих нікелевих електродів внаслідок нерівномірності розподілу потенціалу по поверхні масиву процес виділення водню у кислих середовищах (при значеннях рН = 4 – 5) може відбуватись за двома механізмами - розряду йонів гідроксонію і молекул води [15]. Натомість процес виділення водню на наноструктурованих нікелевих електродах у лужних середовищах досліджений мало.

Мета нашої праці – вивчити можливості інтенсифікації процесу виділення водню з водних лужних розчинів шляхом застосування наноструктурованого нікелевого електрода, модифікованого мікрокількостями платини.

Експериментальна частина

Наноструктуровані металеві електроди були виготовлені методом йонно-плазмового наплення нікелевої пластини згідно з [12]. Їхня товщина становила близько $5 \cdot 10^{-4} - 10^{-3}$ м, на горизонтальній поверхні пластинки з одного боку розмі-

шені нікелеві наноструктуровані елементи – конуси (рис. 1, *a*, *б*), розподілені практично рівномірно по всій поверхні. Згідно з даними сканувальної електронної мікроскопії (SEM), отриманих за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕМ-100У, вершини конусів розташовані паралельно, мають однакову висоту. Вершини не містять дефектів у вигляді загинів чи горизонтальних ділянок, бічна поверхня конуса гладка. Такі наноструктуровані елементи жорстко закріплені на поверхні і становлять з нею монолітну структуру. Поверхнева концентрація елементів у масиві становить 10^9 м^{-2} .

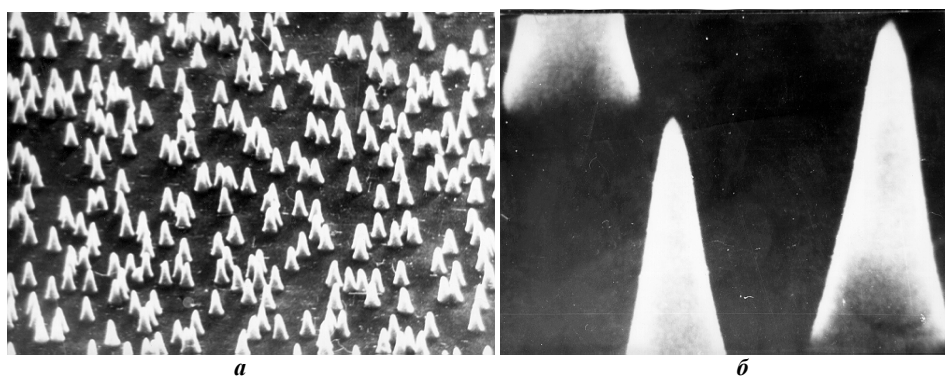


Рис. 1. СЕМ зображення наноструктурованої поверхні нікелевих електродів:
a) загальний вигляд поверхні (електронна мікрофотографія ($\times 1400$));
б) окремі елементи поверхні ($\times 14300$) з висотою і радіусом заокруглення вершини 50 нм.

Для отримання модифікованого платиною електрода використовували стандартну електрохімічну комірку, в якій робочим електродом була пластинка наноструктурованого нікелю, допоміжним електродом – платинова платинована пластинка з видимою поверхнею $7 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$, електрод порівняння – насичений аргентумхлоридний. Всі значення потенціалів обчислювали стосовно нормального водневого електрода (н.в.е.). Як джерело живлення використовували потенціостат ПИ-50,1 з програматором ПР-8. Імпульсне осадження платини на вершини нікелевих структур проводили з насиченого розчину $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ при температурі 293 К шляхом подавання 1–3 імпульсів негативної напруги значенням $-0,5 \text{ В}$ протягом секунди.

Поляризаційні криві знімали у 2М розчинах КОН при температурі $T = 293 \text{ К}$ у потенціостатичному та потенціодинамічному режимах. У першому випадку потенціал електрода змінювали ступінчасто з витримкою при кожному значенні E , достатньому для визначення стаціонарного струму поляризації ($\tau = 60 \text{ с}$), у другому – зміна потенціалу відбувалось з постійною швидкістю $v = 5 \cdot 10^{-2} \text{ В/с}$.

Результати й обговорення

Проведені дослідження виявили, що наноструктуровані поверхні нікелю мають вищу активність у процесах виділення водню порівняно з гладким нікелевим електродом, а густина струму електровідновлення перевищує спостережувану гладкого нікелевого електрода майже вдвічі (див. табл. 1).

Таблиця 1

**Порівняльні характеристики катодних матеріалів при виділенні водню
з водних розчинів 2 М КОН при T = 293 К**

Катодний матеріал	Потенціал, E, В (н.в.е.)	Густина струму, i, А/м ²	Потенціал, E, В(н.в.е.)	Густина струму i, А/м ²	Потенціал E, В (н.в.е.)	Густина струму, i, А/м ²
Наноструктурований нікель, модифікований платиною	-0,6	5,7	-0,8	7,5	-1,2	10,4
Гладка платина	-0,6	3,3	-0,8	5,5	-1,2	7,2
Наноструктурований нікель	-0,6	1,0	-0,8	2,3	-1,2	5,3
Гладкий нікель	-0,6	0,7	-0,8	1,0	-1,2	2,3

При застосуванні модифікованого платиною наноструктурованого нікелевого електрода інтенсивність виділення водню у 5 – 9 разів вища порівняно з гладким нікелевим електродом, та у 1,5 – 2,5 раза порівняно з наноструктурованим нікелем, навіть дещо перевищує швидкість виділення водню на гладкій платині (див. табл. 1).

Порівняння потенціодинамічних кривих, отриманих на наноструктурованому нікелевому електроді (рис. 2, крива 1) та на такому ж електроді, модифікованому за допомогою імпульсного осадження платини (рис. 2, крива 2), свідчить про те, що певна кількість атомів платини осаджується на елементах наноструктури, що суттєво впливає на характер процесу та перенапругу виділення водню. Форма кривої 2 на рис. 2 збігається за формою кривої виділення водню на платині, одержаної в лужних розчинах [17]. Наявність двох піків засвідчує адсорбцію двох форм водню [11, 16].

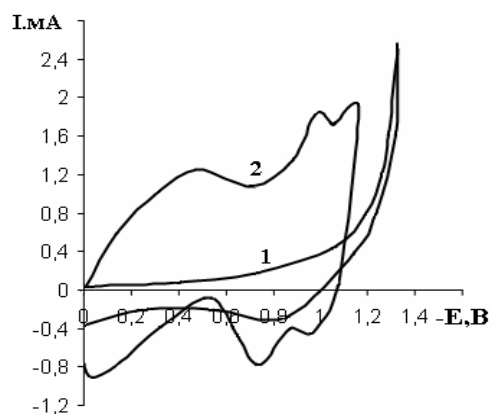


Рис. 2. Потенціодинамічні криві виділення водню з 2М розчину КОН на різних електродах: 1 – наноструктурований нікелевий електрод; 2 – наноструктурований нікелевий електрод з додатково осадженою платиною. (T = 293К; $\nu = 5 \cdot 10^{-2}$ В/с).

На мікрофотографіях елементів гостряків структур, отриманих для модифікованих нікелевих електродів при збільшенні в 6000–8000 разів, не спостерігалось суцільних шарів електроосадженої платини, а лише кластерні утворення цього металу на вершинах гостряків. Ймовірно, конусоподібна форма гостряка забезпечує на його вершині найбільший коефіцієнт підсилення електричного поля. Така нерівномірність у розподілі потенціалу приводить до того, що мікрокількості платини осаджуються лише на вершині конуса, а не на всій поверхні масиву. Підсилення напруженості поля на ділянках, де осаджена платина, буде значно більшим, ніж на окремій структурі, що і спричиняє активніше виділення водню.

Відомо [16, 18], що електроди, одержані шляхом осадження металів, які характеризуються низьким значенням перенапруги виділення водню, на розвинену поверхню електрода, не є стійкими і швидко втрачають свою активність. У наших дослідженнях тривалий електроліз з виділення водню на отриманому електроді не тільки не зменшує його активності (рис. 3), а й приводить до певної активації поверхні. Це свідчить про те, що платина досить міцно тримається на вершинах гостряків, що забезпечує можливість використання модифікованих електродів у процесах промислового і препаративного електролізу.

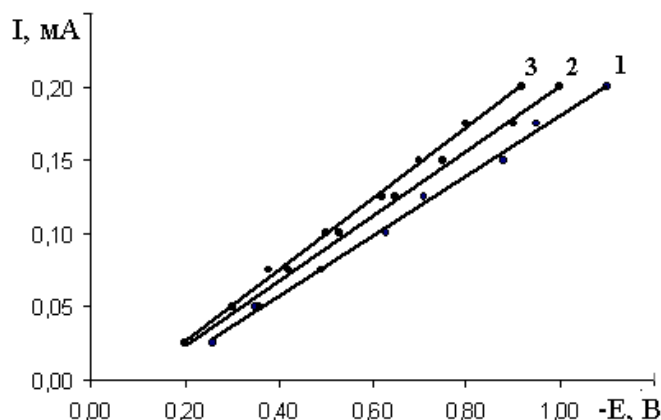


Рис. 3. Потенціостатичні поляризаційні криві виділення водню у 2М КОН на наноструктурованому нікелевому електроді з додатково осадженою платиною: 1 – одразу після занурення електрода в розчин; 2 – електрод витримували в розчині протягом 6 діб і попередньо поляризували 5 год.; 3 – електрод витримували в розчині протягом 8 діб і поляризували 5 год.

Отже, зростання інтенсивності виділення водню на модифікованих нікелевих електродах передусім пов'язане з наявністю на вершинах гостряків невеликої кількості платини, на якій перенапруга виділення водню, як вже зазначалось, значно нижча, ніж на нікелі. Додаткове осадження платини шляхом накладання імпульсу струму приводить до утворення на вершинах гостряків нікелю активної аморфної фази або кластерів платини, які складаються з окремих атомів чи груп атомів. Підсилення напруги поля на ділянках, де осаджена платина, буде значно більшим, ніж на окремій структурі, що і спричиняє ще активніше виділення водню не тільки

порівняно з немодифікованим нікелем, а й порівняно з гладкою платиною, що може бути ознакою виявлення синергетичного ефекту – підсилення сумарної дії обох чинників порівняно з індивідуальною дією кожного. На відміну від електродів з платинованої платини або родію [10, 11] водень не накопичується в порах, а вільно виділяється з поверхні електрода завдяки конусоподібній формі наноструктурованих елементів.

Висновки

На основі вивчення процесів виділення водню на електродах різної природи показано перспективність використання наноструктурованих нікелевих електродів типу кластер-глобула-поверхня для електролітичного виділення водню з лужних водних розчинів. Зростання інтенсивності виділення водню на наноструктурованих електродах нікелю, модифікованих імпульсним осадженням платини, порівняно з гладким нікелевим та наноструктурованим нікелевим електродом відбувається завдяки наявності мікрोकількостей платини на вершинах гостряків нікелю. При застосуванні модифікованого платиною наноструктурованого нікелевого електрода інтенсивність виділення водню у 5 – 9 разів вища порівняно з гладким нікелевим електродом та у 1,5 – 2,5 раза порівняно з наноструктурованим нікелем.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Bockris J.O'M.* Solar Hydrogen Energy / J.O'M. Bockris, T.N. Veziroglu, D.Smith // The Power to Save the Earth. London: Macdonald & Co. Publ. – 1991. – P. 12–15.
2. *Гольцов В.А.* Водородная цивилизация будущего – новая концепция международной ассоциации водородной энергетики / В.А. Гольцов, Т.Н. Везироглу, Л.Ф. Гольцова // Вестник водородной экономики и экологии. – 2004. – № 2. – С. 5–15.
3. *Пономарев-Степной Н.Н.* Атомно-водородная энергетика / Н.Н. Пономарев-Степной // Атомная энергия. – 2004. – Т. 96, В.6. – С. 412 – 425.
4. *Козин Л.Ф.* Водородная энергетика и экология / Л.Ф. Козин, С.В. Волков К.: Наукова думка. – 2002. – 335 с.
5. *Hodson M.* Technology Characterisation of the Hydrogen Economy / M. Hodson, S. Marvin // Work. Pap. 1, May 2004, Centre for Sustainable Urban and Regional Futures. – P.45–47.
6. *Hugh K. Mc.* Hydrogen Production Methods / Mc. Hugh K. // Report MPR-WP-0001, Revision 0, February 2005, Prepared for MPR Associates. – 41 p.
7. *Chiesa P.* Hydrogen Energy / P. Chiesa, S.Consonni, T. Kreutz, R.Williams // Acta chem.. – 2005. – Vol. 30. – P. 747–767.
8. *Smith A.F.G.* To the Carbon Trust and ITM-Power PLC / A.F.G. Smith, M.Newborough. Heriot-Watt University Edinburgh EH14 4AS. – November 2004. – 209 p.
9. *Дмитриев А.Л.* Экономические и технические проблемы развития водородного транспорта / А.Л. Дмитриев // Второй Международный симпозиум. “Безопасность и экономика водородного транспорта”. – 2003. – С. 51.
10. *Подловченко Б. И.* О влиянии пористой структуры на процесс газовой выделения водорода на платиновых электродах / Б.И. Подловченко, Ю.М. Максимов, Г. Й. Гейдрих, Г. Л. Азарченко, Л. Мюллер // Электрохимия. – 1991. – Т. 27, В. 7. – С. 864 – 870.
11. *Гейдрих Г. Й.* Особенности газовой выделения водорода на электродах из гладких и электролитически осажденных платины и родия / Г. Й. Гейдрих, Б. И. Подловченко, Л. Мюллер // Электрохимия. – 1982. – Т. 24, В. 8. – С.1119 –1121.

12. *Лаврентович Я.И., Коноплев Ю.Н., Зайцев В.Г.* Массивы острых структур на металлической поверхности // *Поверхность*. – 1991. – Т. 9. – С. 63 – 67.
13. *Шевченко О.П.* // Наноструктуровані металеві поверхні як електродні матеріали при дослідженні електровідновлення органічних кислот / Шевченко О.П., Лут О.А., Аксіментьєва О.І. // *Вісник Черкаського університету, Серія: хімічні науки*. – Вип. 174. – 2010. – С.111–116.
14. *Шевченко О.П.* Електрохімічне відновлення вітаміну В1 на наноструктурованій поверхні нікелю / Шевченко О.П., Лут О.А., Аксіментьєва О.І. // *Праці Наукового Товариства ім. Шевченка: наук. зб. Хемія і біохемія*. – 2010. – Т. XXV – С. 51–59.
15. *Білий О.В.* Електрохімічне дослідження процесу виділення водню з кислих розчинів на металевих електродах з масивами гострих структур типу кластер–глобула–поверхня / О. В. Білий, Б. П. Мінаєв, О. П. Шевченко. // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2004. – № 3. – С. 149–153.
16. *Федотьев Н.В.* Катоды с пониженным потенциалом выделения водорода / Федотьев Н.В. Березина, Б.Б.Круглова. // *Журн. прикл. химии* – Т.21. –1984. – С. 318–320.
17. *Делахей П.* Двойной слой и кинетика электродных процессов / П Делахей. М.: Мир. – 1967. – С. 358.
18. *Стендлер В.В.* Прикладная электрохимия / В.В. Стендлер. – Харьков. – 1967. – С. 34 – 38.

SUMMARY

Oleksandr SHEVCHENKO¹, Olena LUT¹, Olena AKSIMENTYIEVA²

ELECTROCHEMICAL EVOLUTION OF HYDROGEN ON THE NANOSTRUCTURED NICKEL ELECTRODES, MODIFIED BY PLATINUM

¹*Bogdan Khmelnytskyi National University,
81 Shevchenko ave., 18031 Cherkassy, Ukraine;
phone/fax (0472) 372142, e-mail: Lutlen@ukr.net*

²*Ivan Franko National University of Lviv,
6 Kyryl Mefodia st., 79005 Lviv, Ukraine;
phone (0322) 600397, e-mail: aksimen@ukr.net*

The processes of electrochemical hydrogen evolution from 2M potassium hydroxide solutions on the electrodes of smooth, nanostructured nickel and a same electrode, modified by pulse deposition of platinum from $K_2[PtCl_6]$ solution, were studied. It found a significant increasing of hydrogen evolution intensity on the modified nanostructured electrodes, connected with existence on the tops of sharp nickel structures the electrodeposited particles of platinum.

Keywords: nanostructured electrode, modification, hydrogen evolution, polarization curves.

РЕЗЮМЕ

Александр ШЕВЧЕНКО¹, Елена ЛУТ¹, Елена АКСИМЕНТЬЕВА²

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА НА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ
НИКЕЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЛАТИНОЙ**

¹Черкасский национальный университет имени Богдана Хмельницкого,
бульвар Шевченко, 81, 18031 Черкассы, Украина,
тел./факс (0472) 372142, e-mail: Lutlen@ukr.net

²Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина,
тел./факс (0322) 600397, e-mail: aksimen@ukr.net

Изучены процессы электрохимического выделения водорода из 2М растворов калий гидроксида на электродах из гладкого, наноструктурированного никеля и такого же электрода, модифицированного импульсным осаждением платины из раствора $K_2[PtCl_6]$. Установлено существенное возрастание интенсивности выделения водорода на модифицированных наноструктурированных электродах, обусловленное наличием на вершинах острых структур никеля электроосажденных частиц платины.

Ключевые слова: наноструктурированный электрод, модификация, выделение водорода, поляризационные кривые

Надійшла 14.03.2011.
Після доопрацювання 01.07.2011.
Прийнята до друку 07.07.2011.