

УДК 541.138.3

ВЛИЯНИЕ АНОДНОЙ ОБРАБОТКИ ПОРОШКОВОГО НИКЕЛЕВОГО ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ, СОДЕРЖАЩЕМ ХЛОРИД-ИОНЫ, НА КИНЕТИКУ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ**В.И. Кичигин^a, А.И. Рабинович^b, О.М. Перельман^b**^a Естественнаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета. 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15^b ЗАО «Новомет-Пермь». 614065, г. Пермь, ш. Космонавтов, 395

E-mail: kichigin@psu.ru

Установлено, что при анодной поляризации спеченных порошковых никелевых электродов в растворе 0,5 М H₂SO₄ + 0,1 М NaCl на поверхности электродов образуется тонкий слой с развитой поверхностью. Увеличение скорости выделения H₂ в растворе 2 М NaOH на анодно обработанных электродах может достигать почти двух порядков величины по сравнению с гладким Ni-электродом.

Ключевые слова: спеченный порошковый электрод; никель; реакция выделения водорода; электрокатализ

Введение

Основой многих электрокатализаторов реакции выделения водорода (РВВ) является никель. К числу материалов, проявляющих высокую электрокаталитическую активность в РВВ, относятся некоторые сплавы и интерметаллические соединения никеля (Ni-Mo, Ni-W, Ni-Fe, Ni-Mo-V, Ni-P, LaNi₅ и др.) [1–9], композиционные материалы (Ni-TiO₂ и др.) [10]. Распространенным способом повышения активности электродных материалов в РВВ является выщелачивание таких металлов, как цинк, алюминий из сплавов с никелем [11, 12]. При этом формируются скелетные структуры с высокой удельной поверхностью, что позволяет достичь значительных габаритных плотностей тока при выделении водорода.

В данной работе показана возможность существенного повышения активности спеченных порошковых Ni-электродов в РВВ в щелочных растворах путем анодной обработки электродов в растворах H₂SO₄ + NaCl.

Методика эксперимента

Никелевые электроды изготовлены из электролитического порошка никеля марки НПЭ-1 (ГОСТ 9722-79) состава Ni – 99,5 %, Co – 0,2 %, Fe – 0,11 %, Cu – 0,06 %, C – 0,02 %. Размер частиц порошка составлял в основном 45–70 мкм. Прессованные

цилиндрические образцы спекали в атмосфере диссоциированного аммиака (75 % H₂ + 25 % N₂) при температуре 1150 ± 10°C. За счет использования различных давлений прессования были получены образцы спеченного никеля с различной общей пористостью ε в интервале от 12 до 30 %.

Рабочая поверхность – основание цилиндрического образца (диаметр 15 мм). Нерабочая часть образцов изолирована фторопластовым держателем.

Кинетику РВВ на порошковых Ni-электродах изучали методами поляризационных и импедансных измерений. Рабочий раствор – 2 М NaOH. Раствор деаэрировали водородом, продолжительность деаэрирования – не менее 2 ч. Предварительную анодную обработку порошковых электродов проводили в недеаэрированном растворе 0,5 М H₂SO₄ + 0,1 М NaCl. Растворы приготовлены из реактивов марки «х.ч.» и дважды перегнанной воды. Температура растворов – комнатная.

При проведении экспериментов использовались две электрохимические ячейки ЯСЭ-2 с растворами щелочи и H₂SO₄ + NaCl. Сначала проводились измерения кривой катодной поляризации и спектров импеданса в различных точках поляризационной кривой на исходном порошковым электроде в 2 М NaOH. При переносе из раствора NaOH в раствор H₂SO₄ + NaCl электрод промывался в

трех порциях бидистиллята в течение > 5 мин. В растворе $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ электрод анодно поляризовали в гальваностатическом режиме так, чтобы через электрод прошло заданное количество электричества Q . Габаритная плотность тока обычно составляла 50 mA/cm^2 . После тщательной промывки электрода его переносили в щелочной раствор и измерения катодной поляризации и спектров импеданса повторяли. При необходимости электрод еще несколько раз переносили в ячейку с раствором $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, и через электрод пропускали дополнительное количество электричества. Каждый такой опыт проводили с новым порошковым пористым электродом.

Электрохимические измерения выполнены с помощью установки Solartron 1255/1287

(Solartron Analytical). При проведении измерений и обработке импедансных данных использовались программы CorrWare2, ZPlot2 и ZView2 (Scribner Associates, Inc.). Значения потенциалов электрода приводятся по водородной шкале.

Микроскопические изображения получены на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N.

Результаты и их обсуждение

Исходная структура спеченного порошкового никеля показана на рис.1. Имеются поры, выходящие на поверхность; различимы границы между частицами никелевого порошка (лучше видны в режиме композиционного контраста).

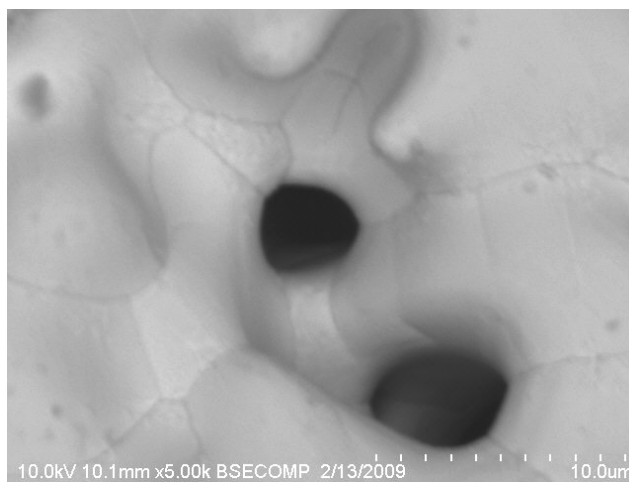


Рис. 1. Морфология поверхности спеченного порошкового никеля (исходный материал)

При изучении анодного поведения порошкового никелевого электрода в растворах серной кислоты с добавками хлорид-ионов были обнаружены существенные отличия от поведения гладкого никелевого электрода в тех же средах. После записи анодной поляризационной кривой в растворе $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ с добавкой $0,05 \text{ M}$ или $0,1 \text{ M NaCl}$ на поверхности гладкого никелевого электрода наблюдалось значительное количество мелких питтингов округлой формы и сравнительно небольшое количество огранных питтингов, имеющих в большинстве случаев почти правильное шестиугольное сечение. В то же время после анодной поляризации пористого никелевого электрода в $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ с добавкой $0,02 - 0,1 \text{ M NaCl}$ поверхность электрода имела интенсивный черный цвет. Это, на наш

взгляд, результат специфического проявления питтинговой коррозии на пористом электроде. По сравнению с обычными непористыми металлами порошковые материалы менее однородны (макро- и микроскопическая неоднородность по химическому составу, наличие неметаллических включений – оксидов, сульфидов) и более дефектны (более высокая плотность вакансий, особенно вблизи пор, большая плотность дислокаций, значительно большая протяженность границ зерен и субзерен) [13]. По этой причине питтинги образуются на большинстве частиц порошка спеченного никелевого электрода. В результате на поверхности электрода создается сильно растравленный слой дисперсного никеля, имеющий черный цвет (никелевая чернь). Толщина этого слоя, определенная по поперечному шлифу, имеет

порядок величины 100 мкм. Формирующийся слой имеет сетчатую структуру (рис. 2), в которой остались лишь фрагменты исходной

структуры порошкового электрода, соединяемые тонкими перемычками.

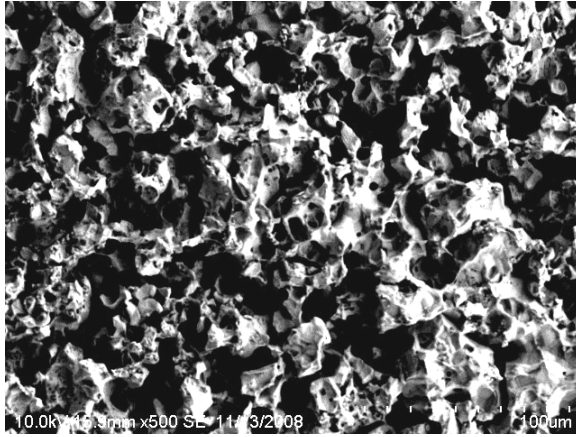


Рис. 2. Морфология поверхностного слоя порошкового Ni-электрода после анодной обработки в 0,5 М $H_2SO_4 + 0,1$ М NaCl. Справа показана отдельная «ячейка» формирующейся высокопористой структуры

Образование поверхностного слоя с весьма развитой поверхностью в результате анодной обработки порошкового никеля в сернокислом растворе, содержащем хлорид-ионы, позволяет предположить, что обработанный никелевый электрод будет проявлять высокую активность в реакции выделения водорода. Ниже излагаются результаты изучения кинетики РВВ на порошковых никелевых электродах в щелочных растворах.

Можно оценить возможную степень ускорения РВВ на анодно обработанном порошковом никеле по сравнению с гладким никелем в предположении чисто геометрического фактора. Поскольку структура анодно обработанного порошкового Ni-электрода имеет некоторое сходство со структурой высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ), то для оценки удельной поверхности полученной структуры поверхностного слоя порошкового никеля воспользуемся формулами, полученными для ВПЯМ на основании определенных моделей [14]. Для модели с треугольным сечением перемычек в ячейках ВПЯМ было получено соотношение

$$s = \frac{1,53}{d}, \quad (1)$$

где s – удельная поверхность ($см^{-1}$), диаметр ячеек ВПЯМ (см). Для модели с сечением в виде гипocyклоиды:

$$s = \frac{2,12}{d}. \quad (2)$$

В полученной нами структуре, показанной на рис. 2, сечение перемычек в отдельных ячейках не имеет вид ни треугольника, ни гипocyклоиды. Для оценки s возьмем среднее значение коэффициентов в формулах (1) и (2), то есть 1,82. Из рис. 2 следует, что диаметр ячеек колеблется в основном в пределах от 8 до 12 мкм, т.е. удельная поверхность составляет от 1520 до 2270 $см^{-1}$. Если принять, что толщина активного слоя с развитой поверхностью в среднем равна 100 мкм, то объем активного слоя, приходящийся на 1 $см^2$ видимой поверхности, равен 0,01 $см^3$. В таком объеме полная поверхность высокопористого слоя равна 15,2 – 22,7 $см^2$. Таким образом, можно ожидать, что габаритная плотность тока за счет развития поверхности Ni-электрода возрастет в 15–22 раз.

Некоторые экспериментальные результаты приведены на рис. 3. При постоянной исходной пористости ϵ материала электрода габаритная плотность тока J увеличивается при увеличении заряда Q , пропущенного через электрод при анодной обработке в растворе серной кислоты, содержащем NaCl.

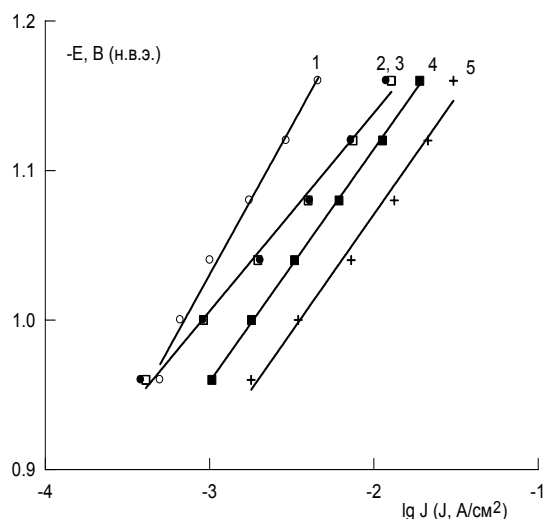


Рис. 3. Кривые катодной поляризации порошкового Ni-электрода в 2 М NaOH. 1 – исходный пористый никель ($\epsilon = 17\%$); 2 – анодная обработка в 0,5 М $H_2SO_4 + 0,1$ М NaCl, $Q = 50$ Кл/см²; 3 – анодная обработка в 0,5 М $H_2SO_4 + 0,1$ М NaCl, $Q = 100$ Кл/см²; 4 – анодная обработка в 0,5 М $H_2SO_4 + 0,1$ М NaCl, $Q = 200$ Кл/см²; 5 – дополнительная обработка в 0,1 М $Cd(NO_3)_2$, 10 мин

Дополнительное увеличение скорости РВВ можно получить за счет обработки никелевого электрода с активным высокопористым слоем в растворе соли кадмия (рис. 3, кривая 5). Способ повышения скорости катодного выделения водорода путем химической обработки Ni-электрода в растворе, содержащем ионы Pb^{2+} или Cd^{2+} , был предложен в работе [15]. Наиболее вероятный механизм действия обработки электрода в растворе соли кадмия – образование ад-атомов кадмия на поверхности никеля, которые изменяют энергию адсорбции атомарного водорода на электроде таким образом, что достигается увеличение скорости РВВ. Кадмий, как металл с высоким перенапряжением выделения водорода, обладает низкой энергией связи Me-H, для никеля характерны значительно более высокие значения энергии связи металл-водород. Возможно, для никеля, не обработанного в растворе Cd^{2+} , энергия связи Me-H несколько выше оптимальной, при которой перенапряжение водорода минимально. Появление на поверхности ад-атомов кадмия приводит к некоторому уменьшению прочности связи металл-водород и уменьшению водородного перенапряжения. Отметим, что обработка гладкого Ni-электрода в растворе соли кадмия приводила к некоторому снижению скорости РВВ; обработка в растворе Cd^{2+} повышала активность в РВВ только порошкового Ni-электрода, подвергнутого анодному

травлению в растворе $H_2SO_4 + NaCl$. Это указывает либо на более низкую адсорбционную активность гладкого Ni-электрода по отношению к ионам кадмия по сравнению с пористым никелевым электродом, либо на различия в энергии связи металл-водород для гладкого и пористого никеля. Могут действовать оба фактора одновременно.

Было установлено, что при $Q = const$ скорость РВВ увеличивается при увеличении исходной пористости порошкового Ni-электрода (рис. 4). При невысоких поляризациях скорость РВВ на анодно обработанном порошковом никелевом электроде с исходной пористостью 30 % превышает скорость РВВ на гладком никелевом электроде почти на два порядка величины. Это ускорение РВВ является более существенным по сравнению с предсказываемым на основе геометрического фактора. Вероятно, в случае электрода с высоким значением ϵ в РВВ участвует не только высокопористый поверхностный слой, образовавшийся при анодном травлении в $H_2SO_4 + NaCl$, но и более глубокие слои пористого электрода. Кроме того, может проявляться действие не только геометрического фактора, но и фактора изменения энергии адсорбции водорода на электроде.

Анодная обработка порошкового никеля в растворе серной кислоты без хлорид-ионов

также приводит к некоторому развитию поверхности электрода (рис. 5), однако характер изменения структуры при этом существенно отличается от изменений, вызванных анодной обработкой в растворе серной кислоты с хлорид-ионами. При анодной поляризации в чистой серной кислоте происходит преимущественное

растворение никеля по межчастичным контактам; наблюдается частичное ограничение растворяющихся частиц Ni-порошка. Анодная обработка порошкового Ni-электрода в растворе серной кислоты без Cl-ионов также приводит к увеличению скорости РВВ (рис. 6), но эффект заметно меньше, чем при анодной обработке в растворе $H_2SO_4 + NaCl$.

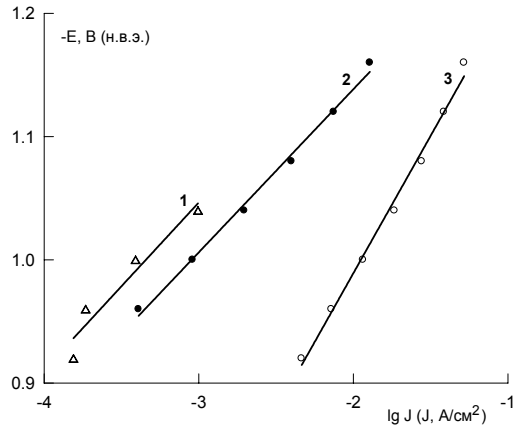


Рис. 4. Влияние исходной пористости Ni-электрода при $Q = 100$ Кл/см² на скорость РВВ в 2М NaOH. Пористость, %: 1 – 11, 2 – 17, 3 – 30

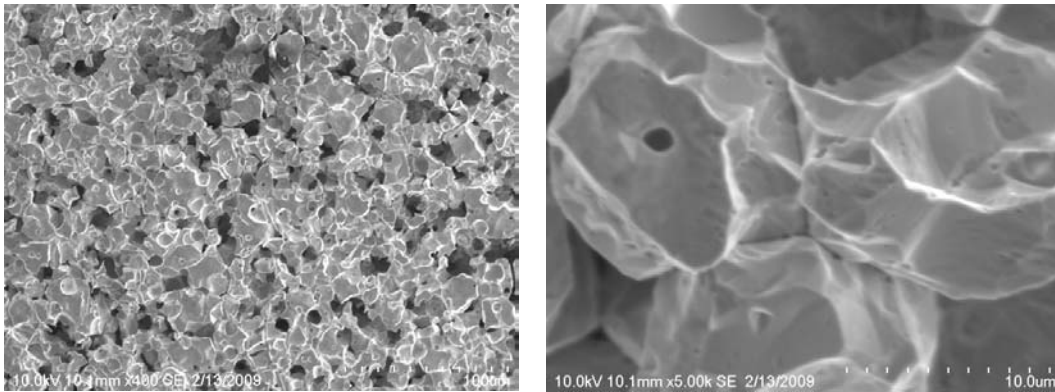


Рис. 5. Морфология поверхностного слоя порошкового Ni-электрода после анодной обработки в 0,5 М H_2SO_4 , $Q = 100$ Кл/см²

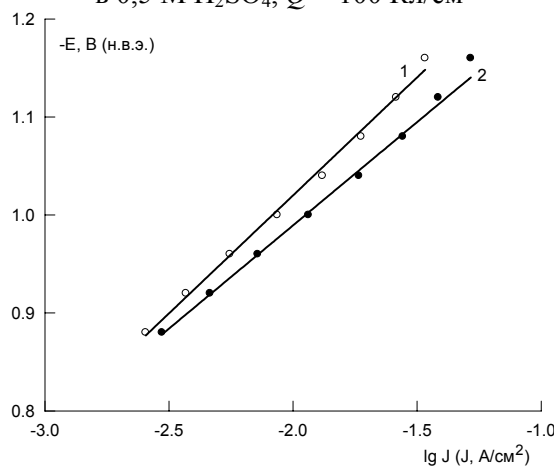


Рис. 6. Катодные поляризационные кривые в 1 М KOH. 1 – исходный порошковый Ni-электрод; 2 – электрод после анодной обработки в 0,5 М H_2SO_4 , $Q = 100$ Кл/см²

Для исследования механизма электродных процессов, протекающих на порошковом Ni-электроде при различных его обработках, и на гладком никелевом электроде, использовали также метод электрохимической импедансной спектроскопии.

Гладкий Ni-электрод. Пример экспериментальных графиков импеданса для гладкого никелевого электрода в 2 М NaOH приведен на рис. 7. График Найквиста представляет собой несколько искаженную полуокружность. Экспериментальный спектр импеданса с хорошей точностью ($\chi^2 < 5 \cdot 10^{-5}$) описывается эквивалентной электрической схемой на рис. 8, отвечающей двухстадийному процессу без диффузионных ограничений с адсорбцией одного интермедиата [16]. В эквивалентной схеме на рис. 8 используется элемент постоянной фазы CPE вместо емкости двойного электрического слоя; импеданс CPE равен

$$Z_{CPE} = T^{-1}(j\omega)^{-p}, \quad (3)$$

где T – обратная величина импеданса CPE при частоте $\omega = 1$ рад/с, p – коэффициент, близкий к единице для CPE емкостного типа. Наличие CPE в эквивалентной схеме указывает на неоднородность границы раздела металл/электролит.

Значения параметров эквивалентной схемы, показанной на рис. 8, приведены в табл. 1. Можно отметить, что сопротивление R_2 значительно уменьшается при понижении потенциала электрода, тогда как сопротивление R_1 и емкость C_2 слабо изменяются с E . Такой характер изменений параметров фарадеевского импеданса с потенциалом электрода может свидетельствовать о том, что адсорбция атомарного водорода на гладком никеле в щелочном растворе подчиняется изотерме адсорбции Темкина [17].

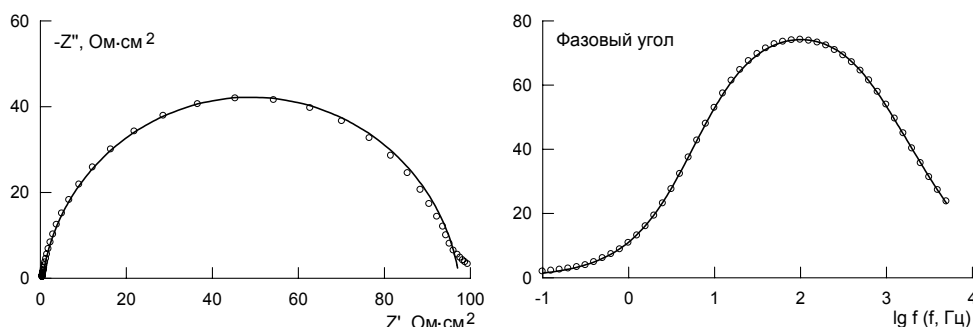


Рис. 7. Сопоставление экспериментальных (точки) и расчетных (линии) графиков импеданса гладкого Ni-электрода в 2 М NaOH при $E = -1,0$ В

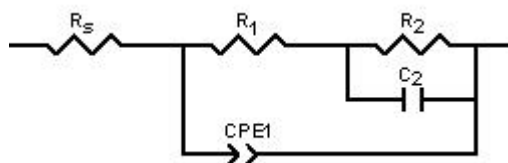


Рис. 8. Эквивалентная электрическая схема для электрода, на котором протекает PVB

Спеченный порошковый электрод. До проведения анодной обработки спектры импеданса порошкового никелевого электрода в щелочном растворе в области достаточно низких частот имеют вид несколько искаженных полуокружностей (рис. 9), а в области высоких частот на графиках Найквиста имеются прямолинейные участки с наклоном, близким к единичному (рис.10). Например, при $E = -0,84$ В наклон этого участка равен 0,834, а при $E = -0,88$ В –

0,875. Прямолинейный вид графика импеданса с наклоном 1 характерен для диффузионного импеданса. Однако известно, что импеданс пористого электрода может имитировать импеданс диффузии, даже если лимитирующей стадией электродного процесса является перенос заряда [18]. Величина наклона меньше 1,0 может быть связана с неоднородностью стенок пор в электроде.

Таблица 1

Значения параметров эквивалентной схемы (рис. 8) для гладкого Ni-электрода в 2 М NaOH при различных потенциалах электрода

$-E, \text{В}$	$R_1, \text{Ом}\cdot\text{см}^2$	$R_2, \text{Ом}\cdot\text{см}^2$	$C_2 \cdot 10^6, \text{Ф}/\text{см}^2$	$T \cdot 10^6, \text{Ф}/(\text{см}^2 \cdot \text{с}^{1-p})$	p
0,88	2,6	360,6	33,7	450,0	0,888
0,92	4,1	277,3	27,6	425,8	0,897
0,96	4,7	180,2	24,8	400,3	0,901
1,00	4,7	92,3	24,1	374,4	0,905
1,04	4,5	41,6	26,6	335,2	0,916

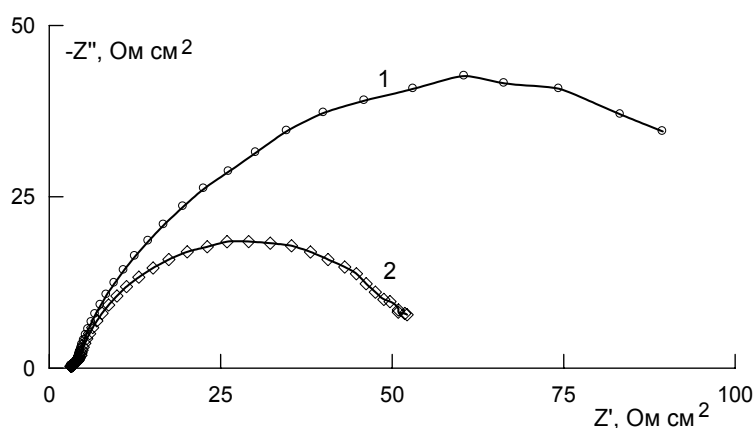


Рис. 9. Графики Найквиста исходного порошкового никелевого электрода ($\varepsilon = 16\%$) в 2 М NaOH при $E, \text{В}$: 1 – -0,84; 2 – -0,88

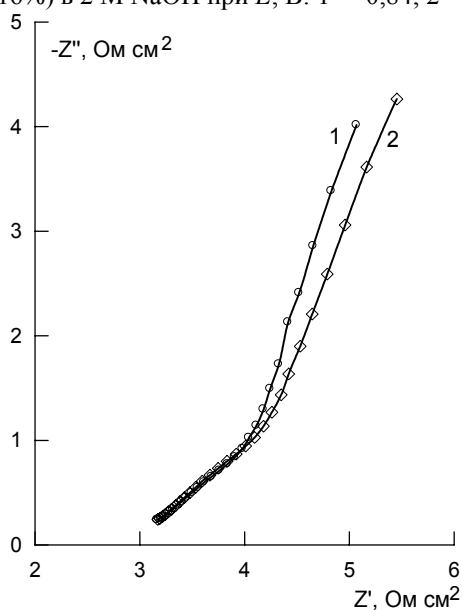


Рис. 10. Высокочастотные участки графиков Найквиста исходного порошкового никелевого электрода ($\varepsilon = 16\%$) в 2 М NaOH при $E, \text{В}$: 1 – -0,84; 2 – -0,88

При повышении катодной поляризации усиливается перекрытие прямолинейного участка и полуокружности; начиная с $E = -0,96 \text{ В}$ точка излома на графике Найквиста отсутствует (рис. 11). Графики импеданса без точки излома характерны для полубесконечных пор [19], когда при

измерении импеданса глубина проникновения λ переменного тока не превышает длину пор L . Уменьшение λ при повышении поляризации связано с уменьшением сопротивления переноса заряда через границу стенка поры/раствор.

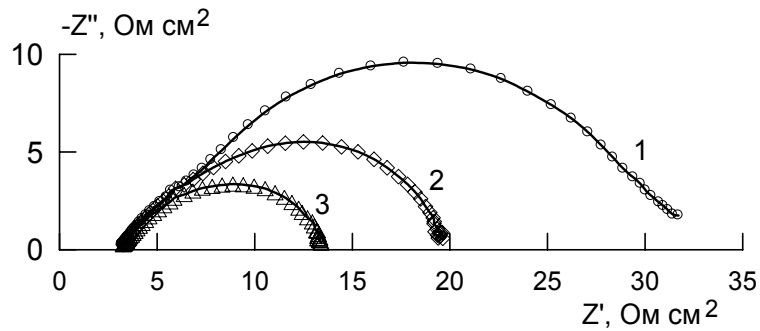


Рис. 11. Графики Найквиста исходного порошкового никелевого электрода ($\varepsilon = 16\%$) в 2 М NaOH при E , В: 1 – -0,92; 2 – -0,96; 3 – -1,00

Импеданс пористого электрода можно проанализировать двумя путями. С одной стороны, можно использовать общее выражение импеданса пористого электрода и описать спектр импеданса во всем изученном диапазоне частот. При этом в общем выражении конкретизируется тип межфазного импеданса (импеданса процесса на стенках пор) в зависимости от природы протекающей электрохимической реакции. С другой стороны, можно провести анализ только той части спектра импеданса, которая находится при частотах ниже точки перехода от высокочастотного прямолинейного участка к низкочастотной полуокружности. В этой области спектра $\lambda > L$, и пористый электрод ведет себя как гладкий электрод с площадью поверхности равной полной внутренней поверхности пористого электрода [20].

Общее выражение импеданса пористого электрода при произвольном характере импеданса стенок пор имеет вид [21]

$$Z_p = (R_e Z_1)^{1/2} \operatorname{cth}(R_e / Z_1)^{1/2}, \quad (4)$$

где R_e – полное сопротивление раствора в порах, Z_1 – полный межфазный импеданс.

Разделение Z_p на действительную и мнимую составляющие дает:

$$Z'_p = \frac{A_1 \operatorname{sh} 2B_1 - A_2 \sin 2B_2}{\operatorname{ch} 2B_1 - \cos 2B_2}, \quad (5)$$

$$Z''_p = \frac{A_2 \operatorname{sh} 2B_1 + A_1 \sin 2B_2}{\operatorname{ch} 2B_1 - \cos 2B_2}, \quad (6)$$

где

$$A_1 = \sqrt{\frac{\sqrt{H_1^2 + H_2^2} + H_1}{2}},$$

$$A_2 = \sqrt{\frac{\sqrt{H_1^2 + H_2^2} - H_1}{2}},$$

$$B_1 = \sqrt{\frac{\sqrt{G_1^2 + G_2^2} + G_1}{2}},$$

$$B_2 = \sqrt{\frac{\sqrt{G_1^2 + G_2^2} - G_1}{2}},$$

$$H_1 = Z'_1 R_e, \quad H_2 = Z''_1 R_e,$$

$$G_1 = \frac{H_1}{(Z'_1)^2 + (Z''_1)^2}, \quad G_2 = \frac{H_2}{(Z'_1)^2 + (Z''_1)^2},$$

Z'_1 и Z''_1 – действительная и мнимая составляющие межфазного импеданса Z_1 .

Если на пористом электроде протекает реакция выделения водорода, то вероятной моделью для межфазного импеданса Z_1 является эквивалентная схема, приведенная на рис. 8 (без R_s). Импеданс этой цепи равен

$$Z_1 = \frac{1}{j\omega C_{dl} + \frac{1}{R_1 + \frac{1}{j\omega C_2 + \frac{1}{R_2}}}}. \quad (7)$$

Здесь для простоты вместо СРЕ используем емкость двойного слоя C_{dl} . Разделение импеданса Z_1 на действительную и мнимую составляющие дает:

$$Z'_1 = \frac{M(R_1 + R_2) + \omega^2 N R_1 \tau_2}{M^2 + \omega^2 N^2}, \quad (8)$$

$$-Z''_1 = \frac{\omega N(R_1 + R_2) - \omega M R_1 \tau_2}{M^2 + \omega^2 N^2}, \quad (9)$$

где

$$M = 1 - \omega^2 \tau_2 C_{dl} R_1, \quad N = \tau_1 + \tau_2,$$

$$\tau_1 = C_{dl}(R_1 + R_2), \quad \tau_2 = C_2 R_2,$$

$\omega = 2\pi f$ – круговая частота переменного тока, f – частота (Гц).

Подбор оптимальных значений параметров модели РВВ на порошковом никелевом

электроде проводили путем минимизации суммы квадратичных отклонений рассчитанных по (5) – (9) составляющих импеданса от экспериментальных составляющих импеданса. Задачу по определению параметров модели решали с помощью специально написанной программы, основанной на использовании симплексного метода минимизации функций многих переменных. Пример рассчитанного спектра импеданса в сравнении с экспериментальным спектром для пористого Ni-электрода приведен на рис. 12. Как видно, наблюдается удовлетворительное согласие модельных

результатов с экспериментом, в том числе при высоких частотах.

В рамках второго подхода, когда обработка спектров пористового электрода проводилась по модели гладкого электрода (при достаточно низких частотах), были получены результаты, приведенные в табл. 2. В данном случае отрезок, отсекаемый на оси абсцисс в области высоких частот (R_{HF}), включает в себя не только сопротивление внешнего по отношению к пористому электроду раствора, но и сопротивление раствора в порах электрода.

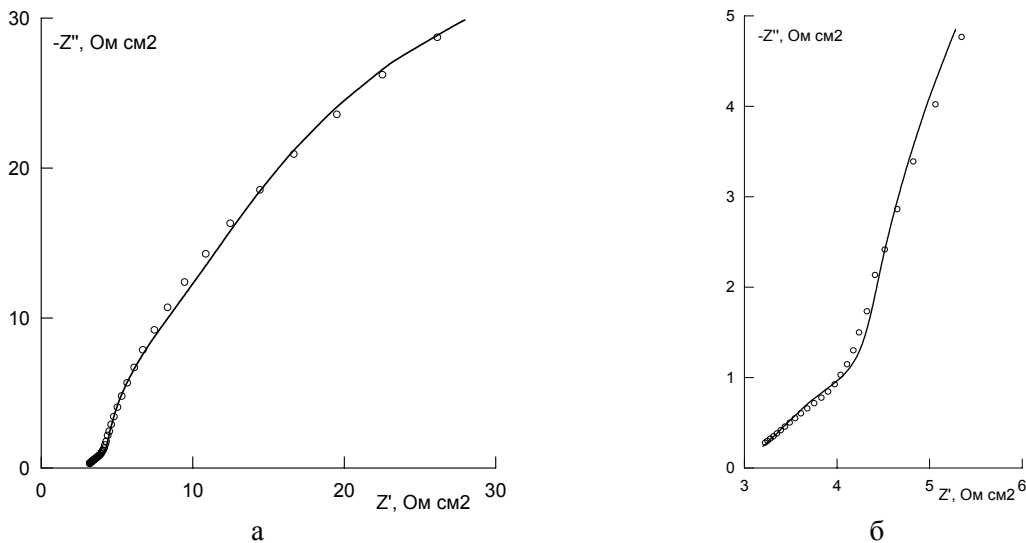


Рис. 12. Экспериментальный (точки) и расчетный (линия) спектры импеданса пористого Ni-электрода в 2М NaOH при $E = -0,84$ В (а) и высокочастотный участок спектра (б)

Из табл. 2 следует, что некоторые параметры эквивалентной схемы изменяются с потенциалом электрода аналогичным гладкому электроду (табл. 1) образом: сопротивление R_2 быстро уменьшается при понижении потенциала, параметр T уменьшается, а параметр p увеличивается при повышении катодной поляризации. В отличие от гладкого Ni-электрода, емкость C_2 для пористового электрода возрастает с понижением потенциала. Отметим, что емкостные параметры C_2 и T для пористового электрода существенно больше аналогичных параметров для гладкого никеля при одном и том же потенциале электрода. Например, при $E = -1,04$ В емкость C_2 пористого электрода более чем в 300 раз превышает емкость C_2 для

гладкого электрода. Различие значений параметра T для пористового и гладкого электрода менее значительно. Увеличение C_2 и T для пористового электрода, по крайней мере частично, связано с увеличением истинной поверхности электрода. Большое различие в возрастании C_2 и T говорит о том, что адсорбционные свойства пористового Ni-электрода по отношению к атомарному водороду и, возможно, механизм РВВ отличаются от данных характеристик гладкого электрода. На изменение механизма РВВ или вида изотермы адсорбции водорода может также указывать иной характер зависимости сопротивления R_1 от E – в случае пористового электрода R_1 проходит через максимум (табл. 2).

Таблица 2

Значения параметров эквивалентной схемы (рис. 8) для порошкового Ni-электрода в 2 М NaOH при различных потенциалах электрода

$-E, \text{ В}$	Диапазон частот, Гц	$R_{\text{НФ}}, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$	$R_1, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$	$R_2, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$	$C_2 \cdot 10^6, \text{ Ф/см}^2$	$T \cdot 10^6, \text{ Ф}/(\text{см}^2 \cdot \text{с}^{1-p})$	p	$\chi^2 \cdot 10^5$
0,84	40-0,06	3,0	3,3	126,6	720	4890	0,669	11,7
0,88	22-0,08	2,5	5,6	49,0	1070	4420	0,664	7,24
0,92	22-0,08	2,4	11,1	18,5	1730	3340	0,658	2,30
0,96	40-0,27	3,1	11,3	5,4	3380	2360	0,760	0,55
1,00	40-0,76	3,7	8,0	1,7	7910	2060	0,817	0,88
1,04	94-1,15	3,6	6,1	0,8	8440	1960	0,804	2,24

После анодной обработки порошкового электрода в 0,5 М H_2SO_4 + 0,1 М NaCl происходят некоторые изменения на графиках импеданса. Величины импеданса при одних и тех же потенциалах электрода становятся меньше (рис. 13), что свидетельствует об увеличении скорости РВВ и согласуется с результатами поляризационных измерений.

Важным отличием спектров импеданса анодно обработанного порошкового никелевого электрода по сравнению со спектрами импеданса исходного порошкового электрода является практически полное

исчезновение линейного высокочастотного участка (рис. 14). Этот результат можно интерпретировать как вытеснение РВВ из пор исходной структуры порошкового электрода и сосредоточение катодного процесса в пределах тонкого поверхностного слоя с развитой поверхностью. Несмотря на локализацию РВВ в более тонком слое наблюдается ускорение реакции по сравнению с необработанным в H_2SO_4 + NaCl электродом благодаря весьма высокой удельной поверхности модифицированного слоя.

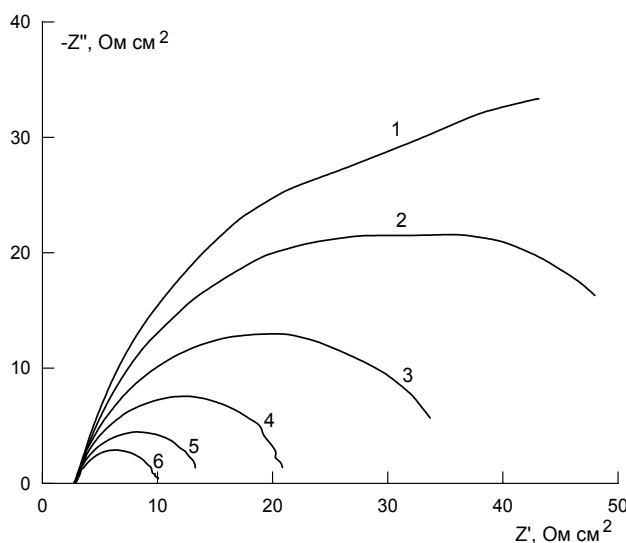


Рис. 13. Графики Найквиста анодно обработанного порошкового никелевого электрода ($\epsilon = 16\%$) в 2 М NaOH при $E, \text{ В}$: 1 – -0,84; 2 – -0,88; 3 – -0,92; 4 – -0,96; 5 – -1,00; 6 – -1,04

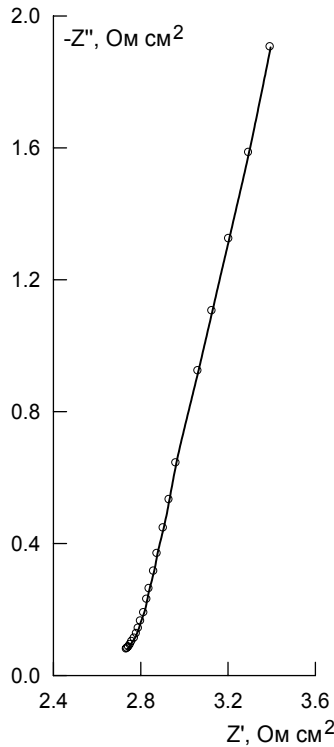


Рис. 14. Высокочастотная часть графика Найквиста анодно обработанного порошкового никелевого электрода ($\epsilon = 16\%$) в 2 М NaOH при $E = -0,84$ В

Значения параметров эквивалентной схемы (рис. 8) для обработанного в $H_2SO_4 + NaCl$ порошкового Ni-электрода приведены в табл. 3. По сравнению с необработанным порошковым никелем, данные для которого были приведены в табл. 2, можно отметить следующие особенности. В случае электрода, подвергнутого травлению в $H_2SO_4 + NaCl$, емкость C_2 слабо зависит от потенциала, причем при более высоких катодных поляризациях значения этой емкости примерно на порядок величины меньше, чем

для исходного порошкового электрода. Напротив, значения параметра T для обработанного электрода примерно вдвое больше, чем для необработанного электрода. Параметр p в случае подвергнутого травлению в $H_2SO_4 + NaCl$ электрода больше соответствующего параметра для исходного электрода, т.е. анодная обработка в кислом хлоридсодержащем растворе уменьшает неоднородность границы раздела электрод/раствор NaOH.

Таблица 3

Значения параметров эквивалентной схемы (рис. 8) для анодно обработанного порошкового Ni-электрода в 2 М NaOH при различных потенциалах электрода

$-E, В$	$R_1, Ом·см^2$	$R_2, Ом·см^2$	$C_2 \cdot 10^6, \Phi/см^2$	$T \cdot 10^6, \Phi/(см^2 \cdot с^{1-p})$	p	$\chi^2 \cdot 10^4$
0,84	11,4	68,4	940	9400	0,840	1,61
0,88	11,2	44,6	1000	9030	0,838	0,64
0,92	14,8	18,2	990	7960	0,844	0,36
0,96	8,7	9,8	770	6580	0,858	0,35
1,00	5,6	5,3	790	5670	0,865	0,20
1,04	1,3	5,8	780	5020	0,836	0,65

Выводы

1. При анодной поляризации спеченных порошковых никелевых электродов в растворе 0,5 М H₂SO₄ + 0,1 М NaCl на поверхности электродов образуется тонкий (~ 100 мкм) слой с развитой поверхностью (никелевая чернь).

2. Порошковые Ni-электроды, подвергнутые анодной поляризации в растворе H₂SO₄ + NaCl, обладают повышенной электрохимической активностью в реакции выделения водорода в щелочном растворе (2 М NaOH). По сравнению с гладким Ni-электродом увеличение скорости катодного выделения H₂ может достигать двух порядков величины. Преобладающим фактором увеличения плотности тока является увеличение истинной поверхности порошковых электродов в результате анодного травления в H₂SO₄ + NaCl.

Список литературы

1. *Bavay J.-C., Damie P., Traisnel M., Quang Kinh Vu.* Processus de degagement de l'hydrogen sur l'alliage Ni – 28% Mo // C. r. Acad. sci. 1982. V.295, № 9. P.783-786.
2. *Brown D.E., Mahmood M.N., Man M.C.M., Turner A.K.* Preparation and characterization of low overvoltage transition metal alloy electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline solutions // *Electrochim. Acta.* 1984. V. 29, № 11. P.1551-1556.
3. *Arul Raj I., Vasu K.I.* Transition metal based hydrogen electrodes in alkaline solution – electrocatalysis on nickel based binary alloy coatings // *J. Appl. Electrochem.* 1990. V.20, № 1. P.32-38.
4. *Hu C.-C., Weng C.-Y.* Hydrogen evolving activity of nickel-molybdenum deposits using experimental strategies // *J. Appl. Electrochem.* 2000. V.30, № 4. P.499-506.
5. *Gala J., Malachowski A., Nawrat G.* Electrolytic nickel-molybdenum-vanadium alloy coatings as a material with a decreased hydrogen overvoltage // *J. Appl. Electrochem.* 1984. V.14, № 2. P.221-230.
6. *Burchardt T., Hansen V., Valand T.* Microstructure and catalytic activity towards the hydrogen evolution reaction of electrodeposited NiP_x alloys // *Electrochim. Acta.* 2001. V.46, № 18. P.2761-2766.
7. *Krolikowski A., Wiecko A.* Impedance studies of hydrogen evolution on Ni-P alloys // *Electrochim. Acta.* 2002. V.47, № 13-14. P.2065-2069.
8. *Paseka I.* Hydrogen evolution reaction on Ni-P alloys: The internal stress and the activities of electrodes // *Electrochim. Acta.* 2008. V. 53, № 13. P.4537-4543.
9. *Fundo A.M., Abrantes L.M.* The electrocatalytic behaviour of electroless Ni-P alloys // *J. Electroanal. Chem.* 2007. V.600, № 1. P.63-79.
10. *Jordanov S.H., Paunović P., Popovski O., Dimitrov A., Slavkov D.* Electrocatalysts in the last 30 years – from precious metals to cheaper but sophisticated complex systems // *Bull. Chem. Technol. Macedonia.* 2004. V. 23, № 2. P.101–112.
11. *Chen L., Lasia A.* Study of the kinetics of hydrogen evolution reaction on nickel-zinc powder electrodes // *J. Electrochem. Soc.* 1992. V.139, № 11. P.3214-3219.
12. *Hitz C., Lasia A.* Experimental study and modeling of impedance of the her on porous Ni electrodes // *J. Electroanal. Chem.* 2001. V.500. P.213-222.
13. *Ворошин Л.Г., Ляхович Л.С., Ловиенко Ф.Г., Протасевич Г.Ф.* Химико-термическая обработка металлокерамических материалов. Минск: Наука и техника, 1977. 272 с.
14. *Анциферов В.Н., Кощев О.П., Камелин В.В., Кичигин В.И.* Химические и электрохимические процессы получения высокопористых ячеистых материалов. М.: Синее яблоко, 1999. 308 с.
15. *Коровин Н.В., Козлова Н.И., Савельева О.Н.* Исследование модифицированных электрокатализаторов. Влияние обработки нитратом свинца поверхностного скелетного никеля на катодное выделение водорода // *Электрохимия.* 1980. Т.16, № 4. С.583-587.
16. *Lasia A.* Applications of electrochemical impedance spectroscopy to hydrogen adsorption, evolution and absorption into metals // *Modern Aspects of Electrochemistry / B. E. Conway and R. White, Eds. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002. Vol. 35. P.1-49.*
17. *Кичигин В.И., Шерстобитова И.Н.* Импеданс реакции выделения водорода в случае изотермы адсорбции Темкина // *Наводороживание и коррозия металлов. Межвуз. сб. науч. трудов. Пермь, 1978. С.29-32.*
18. *Macdonald D.D.* Theoretical analysis of electrochemical impedance // *Corrosion*'87. San

Francisco, Calif. March 9-13, 1987. Pap. № 479. Houston, NACE, 1987. 54 p.

19. *McAdams E.T.* Effect of surface topography on the electrode-electrolyte interface impedance. 2. The low frequency ($f < 1$ Hz) small signal interface impedance // *Surf. Topogr.* 1989. V.2, № 3. P.223-232.

20. *Candy J.-P., Fouilloux P., Keddam M., Takenouti H.* The pore texture of Ranay-nickel

determined by impedance measurements // *Electrochim. Acta.* 1982. V.27, № 11. P.1585-1593.

21. *De Levie R.* Electrochemical response of porous and rough electrodes // *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng.* / P.Delahay, C.W.Tobias, Eds. New York: Interscience, 1967. V.1. P.329-397.

EFFECT OF ANODIC TREATMENT OF A POWDER NICKEL ELECTRODE IN SULPHURIC ACID SOLUTION CONTAINING CHLORIDE IONS ON HYDROGEN EVOLUTION KINETICS IN ALKALINE ELECTROLYTE

V.I. Kichigin^a, A.I. Rabinovich^b, O.M. Perelman^b

^a Natural Science Institute of Perm State University. 15, Bukirev St., Perm, 614990

^b JSC "Novomet-Perm". 395, Kosmonavtov sh., Perm, 614065

E-mail: kichigin@psu.ru

It was found that anodic polarization of sintered powder nickel electrodes in 0.5 M H₂SO₄ + 0.1 M NaCl solution brings about the formation of a thin surface layer with large specific area. Increase in H₂ evolution rate in 2 M NaOH solution on an anodically treated electrode can amount nearly two orders of magnitude as compared with a smooth Ni electrode.

Keywords: sintered powder electrode; nickel; hydrogen evolution reaction; electrocatalysis