

УДК 544.654.076.324.4

О. П. Шевченко, О. В. Білий, О. І. Аксіментьєва, О. А. Лут

**ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ НА НАНОСТРУКТУРОВАНІЙ ПОВЕРХНІ НІКЕЛЮ
З ДОДАТКОВО ОСАДЖЕНИМ БІСМУТОМ З КИСЛИХ РОЗЧИНІВ**

Методом вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу досліджено процес виділення водню на наноструктурованій поверхні нікелю з додатково осадженим Бісмутом в кислому середовищі. Інтенсивність виділення водню на таких електродах в порівнянні з гладкою поверхнею Бісмуту зростає у 5.7 разів. В якості робочих розчинів використали сульфатну кислоту із значенням рН 1-3. На основі аналізу отриманих потенціодинамічних кривих показано, що при значенні рН = 1 водень починає виділятися при потенціалі робочого електроду -0.1 В по відношенню до аргентум-хлоридного електроду (виключно за рахунок розряду іонів гідроксонію). При досягненні потенціалу робочого електроду -0.47 В розряд здійснюється як за рахунок іонів гідроксонію, так і молекул води. Зміна швидкості накладання потенціалу практично не впливає на інтенсивність виділення водню.

Досліджено вплив на перенапругу виділення водню іонів лужних металів Li^+ , Na^+ , Cs^+ . Введення в досліджуваний розчин натрій хлориду призводить до підвищення перенапруги виділення водню за обома механізмами. Проте така закономірність спостерігається лише для досить кислих розчинів із значенням рН рівним 1-2. Іони літію знижують перенапругу виділення водню, а іони цезію навпаки – підвищують її.

Це пояснюється тим, що іони літію, маючи незначний радіус, піддаються сильнішій сольватації, а це веде до зменшення ступеня сольватації іонів гідроксонію, що в цілому призводить до полегшення доставки іонів гідроксонію до поверхні електроду, що і буде вирішальним фактором, який знижує перенапругу виділення водню. Іони цезію, маючи значно більший радіус, чинять протилежний вплив на перенапругу виділення водню.

Ключові слова: іон гідроксонію, процес сольватації, перенапруга виділення водню, подвійний електричний шар, кластер-глобула-поверхня, наноструктурована поверхня.

Вступ

Дефіцит викопного органічного палива у співставленні з глобальними екологічними проблемами обумовлює значну зацікавленість до використання водню в якості універсального енергоносія для стаціонарних та мобільних енергоустановок. Водень володіє рядом унікальних властивостей, які визначають його широке використання в різних галузях промисловості [1-2]. Основним джерелом водню на Землі є вода та органічні сполуки, включаючи нафту та газ.

Водень отримують різними методами, зокрема, електролізом відповідних водних розчинів. Проте, за дорогої електроенергії частка даного методу у світовому виробництві водню складає лише близько 5%. Найбільшими перевагами електрохімічного методу є: екологічна чистота, простота експлуатації установок, високий ступінь чистоти отриманого водню, наявність цінного побічного продукту – кисню [3-4].

Зниження собівартості отриманого водню залежить від величини перенапруги електрохімічного процесу. Величина перенапруги виділення водню на катоді і кисню на аноді залежать від багатьох чинників [5]. Отримання матеріалів з наперед заданими властивостями є одним з найважливіших завдань сучасної науки. В цьому аспекті одним з найважливіших завдань для електрохімічної науки є створення оптимального електродного матеріалу для кожного електрохімічного процесу. Найбільшу потребу у нових електродах мають енергоємні електрохімічні виробництва, оскільки зниження перенапруги зменшує затрати електроенергії і вартість продукту. Основну групу відомих електродних матеріалів складають, перш за все, метали, сплави, інтерметалічні сполуки. До числа систем з різко вираженими ефектами прискорення, наприклад, до електроокиснення органічних сполук відносяться сплави платина-олово, платина-реній, платина-молібден, палладій-рутений. Більшість відомих електродних матеріалів виготовляються із застосуванням „шляхетних” металів, що значно збільшує їх вартість і зумовлює зростання собівартості кінцевого продукту.

Альтернативним шляхом підвищення активності і селективності електродних матеріалів є надання їхній поверхні нових енергетичних і каталітичних властивостей за рахунок створення наноструктурованих гострійних або кластерних систем з використанням менш вартісних і більш доступних матеріалів. Порівняно з макросистемами, нанорозмірні системи мають високорозвинену міжфазну поверхню, надлишкову енергію поверхневих атомів, що приводить до пониження значень енергії активації різних хімічних реакцій. Крім того, для нанорозмірних систем відношення їх площі до маси є набагато більшим у порівнянні з мікросистемами. В результаті, для забезпечення потрібних кількісних показників необхідна менша площа наноструктурованого електрода.

Перспективними матеріалами для створення наноструктурованих електродних матеріалів є електроди типу кластер-глобула-поверхня. Наноструктуровані металеві електроди типу кластер-глобула-поверхня були виготовлені методом іонно-плазмового напилення нікелевої пластинки [6]. Проведення досліджень електрохімічних процесів

за участю таких наноструктурованих поверхонь, зокрема, наноструктурованих електродів на основі нікелю, дозволяє цілеспрямовано підходити до пошуку нових ефективних електродних матеріалів, які забезпечать менш затратне отримання електролітичного водню та високоселективний електросинтез органічних речовин.

Метою роботи є дослідження впливу іонів лужних металів Li^+ , Na^+ , Cs^+ на перенапругу виділення водню на нікелевих наноструктурованих електродах з додатково осадженим Бісмутом в кислих розчинах сульфатної кислоти в межах рН від 1 до 3.

Методика дослідження

Для отримання потенціодинамічних кривих використали потенціостат ПИ-50-1.1, з програматором ПР-8. Потенціал катоду змінювався за лінійним законом, діапазон розгортки потенціалу складав $0 \div -1.2$ В, швидкість накладання потенціалу була в межах $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$ В/с. Силу струму і потенціал електрода реєстрували за допомогою комп'ютера, для чого була спеціально розроблена комп'ютерна програма Science Plotter. Як робочий електрод використовували нікелеву пластинку з наноструктурованою поверхнею, на вершини кластерів якої був додатково осаджений Бісмут. Електроди типу кластер-глобула-поверхня одержано в інституті фізичної хімії Академії Наук України. Видима поверхня робочого електроду складала $0.2373 \cdot 10^{-4}$ м². Як допоміжний електрод використовувалась платинована платинова пластинка з видимою поверхнею $7 \cdot 10^{-4}$ м². Електродом порівняння слугував насичений аргентум-хлоридний електрод. Катод в яєйці розташовувався горизонтально, анод – вертикально. Експериментальні дослідження проводились без примусового перемішування розчину при температурі 293 ± 3 К. Розчини готували на двічі перегнаній дистильованій воді. Усі дослідження проводили в інертному аргоновому середовищі, розчинений кисень з розчину видаляли, пропускаючи високочистий аргон впродовж 15 хвилин. При проведенні досліджень на наноструктурованій поверхні нікелю потенціодинамічні криві отримували в межах значень рН від 1 до 3.

Результати і обговорення

Відомо, що електродні процеси відбуваються в межах тонкого поверхневого шару на межі електрод-іонна система, де виникає подвійний електричний шар. Тому механізм електродних процесів не може бути вияснений без знання структури цього шару. Теорія подвійного електричного шару добре описує його природу і будову для ідеально гладкого, наприклад, ртутного електроду [5]. Проте, така будова для твердих електродів, внаслідок неоднорідності поверхні, буде значно складнішою, так як величина хімічного потенціалу на вершинах виступів, ребрах, тощо буде набагато більшою від його значення у впадинах, на рівній поверхні і навіть на бокових стінках виступів. Зрозуміло, що електрохімічний процес, в першу чергу, протікатиме на самих активніших центрах поверхні металу. Проведені попередні дослідження дали змогу зробити висновок, що процес розкладу води та іонів гідроксонію з утворенням газоподібної водневої фази проходить практично лише на вершинах кластерних елементів гострійної структури. Наноструктуровані металеві електроди на основі нікелю є перспективними матеріалами для отримання водню лише в лужних розчинах [8]. В кислих розчинах ефективним матеріалом можуть бути електроди типу кластер-глобула-поверхня, де на вершинах напилений метал, який стійкий до водних розчинів сульфатної кислоти. В даній роботі в якості робочих електродів використали наноструктуровані електроди, на вершинах яких осаджений Бісмут. Інтенсивність виділення водню на таких електродах в порівнянні з гладкою поверхнею Бісмуту зростає в 5.7 раз.

Нерівномірний розподіл потенціалу по поверхні масивів може приводити, на нашу думку, до того, що процес виділення водню проходить за рахунок розряду як іонів гідроксонію, так і молекул води. Особливо це може здійснюватися при середніх значеннях рН, коли концентрація іонів гідроксонію в приелектродному шарі буде не досить великою, а швидкість розряду буде значною. На думку багатьох дослідників [5] в зоні нижньої гілки поляризаційної кривої джерелом водню є гідроксонієві іони, розряд яких протікає набагато легше, ніж рекомбінація. В зоні верхньої гілки розряджаються молекули води, що потребує значно більшої енергії активації. На цій ділянці кривої рекомбінація змінюється на сповільнений розряд. Перехід від нижньої ділянки до верхньої проходить через ділянку граничного струму для іона гідроксонію.

Аналіз отриманих потенціодинамічних кривих показав, що при значенні рН = 1 водень починає виділятися при потенціалі робочого електроду -0.1 В по відношенню до аргентум-хлоридного електроду (Рис.1, крива 1). При цьому на ділянці *a* кривої 1 водень виділяється за рахунок розряду іонів гідроксонію.

Зміщення потенціалу робочого електроду в бік негативного значення веде до зростання швидкості розряду. Тому при потенціалі -0.47 В буде здійснюватися розряд як іонів гідроксонію, так і молекул води (Рис.1, ділянка *б*, крива 1). Введення в досліджуваний розчин натрій хлориду призводить до підвищення перенапруги виділення водню за обома механізмами (криві 2, 3). Проте така закономірність спостерігається лише для досить кислих розчинів із значенням рН рівним 1-2.

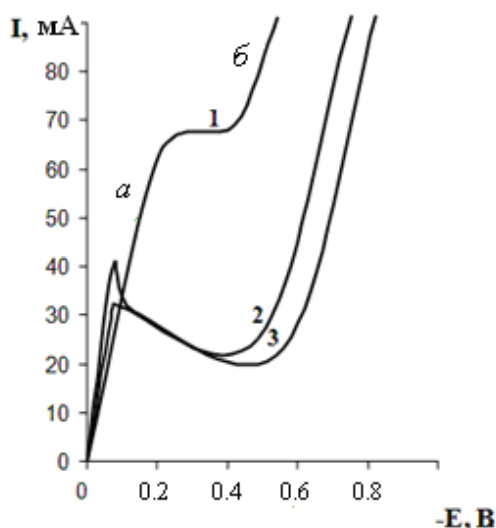


Рис. 1. Потенціодинамічні криві виділення водню з кислих розчинів на масивах наноструктур нікелю з додатково осадженим Бісмутом ($\nu = 1 \cdot 10^{-1}$ В/с, $T = 293 \pm 3$ К):

1 – H_2SO_4 (рН = 1); 2 – $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-3}$ М NaCl; 3 – $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-4}$ М NaCl

При значенні рН, рівному 3, в цілому змінюється як форма потенціодинамічної кривої, так і вплив натрію хлориду на перенапругу виділення водню (Рис. 2). Розряд іонів гідроксонію здійснюється до значення потенціалу робочого електроду -0.35 В, після чого водень починає виділятися за обома можливими механізмами (Рис. 2, крива 2). Цікавим є те, що підвищення значення рН від 1 до 3 веде до зниження потенціалу розряду молекул води від -0.47 В до -0.35 В.

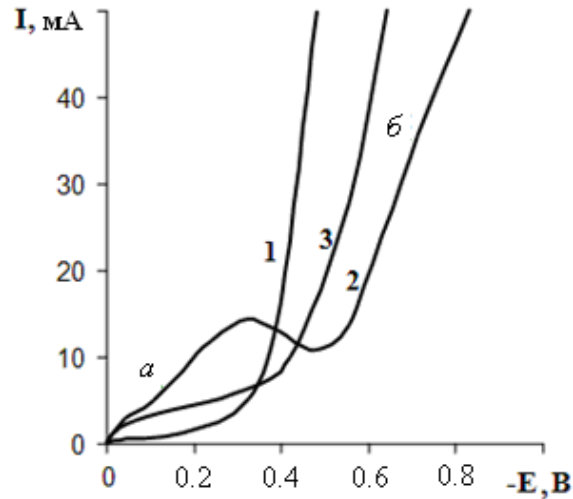


Рис. 2. Потенціодинамічні криві виділення водню з кислих розчинів на масивах наноструктур нікелю з додатково осадженим Бісмутом ($\nu = 1 \cdot 10^{-1}$ В/с, $T = 293 \pm 3$ К):

1 – H_2SO_4 (pH = 3); 2 – $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-3}$ М NaCl; 3 – $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-4}$ М NaCl

Введення в розчин сульфатної кислоти іонів Li^+ та Cs^+ призводить до зміни перенапруги виділення водню. Іон літію знижує перенапругу виділення водню (рис. 3, крива 1), а іон цезію навпаки – підвищує перенапругу виділення водню. Величина перенапруги виділення водню в значній мірі залежить від будови подвійного електричного шару, зокрема, значення потенціалу та ступеня сольватації іонів гідроксонію. Розмір іонів гідроксонію має вирішальне значення при їх входженні в подвійний електричний шар. Йони літію, маючи незначний радіус, піддаються сильній сольватації, а це веде до зменшення ступеня сольватації іонів гідроксонію, що в цілому приводить до полегшення доставки іонів гідроксонію до поверхні електроду, а це і буде вирішальним фактором, який знижує перенапругу виділення водню. Йони цезію, маючи значно більший радіус, піддаються меншій гідратації, ніж іони Li^+ і Na^+ , тому даний іон має зворотній вплив на перенапругу виділення водню.

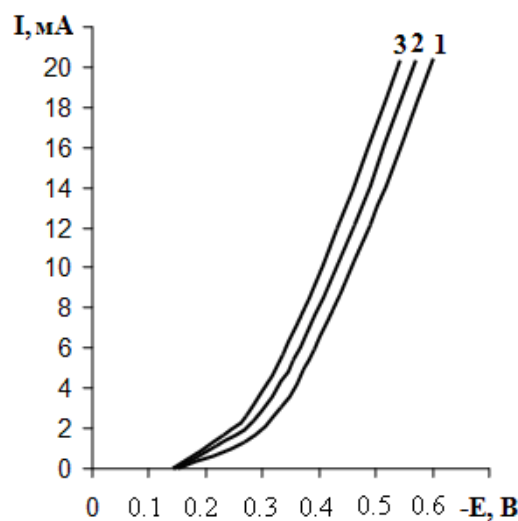


Рис. 3. Потенціодинамічні криві виділення водню з кислих розчинів на масивах наноструктур нікелю з додатково осадженим Бісмутом ($\nu = 1 \cdot 10^{-1}$ В/с, $T = 293 \pm 3$ К):

1 – $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-3}$ М $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 2 – H_2SO_4 (pH = 1); 3 – $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-3}$ М CsCl

Зміна значення рН від 1 до 3 в значній мірі впливає на форму потенціодинамічної кривої. Різко підвищується перенапряга виділення водню. При значенні рН = 1 перенапряга виділення водню зростає на 0.03 В, за рахунок присутності іона цезію. Зростання значення рН до 3 призводить до збільшення перенапряги на 0.15 В. Така закономірність пов'язана із зменшенням концентрації іона гідроксонію в розчині (Рис. 4).

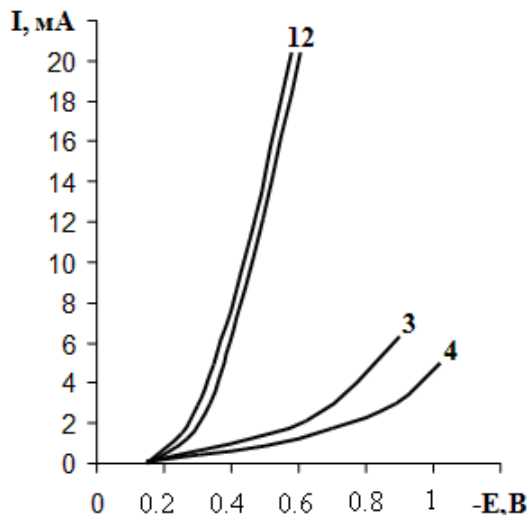


Рис. 4. Потенціодинамічні криві виділення водню з кислих розчинів на масивах наноструктур нікелю з додатково осадженим Бісмутом ($\nu = 1 \cdot 10^{-1}$ В/с, $T = 293 \pm 3$ К):

1 – H_2SO_4 (рН = 1); 2 – $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-3}$ М CsCl);
3 – $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-3}$ М CsCl (рН = 3); 4 – H_2SO_4 (рН = 3).

Зміна швидкості накладання потенціалу практично не впливає на величину перенапряги виділення водню.

Таким чином, основним процесом, що є постачальником утвореного водню на електроді, навіть в досить кислих розчинах, є розряд не лише гідроксоній-іонів, а одночасно і молекул води. Частка іонів гідроксонію, навіть в досить кислих розчинах, в порівнянні з молекулами води, незначна. На один іон гідроксонію припадають десятки молекул води. При такому стані, безумовно, інтенсивне виділення водню не може відбуватись лише за вище вказаним механізмом, а і безпосереднім розрядом молекул води. Такий розряд буде відбуватись саме на вершинах гостряків утвореної металевої структури, де в першу чергу робота виходу електрона досягає значень, достатніх для переходу в кластер, утворений іоном гідроксонію, чи комплекс із молекул води.

Список використаної літератури

1. 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.
2. Пономарев-Степной Н. Н. Атомно-водородная энергетика / Н. Н. Пономарев-Степной // Атомная энергия. – 2004. – Т. 96, В.6. – С. 412–425.
3. Козин Л. Ф. Водородная энергетика и экология / Л. Ф. Козин, С. В. Волков К.: Наукова думка, 2002. – 335 с.
4. 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.
5. Антропов Л. И. Основы теоретической электрохимии / Л. И. Антропов. – М.: Высшая школа, 1993. – С. 297–302.

6. Лаврентович Я. И., Массивы острых структур на металлической поверхности / Я. И. Лаврентович, Ю. Н. Коноплеу, В. Г. Зайцев // Поверхность. – 1991. – Т. 9. – С.63–67.
7. Пат. 65397 Україна, МПК С25В1/02. Спосіб одержання наноструктурованого катодного матеріалу на основі нікелю для електрохімічного виділення водню / Шевченко О. П., Аксментьєва О. І., Лут О. А., Білий О. В. Заявник і власник патенту: Львівський національний університет імені Івана Франка, Черкаський національний університет імені Б. Хмельницького. № u201104246; заявл. 07.04.2011. опубл. 12.12.2011. Бюл. № 23.
8. Шевченко О. П. Наноструктуровані металеві поверхні як електродні матеріали при дослідженні електровідновлення органічних кислот // О. П. Шевченко, О. А. Лут, О. І. Аксментьєва // Вісн. Черк. Унів. Серія Хім. Науки. – Вип. 174. – 2010. – С. 111–116.

Одержано редакцією 10.01.2014

Прийнято до публікації 24.01.2014

Аннотация. Шевченко А. П., Белый О. В., Аксментьєва Е. И., Лут Е. А. **Выделение водорода на наноструктурированной поверхности никеля с дополнительно осажденным висмутом из кислых растворов.** *Методом вольтамперометрии с линейной развёрткой потенциала в кислой среде исследован процесс выделения водорода на наноструктурированной поверхности никеля с дополнительно осажденным висмутом. Интенсивность выделения водорода на таких электродах в сравнении с гладкой поверхностью висмута увеличивается в 5.7 раза. В качестве рабочего раствора использовали серную кислоту со значением pH 1-3. На основе анализа полученных потенциодинамических кривых показано, что при значении pH = 1 водород начинает выделяться при потенциале рабочего электрода -0.1В по отношению к аргентум-хлоридному электроду (исключительно за счёт разряда ионов гидроксония). При достижении потенциала рабочего электрода -0.47В разряд происходит как за счёт ионов гидроксония, так и молекул воды. Изменение скорости наложения потенциала практически не влияет на интенсивность выделения водорода.*

Исследовано влияние ионов щелочных металлов Li⁺, Na⁺, Cs⁺ на перенапряжение выделения водорода. Введение в исследуемый раствор натрия хлорида приводит к повышению перенапряжения выделения водорода за обоими механизмами. Причем такая закономерность наблюдается только для достаточно кислых растворов со значением pH, равным 1-2. Ионы лития снижают перенапряжение выделения водорода, а ионы цезия наоборот – повышают его. Вследствие того, что ионы лития имеют незначительный радиус и подвергаются более сильной сольватации, это ведёт к уменьшению степени сольватации ионов гидроксония, что в целом облегчает доставку ионов гидроксония к поверхности электрода. Это и будет решающим фактором, который снижает перенапряжение водорода. Ионы цезия, которые имеют значительно больший радиус, оказывают противоположное влияние на перенапряжение водорода.

Ключевые слова: *ион гидроксония, процесс сольватации, перенапряжение выделения водорода, двойной электрический слой, кластер-глобула-поверхность, наноструктурированная поверхность.*

Summary. Shevchenko O. P., Bilyi O. V., Aksimentyeva O. I., Lut O. A. **Evolution of hydrogen on the surface of the nanostructured nickel with additional deposited bismuth from acid solutions.** *Method voltammetry with linear potential sweep in an acidic environment was used to investigate the process of hydrogen evolution at nanostructured nickel surface with additional deposited bismuth. Intensity of hydrogen evolution at these electrodes in comparison with a smooth surface of bismuth increases in 5.7 times. The working solutions we used the sulfuric acid with a pH of 1-3. On the basis of analysis of the potentiodynamic curves is showed that at pH = 1, hydrogen begins to stand out at the*

potential of the working electrode -0.1 V relative to the Argentum-chloride electrode (exclusively due to the discharge of hydroxonium ions). Upon reaching the potential of the working electrode -0.47V discharge occurs due to both hydroxonium ions and water molecules. Changing the rate of application of the potential does not affect the intensity of the hydrogen evolution.

The influence of alkali metal ions Li^+ , Na^+ , Cs^+ on the overvoltage of hydrogen evolution was studied. Introduction into the solution of sodium chloride increases the overvoltage of hydrogen evolution for both mechanisms. And such behavior is observed only for sufficiently acidic solutions with a pH of 1-2. Lithium ions reduce overvoltage of hydrogen evolution, and cesium ions opposite – increases it. The lithium ions have a small radius and are subjected to a strong solvation, this leads to a decrease in the degree of solvation of hydroxonium ions, which generally facilitates the delivery of the hydroxonium ions to the electrode surface. This will be a decisive factor, which reduces the hydrogen overvoltage. Cesium ions, which have a much larger radius, have the opposite effect on the hydrogen overvoltage.

Key words: *hydroxonium ion, the solvation process, overvoltage of hydrogen evolution, electric double layer, cluster - globule - surface, nanostructured surface.*