

СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА Ni,P-СПЛАВАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ ЧАСТИЦАМИ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ

© 2011 О. В. Долгих¹, Л. В. Сапронова¹, Н. В. Соцкая¹, В. И. Вигдорович²

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

²Тамбовский государственный технический университет, ул. Мичуринская 112а, 392000 Тамбов, Россия

Поступила в редакцию: 15.11.2010 г.

Аннотация: Синтезированы электроосажденные Ni,P-покрытия, модифицированные частицами многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ), ультрадисперсных алмазов (УДА) и графита. Проведено исследование каталитических свойств полученных покрытий в реакции выделения водорода (РВВ) в деаэрируемом растворе 0,05 М H₂SO₄. Найдено, что полученные материалы обладают улучшенными каталитическими свойствами по сравнению с исходным сплавом Ni — Р. Установлено, что этот эффект для сплавов Ni — Р — МУНТ обусловлен лишь развитием поверхности, в то время как на всех остальных изучаемых покрытиях вклад в увеличение скорости процесса вносит не только геометрический фактор, но и электронный.

Ключевые слова: Ni,P-покрытия, многослойные углеродные нанотрубки, ультрадисперсные алмазы, графит, каталитическая активность, реакция выделения водорода.

ВВЕДЕНИЕ

Электроосажденные Ni,P-покрытия широко используются в современной технологии для увеличения коррозионной стойкости и твердости различных материалов. Помимо этого они зарекомендовали себя в качестве эффективных катализаторов реакции выделения водорода, активность которых, однако, существенно зависит от состава и структуры [1—3].

Одним из путей улучшения физико-химических свойств металлов и сплавов является формирование на их основе композитов с различными твердыми частицами, в качестве которых обычно выступают углеродные нанотрубки (УНТ), ультрадисперсные алмазы (УДА), карбиды, оксиды и т.д. В настоящее время рассматривают два основных способа создания таких композитов. Первый из них заключается в осаждении никеля или Ni,P-сплава на углеродные нанотрубки, как это описано в работах [4—6]. Однако этот метод достаточно сложен и требует специального оборудования. Второй способ заключается в соосаждении твердых частиц с металлом с образованием композиционного покрытия. Его обычно используют для улучшения механических свойств покрытий: твердости, износо- и коррозионной стойкости [7—9], поскольку природа и концентрация модифицирую-

щего компонента существенно влияют на наличие в материале тех или иных дефектов структуры, а, следовательно, и на физические свойства кристаллов [10]. Эти же факторы могут приводить к изменению электронной структуры и морфологии покрытий, что должно сказаться на их каталитических свойствах.

Целью данной работы являлся синтез электроосажденных Ni,P-покрытий, модифицированных различными углеродными частицами (МУНТ, УДА, графит), и исследование их каталитической активности в реакции выделения водорода в кислой среде.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалы: в работе использована стандартная трехэлектродная ячейка с разделенными катодным и анодным пространствами. В качестве рабочего электрода применяли литой никель ($s = 0,45 \text{ см}^2$), вспомогательного — платину большой площади. Электрод сравнения — хлоридсеребряный (все потенциалы в работе приведены относительно с.в.э.).

Электроосаждение Ni,P-покрытий проводили из раствора, содержащего (г/л): NiCl₂·6H₂O — 20; NaH₂PO₂·H₂O — 25; NH₂CH₂COOH — 15; CH₃COONa·3H₂O — 10 (рН 5,5). Для получения

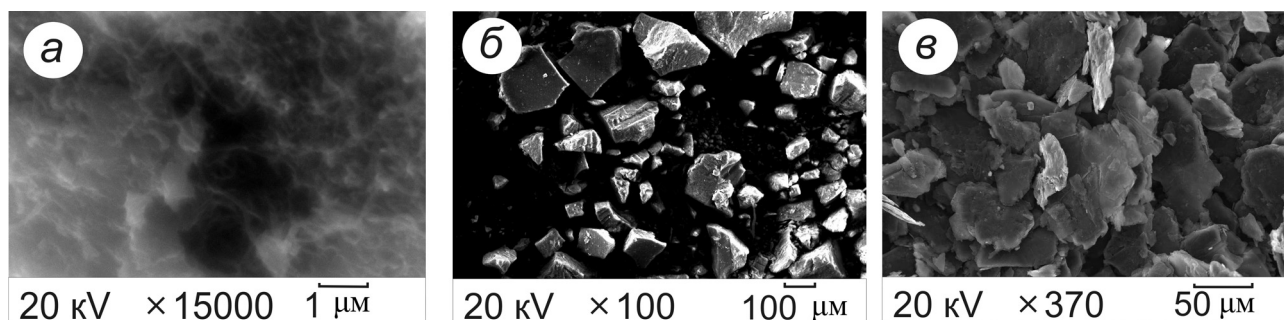


Рис. 1. SEM-изображения использованных частиц МУНТ (а), УДА (б) и графита (в)

углеродсодержащих покрытий в электролит добавляли графит (0,0004..0,04 г/л), МУНТ (0,0004..0,04 г/л) или УДА (0,4...1,6 г/л) в виде водных дисперсий. Исследование закономерностей реакции выделения водорода осуществляли в растворе 0,05 М H_2SO_4 . Растворы готовили на дистиллированной воде из реактивов квалификаций «х.ч.» и «ч.д.а.». Значение рН контролировали при помощи иономера ЭВ-74 (точность $\pm 0,05$).

Частицы графита и МУНТ были получены каталитическим пиролизом пропана и бутана при 550°C в атмосфере аргона. Подробности методики приведены в [11].

Электроосаждение покрытий: Перед нанесением покрытий рабочий электрод подвергали стандартной механической обработке. Покрытия получали с помощью потенциостатического комплекса IPC-Compart (изготовитель ИФХиЭХ РАН), изменяя потенциал от бестокового до $-1,3$ В со скоростью развертки $v_1 = 1 \cdot 10^{-2}$ В/с.

Характеристика покрытий: Для получения информации о морфологии поверхности электроосажденных Ni,P-покрытий и их составе использовали сканирующий электронный микроскоп JEOL 6380LV с энергодисперсионной приставкой INCA 250 (20 кВ, 1 мкА). Структуру покрытий определяли посредством рентгеноструктурного анализа, проводимого на универсальном дифрактометре ДРОН-3 (Cu K_α -излучение, 20 кВ, 30 мА). Для количественного описания структуры и кристаллографической ориентации никелевых осадков вычисляли относительный коэффициент текстуры RTC_{hkl} [12]. Размеры зерен кристаллитов находили по уравнению Шерера. Относительный фактор шероховатости покрытий f_r определяли на основании кривых спада потенциала после поляризации электрода катодным током ($i = -5 \text{ мА/см}^2$, $\tau = 400$ сек) и квазистационарных поляризационных кривых по методике [13].

Исследование кинетики реакции выделения водорода проводили, регистрируя катодные поляризационные кривые с помощью IPC-Compart в потенциодинамическом режиме от бестокового потенциала (E_0) в прямом направлении со скоростью развертки $v_2 = 1 \cdot 10^{-3}$ В/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика модифицированных Ni,P-покрытий. SEM-изображения углеродных материалов, использованных для модифицирования Ni,P-сплавов, показаны на рис. 1. Из них можно оценить средние размеры частиц. Так, МУНТ имеют диаметр 100—200 нм, длину 10—20 мкм; средний диаметр частиц графита и УДА составляет 100 мкм.

Рассмотрим, какое влияние оказывает введение углеродных частиц в электролит никелирования на состав, структуру и морфологию осаждаемых покрытий. Найденные по данным растрового микроанализа составы покрытий приведены в табл. 1. Из ее анализа следует, что все полученные осадки представляют собой никель с включениями фосфора, а также углерода и кислорода. Введение в электролит углеродных частиц, за исключением МУНТ, приводит к изменению содержания фосфора: графит способствует некоторому его снижению по сравнению с исходным Ni,P-покрытием, а УДА — увеличению. Содержание углерода в покрытиях растет с увеличением концентрации частиц МУНТ в электролите, в то время как для сплавов Ni — P — УДА наблюдается противоположная ситуация.

Отметим, однако, что по данным табл. 1 нельзя судить о количестве соосажденных углеродных частиц, так как в состав используемых электролитов входят глицин и ацетат-ионы, которые включаются в покрытие [14], обеспечивая присутствие в нем углерода и кислорода. Вместе с тем, опираясь на данные работы [7], в которой осаждение сплавов

Таблица 1. Составы Ni,P-покрытий, модифицированных различными углеродными частицами

Покрытие	Концентрация углеродных частиц, г/л	Состав осадка, масс. %			
		Ni	P	O	C
Ni — P	—	81.36	10.10	2.80	5.74
Ni — P — графит	0.0080	83.77	7.70	3.96	4.57
Ni — P — МУНТ	0.0004	83.36	9.89	2.68	4.07
	0.0020	81.70	9.78	3.84	4.67
	0.0040	81.82	9.51	3.79	5.08
	0.0080	81.37	10.33	3.70	4.60
	0.0400	80.97	9.44	4.14	5.44
Ni — P — УДА	0.4000	78.85	13.37	3.38	4.40
	1.6000	73.59	10.36	6.22	9.83

Ni — P — УДА и Ni — P — МУНТ проводили из электролитов, не содержащих органические кислоты, можно сказать, что включение частиц УДА и МУНТ в покрытие все же происходит, но в небольших количествах (0,5—1,1 масс. %). При этом уменьшение содержания углерода в присутствии графита и МУНТ по сравнению с исходным Ni,P-покрытием может быть связано с конкурентной адсорбцией углеродных частиц на поверхности растущего осадка, препятствующей включению в него молекул глицина или ацетат-ионов.

Несмотря на то, что состав покрытий меняется незначительно, структура и морфология осадков, модифицированных углеродными частицами различной природы, заметно различается. Изображения поверхности исследуемых покрытий, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, показаны на рис. 2. Поверхность исходного Ni,P-покрытия характеризуется скоплением крупных сферолитов правильной формы (рис. 2а). Известно [14, 15], что формирование электроосажденных композитов сопровождается развитием дислокационной структуры вблизи внедренных частиц и образованием эффективных барьеров (location walls), предотвращающих движение дислокаций. В связи с этим наличие УДА и МУНТ в слое Ni — P влияет на гетерогенность поверхности и увеличивает число границ между никелем и другими частицами в композите (рис. 2б, в); в присутствии графита этот эффект становится еще более выраженным (рис. 2г).

На рис. 3 приведены фрагменты рентгенограмм полученных покрытий в области углов $2\theta = 40—55^\circ$. Для всех исследованных образцов характерно наличие дифракционных линий от плоскостей Ni(111) и Ni(200), однако абсолютные интенсивности этих линий и их соотношение существенно меняются в зависимости от природы углеродных частиц. Так, рефлексы Ni(200) имеют большую интенсивность, чем рефлексы Ni(111), в случае сплавов Ni — P, Ni — P — МУНТ и Ni — P — графит. Модифицирование покрытий частицами УДА приводит к существенному увеличению интенсивности линии Ni(111). В случае покрытий Ni — P — графит рефлексы (111) и (200) имеют наименьшую интенсивность по сравнению с остальными осадками, при этом пик от плоскости (111) является сильно размытым, что говорит о значительной аморфизации сплава.

Количественной характеристикой текстуры осадка является относительный коэффициент текстуры $RTC_{(hkl)}$ [12]:

$$RTC_{hkl} = \frac{I_{\text{прив.}}^{hkl}}{\sum_n I_{\text{прив.}}^{hkl}} \cdot 100\%$$

где $I_{\text{прив.}}^{hkl}$ — приведенная дифракционная интенсивность плоскости (hkl).

Полученные значения коэффициента $RTC_{(111)}$ представлены в табл. 2, откуда следует, что модифицирование исходного Ni,P-покрытия частицами графита и особенно УДА способствует изменению его структуры. По-видимому, ультрадисперсные

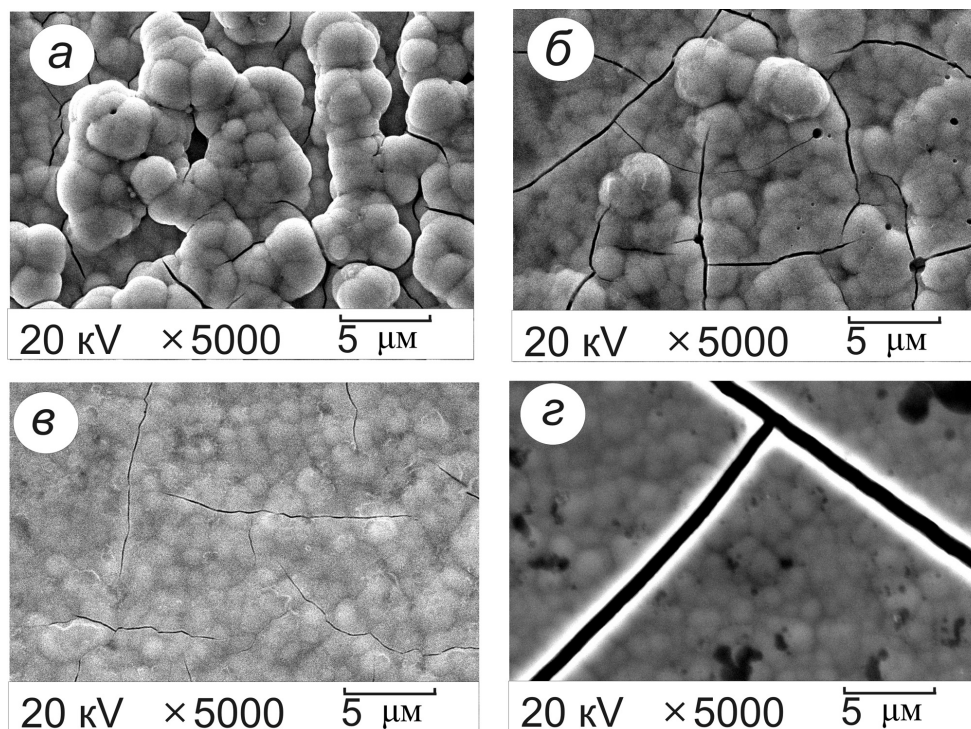


Рис. 2. Электронные микрофотографии покрытий: *а* — Ni — P; *б* — Ni — P — МУНТ (0,004 г/л); *в* — Ni — P — УДА (1,6 г/л); *г* — Ni — P — графит (0,008 г/л)

алмазы образуют основу, на которую происходит дальнейшее осаждение металла [16], оказывая тем самым влияние на преимущественную ориентацию зерен сплава и делая структуру композита более упорядоченной.

На основании данных рентгеноструктурного анализа по уравнению Шерера были рассчитаны

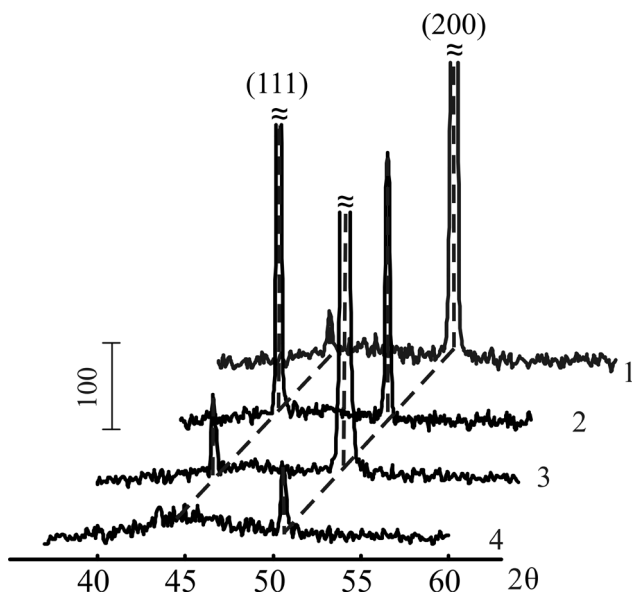


Рис. 3. Фрагменты дифрактограмм покрытий: 1 — Ni — P; 2 — Ni — P — УДА; 3 — Ni — P — МУНТ; 4 — Ni — P — графит

размеры частиц осадков (табл. 2), согласно которым наблюдаемые на электронных микрофотографиях кристаллиты состоят из более мелких частиц со средними размерами $\bar{d} = 28\text{—}35$ нм. Самые крупные частицы характерны для покрытия с включениями УДА, самые мелкие — для покрытия Ni — P — графит, обладающего наиболее аморфной структурой.

Скорость реакции выделения водорода на сплавах Ni — P, модифицированных углеродными частицами различной природы. С целью сравнения каталитических свойств синтезированных электродных материалов рабочий электрод со свежесоздавленным покрытием подвергали катодной поляризации в растворе серной кислоты. Типичные вольтамперные кривые, регистрируемые на исследуемых электродах, показаны на рис. 4. Из их рассмотрения следует, что скорость РВВ на Ni,P-покрытиях, модифицированных углеродными частицами, зависит от их природы. Для более детального анализа обратимся к табл. 3, где приведены значения скорости РВВ на различных электродах, за меру которой мы принимали величину катодного тока при перенапряжении $\eta = -0,350\text{В}$.

Из данных табл. 3 следует, что включение в исходное Ni,P-покрытие УДА способствует ускорению реакции выделения водорода; аналогичный,

Таблица 2. Размеры зерен и относительный коэффициент текстуры Ni,P-покрытий

Покрытие	Концентрация углеродных частиц, г/л	$d_{(111)}$, нм	$d_{(200)}$, нм	$RTC_{\{111\}}$, %
Ni — P	—	25	28	4.12
Ni — P — графит	0.008	22	24	0
Ni — P — МУНТ	0.004	30	33	2.51
Ni — P — УДА	0.400	37	28	78.64

Таблица 3. Кинетические характеристики реакции выделения водорода на электроосажденных покрытиях Ni — P — C

Покрытие	Концентрация углеродных частиц, г/л	i , мА/см ²	if_r , мА/см ²	b , В ($\Delta E < -0.2$ В)
Ni — P	—	-11±0.11	-11.00	-0.098
Ni — P — УДА	0.4000	-16.32±0.15	-26.60	-0.064
	0.8000	-18.27±0.13	-14.18	-0.068
	1.6000	-12.35±0.16	-13.43	-0.073
Ni — P — МУНТ	0.0004	-10.82±0.12	-10.43	-0.097
	0.0020	-13.35±0.15	-10.65	-0.099
	0.0040	-15.99±0.13	-12.38	-0.107
	0.0080	-12.06±0.16	-8.89	-0.105
	0.0400	-9.17±0.18	-8.02	-0.086
Ni — P — графит	0.0004	-10.73±0.19	-9.88	-0.061
	0.0020	-10.98±0.16	-7.59	-0.055
	0.0040	-11.19±0.28	-5.07	-0.067
	0.0080	-12.70±0.17	-9.67	-0.060
	0.0800	-8.08±0.13	-8.26	-0.053

хотя и менее выраженный, эффект наблюдается и при модифицировании покрытий МУНТ в концентрации 0,002..0,008 г/л. Использование графита дает отрицательный эффект: скорость реакции на покрытиях Ni — P — графит, в целом, уменьшается.

Наблюдаемое ускорение реакции может быть вызвано как увеличением истинной площади поверхности электрода, которая определяется его шероховатостью и пористостью, так и возникновением на поверхности новых активных центров за счет изменения состава и структуры материала,

т.е. собственно, улучшением его каталитических свойств. Для того чтобы исключить влияние на скорость РВВ развития поверхности, была оценена шероховатость полученных композитных покрытий. Поскольку используемая методика не позволила определить абсолютные факторы шероховатости электродов, в работе анализируются относительные их величины, показывающие, во сколько раз различаются истинные площади поверхности исходного и модифицированных Ni,P-покрытий $f_r = S_{Ni-P-C} / S_{Ni-P}$.

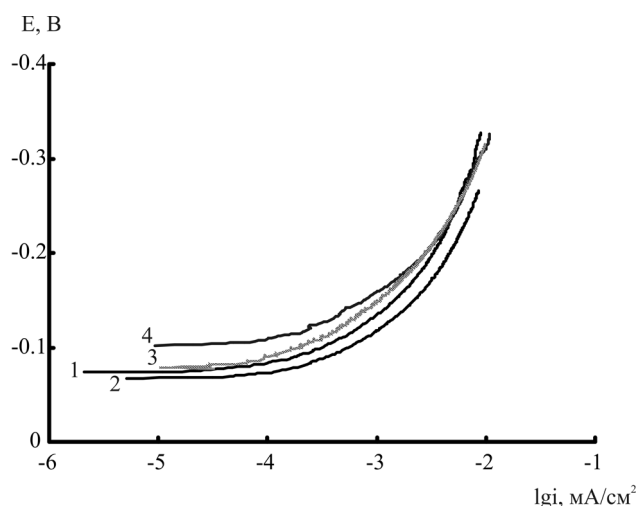


Рис. 4. Катодные поляризационные кривые выделения водорода на электроосажденных покрытиях: 1 — Ni — P; 2 — Ni — P — МУНТ (0,004 г/л); 3 — Ni — P — УДА (0,8 г/л); 4 — Ni — P — графит (0,008 г/л)

Значения скорости выделения водорода i_H , нормированные на соответствующие величины относительных факторов шероховатости, представлены в табл. 3. Из анализа полученных данных видно, что покрытия Ni — P — графит и Ni — P — МУНТ не проявляют собственной каталитической активности в реакции выделения водорода, а незначительное ускорение процесса средними концентрациями МУНТ обусловлено в основном развитием поверхности. В то же время каталитические свойства покрытий Ni — P — УДА оказываются весьма существенными, обеспечивая увеличение скорости РВВ несмотря на некоторое сглаживание поверхности осадка.

Наблюдаемые эффекты могут быть обусловлены как изменением состава осадков, так и их структуры. Зависимость нормированной скорости выделения водорода на композитах Ni — P от содержания в них фосфора приведена на рис. 5, откуда видно, что в целом с ростом содержания фосфора скорость реакции увеличивается. Полученный результат, на первый взгляд, противоречит найденному ранее снижению скорости РВВ на электроосажденных сплавах Ni — P при увеличении содержания в них неметаллического компонента [3]. Однако объясняется оно тем, что «чистые» Ni,P-сплавы с высоким содержанием фосфора представляют собой полностью аморфные материалы, в то время как введение в раствор УДА, как это следует из данных рентгеноструктурного анализа, способствует сохранению кристаллической структуры покрытий. Действительно, струк-

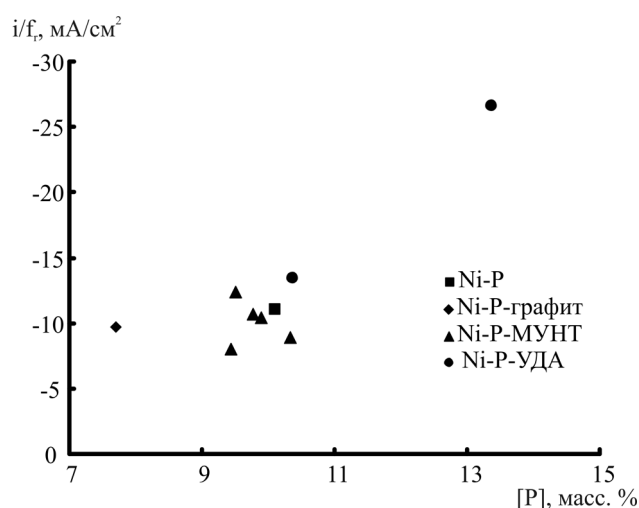


Рис. 5. Зависимость нормированной скорости РВВ на Ni,P-покрытиях, модифицированных углеродными частицами, от содержания в них фосфора

тура полученных материалов играет важную роль в формировании их каталитической активности. Это предположение подтверждается анализом зависимости нормированной скорости РВВ от относительного коэффициента текстуры $RTC_{(111)}$ (рис. 6). Видно, что с увеличением доли зерен с ориентацией в плоскости (111) каталитическая активность материала растет.

Изменение структурных и электронных характеристик поверхности электроосажденных Ni,P-сплавов при включении в них различных углеродных частиц может приводить к смене механизма реакции выделения водорода, вызывающей, в свою очередь, изменение скорости процесса. Установление точного маршрута выделения водорода на

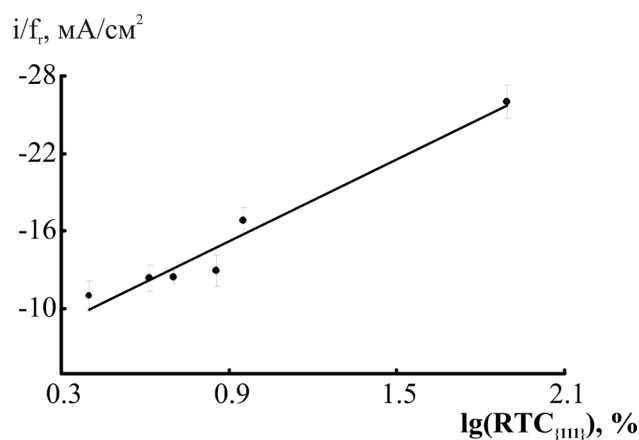


Рис. 6. Зависимость нормированной скорости РВВ на Ni,P-покрытиях, модифицированных углеродными частицами, от доли граней (111)

никеле и его сплавах является сложной задачей, однако качественно оценить, сохраняется ли он при модифицировании покрытий углеродом, можно по величине наклона поляризационной кривой в тафелевских координатах. Значения тафелевских наклонов, полученные для различных Ni,P-покрытий, представлены в табл. 3. Из ее анализа следует, что включение частиц МУНТ в никель-фосфорные покрытия настолько мало, что не способно значительно изменить состав и структуру материала, а, следовательно, и механизм процесса. Внедрение же частиц УДА и графита в Ni,P-сплавы существенно влияет на их структурные, морфологические и каталитические свойства, приводя к смене механизма процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, электрохимическое модифицирование Ni,P-покрытий частицами многослойных углеродных нанотрубок, ультрадисперсных алмазов и графита позволяет получать материалы с улучшенными каталитическими свойствами. При этом если для сплавов Ni — P — МУНТ ускорение РВВ обусловлено лишь развитием поверхности, то на остальных изучаемых покрытиях вклад в увеличение скорости реакции выделения водорода вносит еще и собственная активность композитов. Для сплавов Ni — P — УДА она реализуется за счет преимущественной доли зерен с ориентацией (111).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Paseka I., Velicka J.* // *Electrochimica Acta.* 1997. V. 42. P. 231.

2. *Królikowski A., Wiecko A.* // *Electrochimica Acta.* 2002. V. 47. P. 2065.

3. *Долгих О.В., Кравцова Ю.Г., Соцкая Н.В.* // *Электрохимия.* 2010. Т. 46. № 8. С. 977.

4. *Arai S., Endo M., Kaneko N.* // *Carbon.* 2004. V. 42. P. 641.

5. *Wang F., Arai S., Endo.* // *Carbon.* 2005. V. 43. P. 1716.

6. *Hsieh C.-T., Chou Y.W., Chen W.-Y.* // *Journal of Solid State Electrochemistry.* 2008. V. 12. P. 663.

7. *Shi Y.L., Yang Z., Xu H., et al.* // *Journal of Materials Science.* 2004. V. 39. P. 5809.

8. *Pavlatou E.A., Stroumboulli M., Gyftou P., Spyrellis N.* // *Journal of Applied Electrochemistry.* 2006. V. 36. P. 385.

9. *Ткачев А.Г., Литовка Ю.В., Дьяков И.А., Кузнецова О.А.* // *Гальванотехника и обработка поверхности.* 2010. Т. 18. № 1. С. 17.

10. *Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Стогней О.В.* Новые направления физического материаловедения: Воронеж: Издательство Воронежского государственного университета, 2000. С. 360.

11. *Вигдорович В.И., Миценко С.В., Ткачев А.Г.* // *Вестник Тамбовского Государственного Университета.* 2007. Т. 13. № 4. С. 1.

12. *Павлатоу Э.А., Спиреллис Н.* // *Электрохимия.* 2008. Т. 44. № 6. С. 802.

13. *Гуэррени Е., Трассати С.* // *Электрохимия.* 2006. Т. 42. С. 1131.

14. *Ковенский И.М., Поветкин В.В.* *Металловедение покрытий:* М.: «СП Интермет Инжиниринг», 1999. С. 296.

15. *Yagodkina L.M., Khaldeev G.V.* *Composite Electroplates with Ultradispersed Filler.* М. 1998. V. 98. P. 3345.

16. *Stappers L., Fransaer J.* // *Journal of The Electrochemical Society.* 2007. V. 154. № 11. D598.

Долгих Ольга Валериевна — к.х.н., ассистент кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; e-mail: dov@chem.vsu.ru

Dolgikh Olga V. — PhD (chemical sciences), assistant of Physical Chemistry chair of Voronezh State University; e-mail: dov@chem.vsu.ru

Сапронова Людмила Викторовна — студентка кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета

Sapronova Lyudmila V. — the student, Physical Chemistry chair of Voronezh State University

Соцкая Надежда Васильевна — к.х.н., доцент кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (732) 2208538, e-mail: NVS@chem.vsu.ru

Sotskaya Nadezhda V. — PhD (chemical sciences), associate professor of Physical Chemistry chair of Voronezh State University; tel.: (473) 2208538, e-mail: NVS@chem.vsu.ru

Вигдорович Владимир Ильич — д.х.н., профессор, профессор кафедры «Химия» Тамбовского государственного технического университета; e-mail: vits21@mail.ru

Vigdorovich Vladimir I. — grant PhD (chemical sciences), professor, professor of chair «Chemistry» of Tambov State Technical University; e-mail: vits21@mail.ru