

УДК 541.135

**РАЗРАБОТКА НОВЫХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ  
ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА ВОДЫ****В. Н. Кулешов, Н. В. Коровин, Н. В. Кулешов, Е. Я. Удрис, А. Н. Бахин***Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва, Россия*

E-mail: kekambas@mail.ru

Поступила в редакцию 04.04.12 г.

В работе представлены оптимизированные методики изготовления композитных материалов и их модифицирования, позволяющие получить высокоэффективные электрокатализаторы для низкотемпературных электролизеров с щелочным электролитом. Приведены результаты исследований новых материалов физико-химическими методами.

*Ключевые слова:* электролиз, электрокатализаторы, щелочные электролизеры.

Optimized methods of synthesis and modification of high efficient electrocatalysts for alkaline electrolysers have been described. The results of new electrocatalyst characterization by means of some physico-chemical methods are presented.

*Key words:* electrolysis, electrocatalysts, alkaline electrolyzers.

**ВВЕДЕНИЕ**

Щелочной электролиз является наиболее перспективным способом крупномасштабного производства чистого водорода и кислорода. Главным недостатком современных электролизеров является их высокое энергопотребление. Проблема создания высокоэффективных электролизеров с энергопотреблением 4.2–4.8 кВт·ч/м<sup>3</sup> H<sub>2</sub> при плотностях тока 500–1000 мА/см<sup>2</sup> может быть решена в первую очередь посредством разработки новых диафрагменных материалов и электрокатализаторов.

Металлы платиновой группы обладают наибольшей каталитической активностью в реакциях выделения водорода, что объясняется оптимальным значением энергии связи с атомом водорода. Однако данный тип катализаторов не нашел применения в щелочном электролизе из-за высокой стоимости. Энергия связи  $E_{M-H}$  металлов группы железа ниже оптимальной, поэтому многие исследования посвящены поиску сплавов и интерметаллидов, обладающих высокой каталитической активностью в реакциях выделения водорода [1, 2]. Такие материалы, как Fe-W, Fe-Mo, Ni-Re, Ni-Ir, Ni-Ru, Ni-Ti, Ni<sub>3</sub>-Zr, Ni<sub>3,6</sub>Co<sub>0,75</sub>Mn<sub>0,4</sub>Al<sub>0,27</sub>, LaNi<sub>4,9</sub>Si<sub>0,1</sub> имеют высокую каталитическую активность, но не находят практического применения из-за склонности к наводороживанию, приводящему к механическим разрушениям. Высокую каталитическую активность показывают сплавы на основе никеля Ренея [3],

никелевые поверхностно-скелетные катализаторы (Ni-ПСК) [4]. Ni-ПСК имеют очень высокую активность и характеризуются тафелевским наклоном порядка 50–70 мВ в 6М КОН при 90°C. Главным недостатком является трудоёмкость и длительность их изготовления, а также деградация аморфной структуры и недостаточная стабильность. Заметное снижение перенапряжения водорода (на 40–100 мВ относительно гладкого никеля) может быть достигнуто за счет использования каталитически активных электро- или химически осажденных соединений никеля с молибденом [1], серой [1] и фосфором [5]. Подобные покрытия обладают развитой поверхностью и способностью к образованию поверхностно-полимерных гидроксидных и других активных аморфных пленок. Однако необходимо отметить, что сплавы никеля с молибденом достаточно дороги, а с серой отличаются недостаточной устойчивостью даже при содержании серы порядка 16 мас. %.

Наибольший интерес представляют катализаторы на основе соединений никеля с фосфором. В работе [5] катализаторы с содержанием фосфора 3 мас. % наносили на подложку электроосаждением из растворов, содержащих сульфат никеля, гипофосфит натрия, борную кислоту и хлорид аммония. Авторы пришли к заключению, что электрокатализаторы на основе никеля с содержанием фосфора порядка 3 мас. % активнее гладких платиновых электродов и не подвержены деградации структуры в результате длительных испытаний

(2000–4000 ч). Отмечено, что любые попытки дополнительного модифицирования поверхности путем окисления поверхности, насыщения водородом, температурной обработки и т.д. привели к значительному снижению каталитической активности. Кроме того, установлено, что более высокое содержание фосфора (более 10 мас.%) приводит к отравлению катализатора и резкому снижению активности.

Более трудной задачей является разработка каталитически активных материалов анодного выделения кислорода для щелочных электролизёров. Это обусловлено, прежде всего, жесткими условиями эксплуатации: агрессивная среда при высоких анодных потенциалах и повышенных температурах. Как известно, в диапазоне температур 25–90°C ряд электрохимической активности металлов для указанной реакции имеет вид:  $Ni \sim Co > Fe > Cu > Pd > Pt$ . Наиболее активными из известных анодных типов материалов являются: никель с развитой поверхностью, например, Ni-ПСК; сплавы Ni-Co; смешанные оксиды со структурой типа шпинелей ( $NiCo_2O_4$  и  $Co_3O_4$ ) или перовскита  $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ .

Основным недостатком Ni-ПСК (как и в случае катодных катализаторов) является их недостаточный ресурс [6]. Для повышения их стабильности можно использовать порошок, содержащий нерастворимый в щёлочи алюминид никеля NiAl в количестве 2–5 мас.%, вводимый в процессе синтеза. Подобная технология изготовления позволяет стабилизировать пористые аморфные слои и снизить перенапряжение анодного процесса за счёт получения развитой поверхности никеля с системой нанопор (5–10 нм) и микропор (10–50 мкм).

Еще одна технология, позволяющая получать каталитические слои с высокоразвитой поверхностью, – это синтез анодных катализаторов посредством химического восстановления солей ряда металлов на поверхности подложки. Лучшими характеристиками обладают полученные таким образом каталитические слои кобальта.

Однако, учитывая малую устойчивость кобальта в сильнощелочных средах, особенно при повышенных температурах, данные материалы нельзя рассматривать как практически перспективные.

В работах [7–10] приведены данные по каталитической активности широкого круга анодных катализаторов, а также данные ресурсных испытаний. Авторы [7] отмечают, что при непрерывной

работе в течение 2000–4500 ч наибольшую активность и стабильность показывают катализаторы со структурой типа никель-кобальтовой шпинели. В частности, увеличение поляризации анода указанных материалов за 4500 ч составило всего 30–40 мВ при плотности тока 300 мА/см<sup>2</sup>. Интересно отметить, что данные катализаторы сохраняют стабильность только при непрерывном режиме работы электролизеров, растворяясь в щелочи при отключениях.

Наиболее распространенным методом получения катализаторов шпинельного типа является термическое разложение нитратов [8]. В этом случае готовят водные растворы смеси нитратов никеля и кобальта (1:2), далее погружают в них подложку, которую после этого переносят в муфельную печь и выдерживают при температуре 250–275°C, затем процедуру повторяют. Заключительный отжиг в муфельной печи проводят при более высокой температуре (порядка 300°C) в течение 10 ч. За один цикл из водных растворов покрывается лишь 3–7% поверхности подложки, поэтому растворы готовят с добавлением спиртов (изопропилового, бутилового). Тем не менее, для формирования достаточно плотного покрытия приходится повторять процедуру порядка 30–40 раз, что является достаточно трудоемким в условиях промышленного производства. В табл. 1 [11] приведены характеристики наиболее активных катализаторов шпинельного типа, полученных термическим разложением гидроксидов никеля и кобальта. Наиболее активные шпинельные катализаторы демонстрируют тафельский наклон порядка  $b = 60$  мВ при значении  $a \sim 300$  мВ.

Таблица 1  
Тафельские константы  $a$  и  $b$  шпинельных катализаторов [11]

Материалы электрокатализатора	Подложка	$a$ , В	$b$ , В
$Co_3O_4$	Никелевая фольга	0.305	0.06
$Co_3O_4 + 5$ мол.% Fe		0.295	0.061
$Co_3O_4 + 5$ мол.% Ni		0.326	0.06
$NiCo_2O_4$		0.325	0.058

Катализаторы со структурой типа шпинели более предпочтительны с практической точки зрения, чем перовскиты, в силу доступности и низкой стоимости прекурсоров (нитратов никеля и кобальта). В настоящей работе была поставлена задача разработать наиболее простой в исполнении метод изготовления никель-кобальтовых шпинели-

лей с высокоразвитой поверхностью и исследовать свойства новых материалов.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### *Получение пористого композиционного никелевого покрытия*

В настоящей работе предложена и оптимизирована методика создания композиционных никелевых катализаторов с развитой поверхностью. Для получения такого материала применяли метод соосаждения электролитического никеля и мелкодисперсного никелевого порошка. Покрытия наносили на никелевые подложки различной структуры. Наиболее оптимальными оказались просечно-вытяжные сетки с размерами ячейки 1x2 мм и толщиной 1 мм. Такой размер ячеек сетки оптимален, поскольку, с одной стороны, позволяет создать максимальную рабочую поверхность электрода, а с другой – обеспечить эффективный отвод газов с тыльной стороны электрода в промышленных электролизёрах плотноупакованной конструкции.

Подготовку подложки проводили обезжириванием в органических растворителях и травлением в смеси разбавленных азотной и соляной кислот. Нанесение композиционного покрытия проводили гальванически из стандартной ванны Уоттса следующего состава: сульфат никеля ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) – 350 г/л; хлорид никеля ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) – 60 г/л; борная кислота ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) – 20–30 г/л; модифицирующие добавки; мелкодисперсный никелевый порошок – 10 г/л. Нанесение проводили при 53–56°C, pH 4.5 и плотности тока 5 Дм/см<sup>2</sup>. После формирования композиционного покрытия сетку тщательно промывали большим количеством деионизованной воды и подвергали исследованиям или дальнейшему модифицированию.

### *Получение активных катализаторов катодных процессов*

Модифицирование пористого никелевого покрытия катализатором катодных процессов  $\text{NiP}_x$  проводили из раствора состава: сульфат никеля  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 30 г/дм<sup>3</sup>, ацетат натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$  – 10 г/дм<sup>3</sup>, уксусная кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$  – 10 г/дм<sup>3</sup>. Раствор нагревали до 30°C и вводили гипофосфит натрия ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  – 10 г/дм<sup>3</sup>), после его растворения в полученный раствор погружали электрод с композиционным никелевым покрытием на 20–30 мин. Далее электрод несколько раз промы-

вали деионизованной водой, высушивали на воздухе.

Были проведены исследования по модифицированию пористых никелевых покрытий следовыми количествами благородных металлов, которые широко применяются в электрокатализе. На практике для щелочного электролиза могут представлять интерес только электроды, содержащие очень малые, следовые количества платины. Было установлено, что выдерживание композиционного никелевого покрытия в разбавленных растворах гексахлорплатинатов (10 г/л) в слабоокислительной среде в диапазоне pH 6.0–7.0 (в течение 10–20 мин) приводит к получению электродов со следовым содержанием платины и высокой каталитической активностью в реакции катодного выделения водорода.

### *Получение активных катализаторов анодных процессов*

Для нанесения никель-кобальтовых шпинелей на подложку использовали метод термического разложения смеси нитратов никеля и кобальта. Для этого готовили раствор нитратов никеля и кобальта (в массовом соотношении 1:2) в смеси изопропилового и бутилового спирта:  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 10$  мг/дм<sup>3</sup> и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 20$  мг/дм<sup>3</sup>. Подложку погружали в спиртовой раствор нитратов и помещали в муфельную печь на 30 мин при температуре 275°C, затем подложку, не дав остыть, повторно погружали в раствор нитратов, после чего снова помещали в муфельную печь. Процедуру повторяли 2–3 раза. Далее подложку помещали в муфельную печь при температуре 275°C, в первые часы медленно повышая температуру до 350–375°C и оставляли на сутки.

В ходе проведённых экспериментов было установлено, что электрод с разработанным в настоящей работе пористым композиционным никелевым покрытием, в отличие от гладкого никеля, имеет ряд преимуществ. Во-первых, композиционное пористое покрытие выполняет функцию носителя никель-кобальтовой шпинели, оно хорошо пропитывается спиртовыми растворами нитратов, не давая им стекать до стадии отжига. Во-вторых, высокая пористость и наличие большого числа пустот позволяют сформировать достаточно толстые слои шпинели с высокоразвитой поверхностью уже при двух-трёх кратном повторении процедуры «пропитывание раствором/отжиг», тогда как формирование шпинели на гладкой подложке требует

30–40 кратного повторения процедуры, что практически невозможно осуществить в условиях реального производства.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены поляризационные кривые выделения водорода и кислорода на гладких электродах, электродах с композиционным пористым никелевым покрытием и электродах с композиционным пористым никелевым покрытием, модифицированным соответствующими катализаторами.

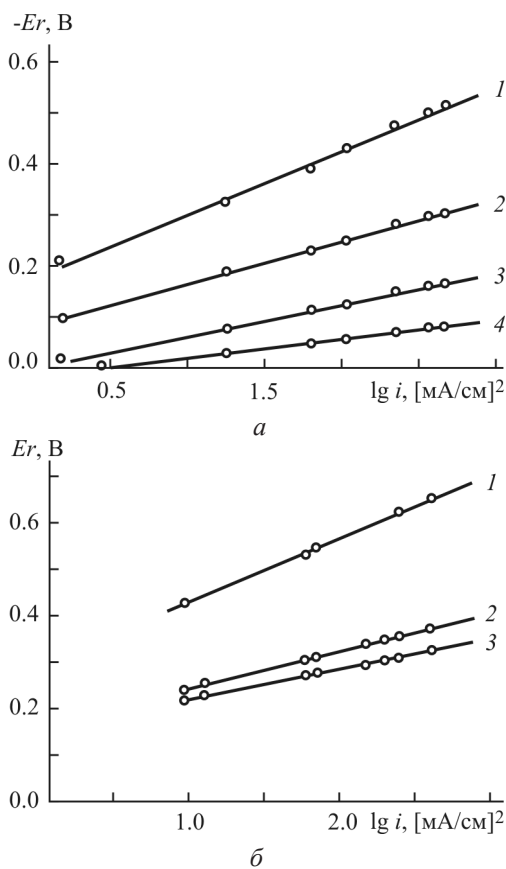


Рис. 1. Поляризационные кривые катализаторов, 80°C, 6М КОН: а – катализаторы катодного выделения водорода на электродах: 1 – электрод, покрытый гладким никелем; 2 – электрод с пористым никелевым покрытием; 3 – электрод с пористым никелевым покрытием, модифицированным  $\text{NiP}_x$ ; 4 – электрод с пористым никелевым покрытием, модифицированным Pt; значения катодной поляризации даны относительно потенциала равновесного водородного электрода в том же растворе ( $E_r$ ); б – катализаторы анодного выделения кислорода на электродах: 1 – электрод, покрытый гладким никелем; 2 – электрод с пористым никелевым покрытием; 3 – электрод с пористым никелевым покрытием, модифицированным  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ; значения анодной поляризации даны относительно потенциала равновесного водородного электрода в том же растворе ( $E_r$ )

На рис. 1, а представлены катодные поляризационные кривые выделения водорода в 6М КОН, полученные на никелевых сетках с композиционным никелевым покрытием (кривая 2) и с этим же покрытием, но модифицированным  $\text{NiP}_x$  (кривая 3) и следовыми количествами платины (кривая 4). Для сравнения показана поляризационная зависимость на сетке, покрытой гладким никелем (кривая 1).

Видно, что перенапряжение выделения водорода ( $\Delta E_k$ ) на немодифицированном пористом никелевом покрытии оказывается на 150–200 мВ меньше, чем на электроде с гладким покрытием при рабочих плотностях тока (250–300  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ). Модифицирование пористого никелевого покрытия  $\text{NiP}_x$  позволяет снизить перенапряжение еще на 50–70 мВ при 80°C, а модифицирование следовыми количествами платины – на 60–100 мВ. Таким образом, перенапряжение выделения водорода на полученном по разработанной методике композиционном никелевом покрытии составляет всего 10 мВ при 80°C при плотности тока 500  $\text{mA}/\text{cm}^2$  и 40 мВ при плотности тока 1000  $\text{mA}/\text{cm}^2$  (тафелевский наклон – 40 мВ), а на композиционном пористом никелевом покрытии, модифицированном  $\text{NiP}_x$  – 40 мВ ( $i = 500 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ) и 80 ( $i = 1000 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ), тафелевский наклон – 56 мВ.

Результаты настоящих исследований композиционного никелевого покрытия, модифицированного  $\text{NiP}_x$  хорошо сопоставимы с результатами, полученными в работе [5], где были исследованы каталитические системы  $\text{NiP}_x$  с содержанием фосфора 3 и 10%, нанесенные на гладкую подложку. Авторы [5] пришли к выводу, что при высоком содержании фосфора (10% и более) происходит отравление поверхности и дезактивация катализатора, а для наиболее активных покрытий с малым содержанием фосфора (3 мас. %) тафелевский наклон составил примерно 58 мВ, на основании чего был сделан вывод о безбарьерном разряде на подобных структурах.

По-видимому, для обсуждаемых систем с высокой структурной и энергетической неоднородностью поверхности, с большим количеством пор и каналов разных размеров, с аморфной структурой, богатой оксидно-гидроксидными формами в приповерхностном слое некорректно говорить о какой-то одной лимитирующей стадии процесса.

В работе [1] подчеркивается, что на подобных поверхностях, вероятно, имеет место смешанная кинетика. Возможно, что на поверхностях, более

богатых неметаллическим компонентом, процесс в основном лимитируется стадией разряда, как и на чистом никеле. На поверхностях с меньшим содержанием неактивного компонента могут создаваться условия для формирования каталитических полимерных оксогидроксонаноструктур, на которых идет быстрый разряд молекул воды (возможно, по мостиковому механизму), и скорость процесса лимитируется в основном стадией электрохимической десорбции, что приводит к низким наклонам поляризационных кривых.

Для того чтобы установить влияние развития поверхности на каталитическую активность электродов, было проведено сравнение начальных участков потенциодинамических кривых для исходного композиционного пористого никелевого покрытия, композиционного пористого никелевого покрытия, модифицированного платиной, и для сравнения – платиновой черни по данным работы [12] (рис. 2).

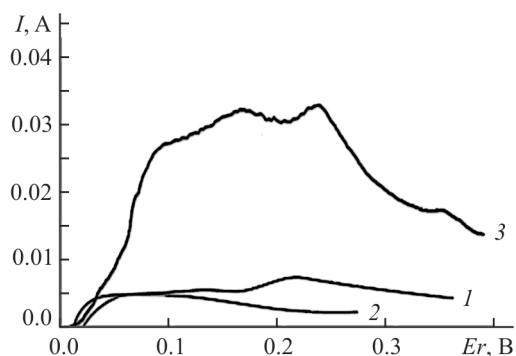


Рис. 2. Начальные участки потенциодинамических кривых, полученных на электродах: 1 – композиционное пористое никелевое покрытие, модифицированное платиной; 2 – композиционное пористое никелевое покрытие; 3 – платинированная платина по данным работы [12]

Как видно, существенного различия в площади под кривыми композиционного пористого покрытия и композиционного пористого покрытия, модифицированного платиной, что могло бы свидетельствовать в пользу предположения о развитии поверхности, не наблюдается. Для сравнения на этом же рисунке приведены потенциодинамические кривые платинированной платины, полученные в работе [12] для площади истинной поверхности  $1600 \text{ см}^2/\text{см}^2$ . Как можно видеть, площадь под потенциодинамической кривой существенно выше, что говорит, прежде всего, о совершенно ином состоянии поверхности катализатора

и его адсорбционной способности по отношению к водороду. Таким образом, полученные в настоящей работе результаты свидетельствуют о наличии окисленных форм никеля.

Можно предположить, что роль аморфных окисленных форм в поверхностном слое не сводится лишь к изменению энергетики поверхности и ее адсорбционной способности по отношению к водороду, а состоит в их непосредственном участии в реакции разряда молекул воды, т.е. коренным образом меняется весь механизм элементарного акта восстановления. Иначе трудно объяснить длительное сохранение каталитического эффекта при высоких катодных поляризациях и устойчивость окисленных форм в сильновосстановительных условиях. Подобное, однако, можно объяснить, если допустить, что разряд молекул воды протекает на тонких полимерных наноструктурах, катализирующих процесс [13]. Можно представить, что формирование таких полимерных структур идет через образование сетки водородных связей между молекулами воды и ОН-группами поверхностных ион-атомов металлов и гидроксидных мостиков между ионами металла. Реакция катодного выделения водорода может идти как через разряд молекул воды (из гидратных оболочек щелочных ионов по мостиковому механизму с понижением энергии активации), так и с участием сильнодеформированных молекул воды, входящих в состав аквагидроксополимерной пленки. Таким образом, если на гладком никеле реакция выделения водорода лимитируется стадией разряда, то на каталитических поверхностных наноструктурах разряд идет быстро и лимитирующей становится стадия электрохимической десорбции.

На рис. 1, б приведены анодные поляризационные кривые выделения кислорода в 6М КОН, полученные на никелевых сетках с пористым никелевым покрытием (кривая 2) и с этим же покрытием, модифицированным шпинелью (кривая 3). Для сравнения приведена поляризационная зависимость на электроде, покрытом гладким никелем (кривая 1). Видно, что перенапряжение выделения кислорода ( $\Delta E_a$ ) на электроде с пористым покрытием на 250–300 мВ меньше, чем на гладком Ni при тех же плотностях тока (250–300  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ). Полученные значения на композиционном пористом никелевом покрытии оказываются лучше, чем приведенные в работе [14] для поликристаллического

никеля. Модифицирование пористого никелевого покрытия никель-кобальтовой шпинелью позволяет снизить перенапряжение еще на 50–100 мВ.

Из рис. 1, б следует, что наименьшие значения поляризаций для температуры 80°C составили 0.32–0.35 В при плотностях тока 0.1–1 А/см<sup>2</sup> и соответствуют наиболее активным электродам со структурой шпинелей и перовскитов, описанным в литературе [10, 12, 15–17]. Модифицирование шпинелями, т.е. введение в поверхностные слои сложных оксидов с аморфной структурой и переменными степенями окисления, возможно, приводит к изменению механизма процесса через катализ оксидами. Результаты экспериментальных исследований и сопоставление их с литературными данными позволяют говорить о том, что пористое никелевое покрытие обладает собственной высокой каталитической активностью в анодной области, при этом последующее модифицирование шпинелью приводит к незначительному дополнительному снижению перенапряжения процесса.

Структура и состав наиболее активных и стабильных электродов анализировались физико-химическими методами.

Фазовый состав образцов композиционного никелевого покрытия определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М в отфильтрованном  $\text{CoK}_\alpha$ -излучения. Анализ проводили путем сравнения с данными библиотеки JCPDS и электронной базы данных STOE WinXPOW (рис. 3).

Отнесение пиков на дифрактограммах всех четырех образцов приведено в табл. 2, 3.

Таблица 2

Отнесение пиков на дифрактограммах образцов

$d$ , Å	Интенсивность, %	Фаза
3.722	7	Незначительные примеси
2.248	3	Незначительные примеси
2.038	100	Ni
1.764	41	Ni

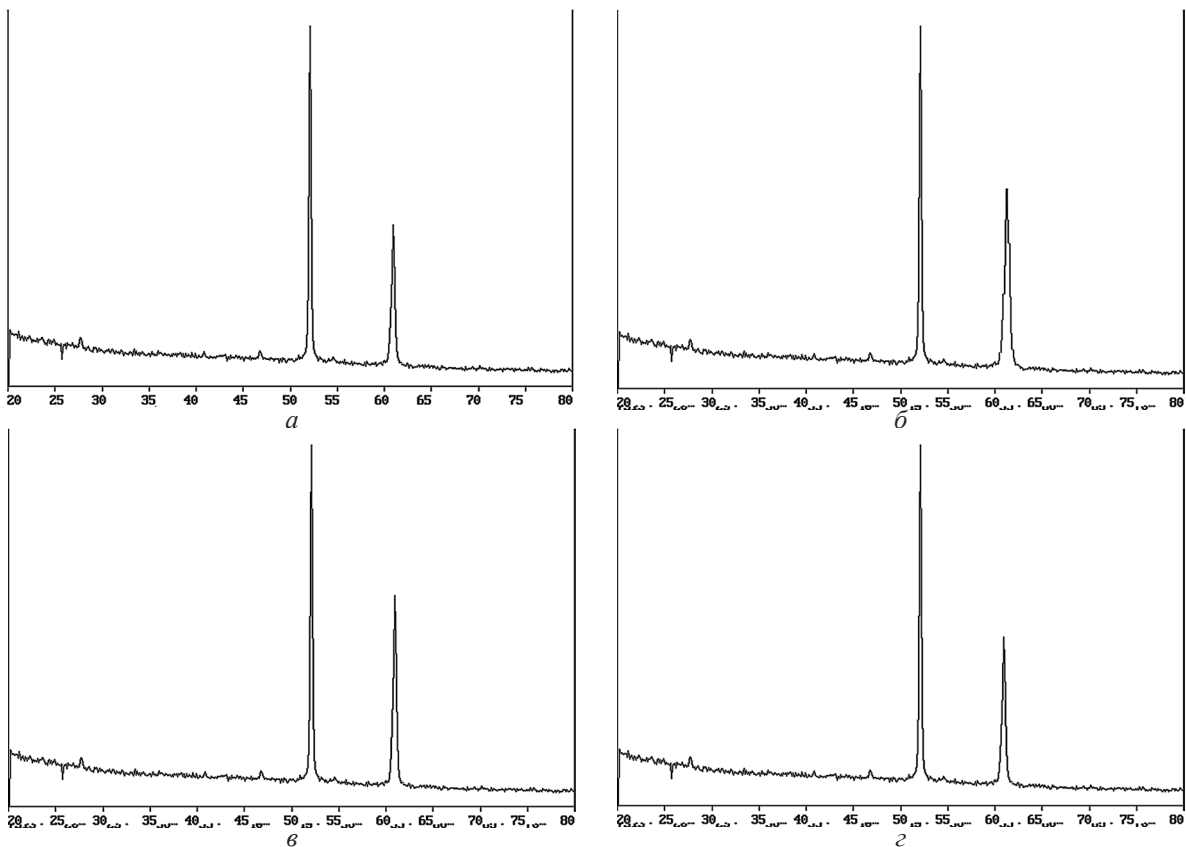


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы электродов: а – никелированная стальная сетка (гладкий никель); б – никелевая сетка (гладкий никель); в – стальная сетка с композиционным никелевым покрытием; г – стальная сетка с композиционным никелевым покрытием, модифицированным  $\text{NiP}_x$

Таблица 3  
Данные JCPDS для Ni (в излучении Co)

$d, \text{Å}$	Интенсивность, %	(HKL) (плоскость)
2.035	100	(111)
1.762	45.5	(002)
1.246	23.5	(202)
1.063	26	(113)
1.017	7.5	(222)
0.881	4.5	(004)
0.808	23.5	(313)
0.788	32.5	(204)

Как следует из рис. 3 и табл. 2, 3, все четыре дифрактограммы идентичны: содержащиеся в них четкие линии соответствуют самым интенсивным линиям кристаллической фазы металлического никеля (число атомов в ячейке – 4, пространственная группа – Fm3m, период – 3.524 Å, плотность – 8.908 г/см<sup>3</sup>). На основании этого можно заключить, что в образцах на первом этапе формирования композиционного покрытия на подложке образуется плотный тонкий слой металлической фазы никеля. Положение основных пиков свидетельствует о том, что формирующаяся фаза пористого покрытия является рентгеноаморфной, что подтверждается отсутствием каких-либо дополнительных новых пиков после модификации системой NiP<sub>x</sub>.

На рис. 4 приведены фотографии электродов с композиционным пористым никелевым по-

крытием, композиционным пористым никелевым покрытием, модифицированным системой NiP<sub>x</sub> и композиционным пористым никелевым покрытием, модифицированным следовыми количествами платины, полученные на сканирующем микроскопе Jeol 6280L. Как видно из микрофотографий, модификация поверхности композиционного пористого никелевого покрытия катализаторами NiP<sub>x</sub> и Pt происходит со значительным развитием поверхности и образованием наноразмерных центров.

Элементный состав образцов определяли методом лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии. На рис. 5 представлены спектры образцов пористого никелевого покрытия (рис. 5, а); и пористого покрытия модифицированного NiP<sub>x</sub> (рис. 5, б) и модифицированного Pt (рис. 5, в).

На основании анализа серии образцов с заданным содержанием фосфора (и исследуемого образца) была построена градуировочная зависимость и установлено, что содержание фосфора в исследуемом композиционном пористом никелевом покрытии, модифицированном NiP<sub>x</sub>, составляет 3%. Анализ спектров возбуждения позволяет говорить об уменьшении содержания фосфора в глубинных слоях катализатора. При изучении состава электродов с композиционным пористым никелевым покрытием, модифицированным платиной, было установлено, что она присутствует

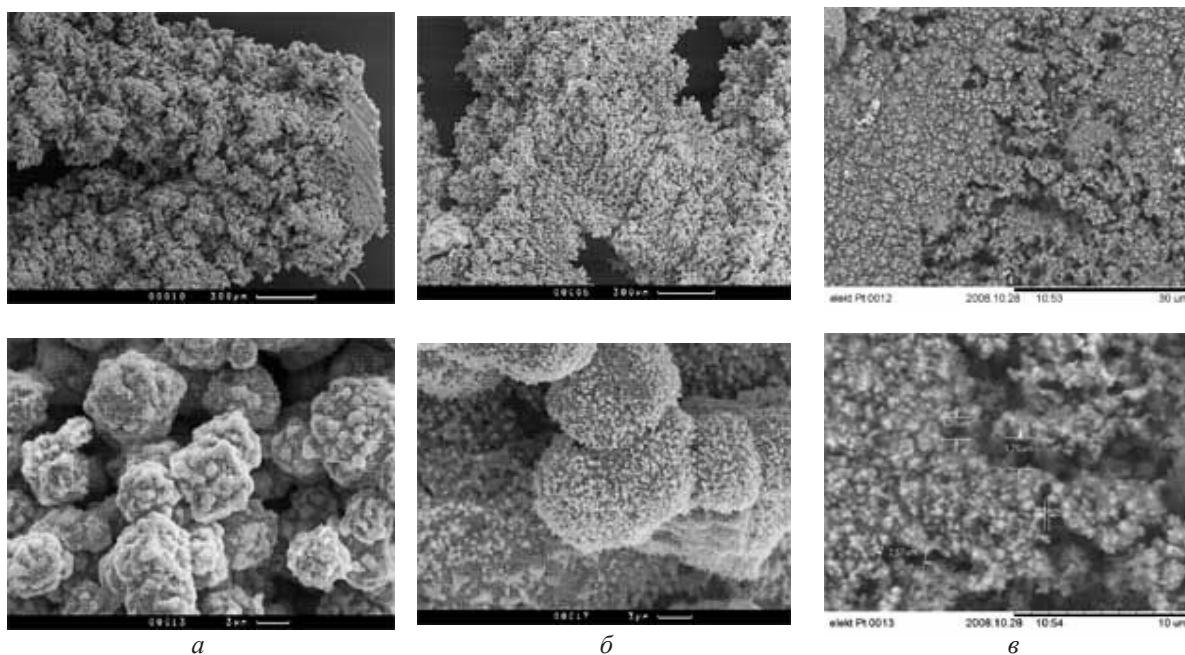
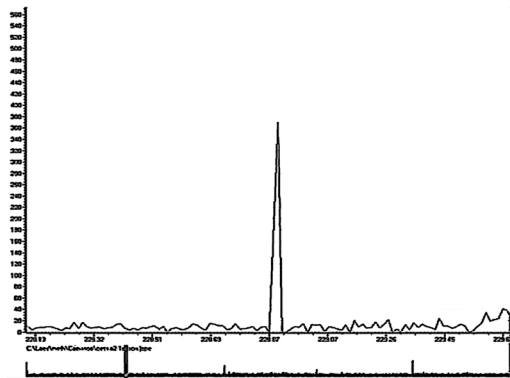
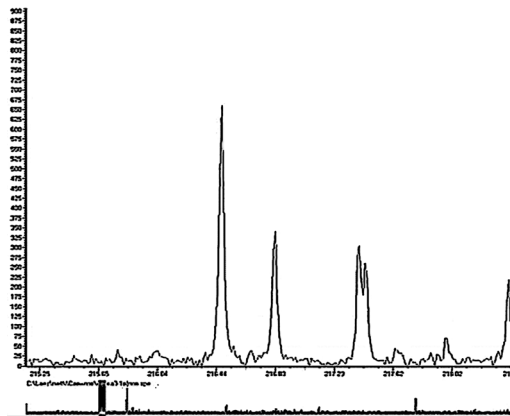


Рис. 4. Микрофотографии электродов: а – с композиционным пористым никелевым покрытием; б – композиционным пористым никелевым покрытием, модифицированным NiP<sub>x</sub>; в – с композиционным пористым никелевым покрытием, модифицированным Pt

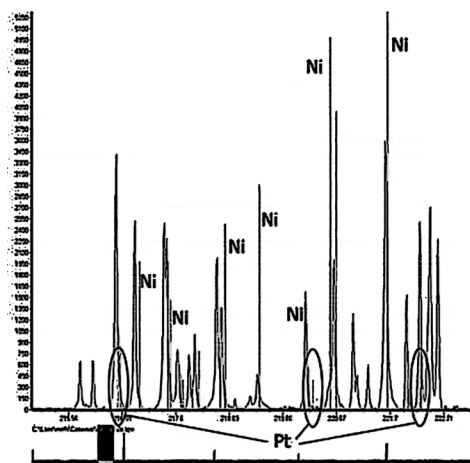
в следовых количествах, только на поверхности образца: ей соответствуют мелкие рефлекссы, накладывающиеся на линии матричных элементов (подложки).



а



б



в

Рис. 5. Спектры лазерной атомной эмиссии: а – электрод с пористым никелевым покрытием; б – электрод с пористым никелевым покрытием, модифицированным  $\text{NiP}_x$ ; в – электрод с пористым никелевым покрытием, модифицированным Pt

## ВЫВОДЫ

Разработаны новые композиционные пористые никелевые покрытия электродов для щелочных электролизеров. Установлено, что по сравнению с гладким никелем пористое покрытие позволяет снизить перенапряжение выделения водорода – на 100–150 мВ, а перенапряжение выделения кислорода на 300–350 мВ. Показано, что перенапряжение выделения водорода может быть снижено (относительно электродов с развитой поверхностью) до 20–50 мВ при модифицировании нового пористого покрытия системой  $\text{NiP}_x$  и до 10–20 мВ при модифицировании следовыми количествами платины при рабочих плотностях тока. Пористое покрытие позволяет значительно упростить в технологическом плане процесс формирования анодных катализаторов со структурой типа шпинели. Модифицирование шпинельными катализаторами дает возможность снизить перенапряжение выделения кислорода до 300 мВ при плотности тока 250–300  $\text{mA}/\text{cm}^2$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tilak B.K., Ramamunty A.C., Conway B.E. // Proc. Indian Akad. Sci (Chem. Sci). 1986. Vol. 97, № 3–4. P. 359–393.
2. Weikang Hu // Intern. J. Of Hydrogen Energy. 2000. Vol. 25. P. 111–118.
3. Choquette Y., Menard H., Brossard L. // Intern. J. Hydrogen Energy. 1989. Vol. 14, № 9. P. 637–642.
4. Способ изготовления пористого электрода для электрохимических процессов : А.с. 715646 СССР. № 2360275/12-06 ; заявл. 12.10.77 ; опубл. 24.02.79, Бюл. № 10. 3 с.
5. Paseka I. // Electrochim. Acta. 1995. Vol. 40, № 11. P. 1633–1640.
6. Способ получения катализаторов в скелетной форме ; А.с. 218830 СССР. № 2856781/11-05 ; заявл. 23.09.63 ; опубл. 12.03.65, Бюл. № 07. 4 с.
7. Ефремов Б. Н., Тарасевич М. Р. // Электрохимия. 1978. Т. XIV, вып. 6. С. 937–940.
8. Electrode having mixed metal oxide catalysts : Pat. 1134903 Canada, № 344105/79 ; заявл. 02.12.82, Бюл. № 19 (1 ч.). 5 с.
9. Vandeborre H., Leysen R., Nakaerts H. // Intern. J. Hydrogen Energy. 1982. Vol. 8, № 2. P. 81–83.
10. Singh S. P., Samuel S., Tiwari S. K. // Intern. J. Hydrogen Energy. 1996. Vol. 21, № 3. P. 171–178.
11. Кулешов Н. В., Григорьев С. А., Фатеев В. Н. Электрохимические технологии в водородной энергетике. М. : Изд-во Моск. энерг. ин-та, 2007. С. 27–28.
12. Korovin N., Udriș E. // Intern. J. Hydrogen Energy. 1992. Vol. 17. P. 929.
13. URL: www.spectro-systems.ru (дата обращения: 02.03.12).
14. Коровин Н. В., Савельева О. Н., Удрис Е. Я. // Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 707.
15. Popczyk M., Budniok A., Lasia A. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2005. Vol. 30. P. 265.
16. Suffredini H., Cerne J., Crnkovic F., Machado S., Avaca L. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2000. Vol. 25. P. 415.
17. Kleinke M., Knobel M., Bonugli L., Teschke O. // Intern. J. Hydrogen Energy. 1997. Vol. 22. P. 759.