

ЛИТЕРАТУРА

1. Кодолов В. И. Замедлители горения полимерных материалов. М. : Химия, 1980. 274 с.
2. Tian C. M. // *Termochim. Acta*. 1995. Vol. 253. P. 243—251.
3. Богданова В. В. // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: сб. ст. Минск : БГУ, 2003. Вып. 2. С. 344—375.
4. Богданова В. В., Кобец О. И. // *Весці НАН Беларусі, сер. хім. нав.* 2000. № 3. С. 105—108.
5. Продан Е. А., Самускевич В. В. Стабильность и реакционная способность фосфорных солей. Минск, 1994. 235 с.
6. Комиссарова Л. Н., Жижин М. Г., Филаретов А. А. // *Успехи химии*. 2002. Т. 71, № 8. С. 707—740.
7. Богданова В. В., Кобец О. И., Банасевич Е. В. // *Свиридовские чтения*: сб. ст. Минск, 2006. Вып. 3. С. 135—141.
8. Богданова В. В., Кобец О. И. // *Свиридовские чтения*: сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 125—133.
9. Аринушкина Е. В. Руководство по химическому анализу почв. М., 1970. 487 с.
10. ГОСТ Р 50045—92 (ИСО 4534—80). Эмали стекловидные. Определение характеристик текучести. Испытание на растекаемость: введ. 1993.01.01.
11. Лепилина Р. Г., Смирнова Н. М. Термограммы неорганических фосфатных соединений: справ. Л. : Наука, 1984. 334 с.
12. Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М., 1976. 232 с.

Поступила в редакцию 29.06.2010.

УДК 541.138

Н. В. БОГОМАЗОВА<sup>1</sup>, Н. Я. ШИШКИН<sup>1</sup>,  
А. А. ЗГУРСКАЯ<sup>2</sup>, Е. В. МИРОНЧИК<sup>1</sup>

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ  
ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИЗА ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ  
С ВЫДЕЛЕНИЕМ ВОДОРОДА**

<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Физико-технический институт НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Поиски альтернативных источников энергии приводят ученых по новому витку спирали к водороду, который в условиях истощения запасов органического ископаемого топлива вновь вызывает интерес как источник экологически чистого энергоносителя [1]. В настоящее время в огромном потоке предложений по рентабельным способам получения водорода наряду с модифицированными химическими (активный металл + вода, водород на иммобилизованных ферментах и др.), микробиологическими (биофотолиз воды с использованием дешевых биомасс различного происхождения), плазмохимическими и другими новыми методами активизировались работы по совершенствованию традиционных, в частности электрохимических, технологий получения водорода [2].

Наиболее низкими перенапряжениями катодного выделения водорода характеризуются платиновые металлы, а также металлы подгруппы железа [3]. Из последних металлов наибольшее применение нашел достаточно эффективный и химически стойкий никель. Для снижения энергозатрат при электрохимическом синтезе водорода используют специальные методы обработки электродов, увеличивающие шероховатость поверхности электрокатализатора [4, 5]. Наряду с этим с целью повышения электрокаталитической активности никелевых катодов исследуется ряд металлических или металлоидных активаторов (например, Co, Mo, W, S, P), которые значительно влияют на адсорбционную способность электрода [6—8]. При этом исследования влияния совместного присутствия металлических и неметаллических активаторов на электрокаталитическую активность никелевых катодов являются малочисленными.

Ряд проблем электрохимического производства водорода связан с анодным процессом выделения кислорода, который вызывает необходимость использования в электролизере разделительной диафрагмы во избежание образования взрывоопасной смеси анодно-катодных газов. В локальных установках получения водорода с невысокой производительностью в качестве анодного процесса можно осуществлять альтернативные анодные синтезы. В нашей работе в качестве анодного продукта предложено получать раствор гипохлорита натрия, имеющего практическое значение для решения проблемы обеззараживания водных ресурсов. Традиционными анодными материалами для получения гипохлорита натрия являются платинированная платина, платинированный титан, диоксид свинца на титановой основе. Эффективными являются также оксидные электроды, содержащие благородные металлы, например, рутений, иридий и другие. Из менее дорогих оксидов неблагородных металлов высокую активность и селективность при получении гипохлорит-ионов проявляет  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [9].

Целью наших экспериментов было получение и исследование композиционных катодных и анодных покрытий для энергосберегающей технологии электролиза хлоридных растворов с выделением водорода. При этом для снижения перенапряжения выделения водорода изучали эффект совместного введения молибден- и серосодержащих включений в никелевое катодное покрытие. Для анодного синтеза гипохлорита натрия исследовали введение в основной оксид  $\text{Co}_3\text{O}_4$  незначительных (в сравнении с литературными данными [3, 10]) количеств оксидов благородных металлов, в частности, диоксида рутения. Кроме того, в отдельных экспериментах исследовали эффективность снижения пассивации основы анода за счет использования титановой подложки, имплантированной платиной.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Катодные электрокаталитические никелевые покрытия, модифицированные молибден- и серосодержащими включениями, осаждали электрохимически на стальные подложки (Ст 3) в гальваностатическом режиме ( $2\text{—}10\text{ А/дм}^2$ ) при температуре  $83 \pm 3^\circ\text{C}$  из электролитов (табл. 1, образец К4), предложенных авторами [11]. Для оценки влияния отдельных модифицирующих компонентов на индивидуальное никелевое покрытие (образец К0) использовали двухкомпонентные растворы (табл. 1, образцы К1, К2, К3). Время осаждения составляло  $30\text{—}60$  мин.

Анодные электрокаталитические покрытия на основе  $\text{Co}_3\text{O}_4$  формировали на титановой подложке широко используемым для оксидных покрытий методом

пиролитического разложения соответствующих солей при условиях, приведенных в табл. 2. При этом варьирование условий получения покрытий позволяло исследовать влияние на индивидуальное оксиднокобальтовое покрытие (табл. 2, образец А1) таких факторов, как атмосфера пироллиза (табл. 2, образцы А2, А3), модифицирование подложки (табл. 2, образец А3), введение незначительных в сравнении с известными промышленными оксидными покрытиями (табл. 2, образец А6) количеств оксидов благородных металлов (табл. 2, образцы А4 и А5).

Таблица 1

**Условия получения катодных электрокаталитических покрытий**

| Обозначение электрода | Компоненты электролита                                                                                                     | Концентрация, моль/дм <sup>3</sup> |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| К0                    | NiSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O                                                                                      | 0,1                                |
| К1                    | Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub><br>Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                          | 0,05<br>0,02                       |
| К2                    | NiSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O<br>Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>                                                  | 0,1<br>0,05                        |
| К3                    | NiSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O<br>Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 0,1<br>0,02                        |
| К4                    | NiSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O<br>Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub><br>Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,1<br>0,05<br>0,02                |

Исследование фазового состава покрытий проводили с помощью рентгенофазового анализа. Полученные рентгенограммы указывают на то, что катодные никелевые покрытия, осажденные из растворов, содержащих Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в качестве включенной серосодержащей фазы содержат смешанный сульфид Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>. Молибденсодержащие фазы в исследованных образцах не были обнаружены. В анодных покрытиях зарегистрировано наличие только фазы Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Таблица 2

**Условия получения анодных электрокаталитических покрытий**

| Обозначение электрода | Химический состав покрытия                                 | Исходные компоненты                                         | Условия осаждения покрытия       |
|-----------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| А1                    | Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                             | Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                           | 30 мин, 350 °С                   |
| А2                    | Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                             | (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Co                       | 20 мин, 350 °С (N <sub>2</sub> ) |
| А3                    | Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> *                           | (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Co                       | 15 мин, 400 °С (N <sub>2</sub> ) |
| А4                    | 99 % Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 1 % RuO <sub>2</sub> | (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Co и RuOHCl <sub>3</sub> | 30 мин, 350 °С, 7 слоев          |
| А5                    | 99 % Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 1 % RuO <sub>2</sub> | (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Co и RuOHCl <sub>3</sub> | 30 мин, 400 °С, 15 слоев         |
| А6                    | 70 % TiO <sub>2</sub> + 30 % RuO <sub>2</sub> **           | TiCl <sub>4</sub> и RuCl <sub>4</sub>                       | 350—600 °С                       |

\* Подложка — титан, имплантированный Pt (10<sup>16</sup> ат/см<sup>2</sup>).

\*\* Промышленный электрод.

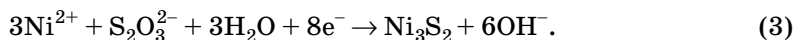
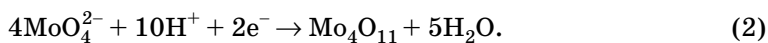
Электрокаталитическую активность полученных катодных покрытий в процессе выделения водорода первоначально изучали в традиционном щелочном растворе (10 % NaOH) методом снятия квазистационарных поляризационных кривых в гальваностатическом режиме (диапазон токов 0—350 мА) при комнатной температуре с использованием потенциостата ПИ — 50 — 1.1 и программатора ПР — 8. В качестве вспомогательного электрода использовали Pt, а в качестве электрода сравнения выступал хлорсеребряный электрод. Исследования электрокаталитической активности и селективности полученных анодных покрытий в процессе синтеза гипохлорита натрия проводили при гальваностатических испытаниях в хлоридном растворе (50 г/дм<sup>3</sup> NaCl), используя в качестве катода лучший никелевый электрокатализатор из исследованных нами. Концентрацию синтезированного гипохлорита натрия в растворе NaCl определяли с помощью обратного йодометрического титрования и использовали для расчета выхода по току NaClO.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для проведения сравнительных поляризационных исследований были выбраны катоды, позволяющие оценить влияние присутствия молибден- и/или серосодержащей фазы на активность никелевого покрытия в реакции выделения водорода. Поляризационные кривые для всех изученных электродов (рис. 1) имеют излом, характерный, например, для никелевых покрытий, содержащих сульфидные включения [12]. Такой переход от участка с повышенной поляризуемостью к участку с пониженной поляризуемостью при смещении электродного потенциала в катодную область может быть связан с повышением адсорбционной способности поверхности электрода по отношению к водороду, а также с влиянием при достижении определенного потенциала сульфидных и других включений на механизм электрохимического выделения водорода.

Электрод К1 (на основе сульфид- и молибденсодержащих фаз) проявляет наиболее низкую активность в процессе выделения водорода (см. рис. 1). Этот электрод содержит покрытие с высокой пористостью и низкой адгезией к стальной основе. Осаждение такого покрытия характеризуется низким выходом по току.

Электрод К4, с никелевым покрытием, включающим одновременно сульфидную и молибденсодержащую фазы, имеет наиболее высокую электрокаталитическую активность (см. рис. 1, кривая 4). Факт включения обеих указанных фаз в никелевое покрытие можно с учетом литературных сведений о составе молибденсодержащих покрытий [11], осажденных из простых электролитов, объяснить, предположив протекание при осаждении электрокаталитических покрытий следующих процессов:



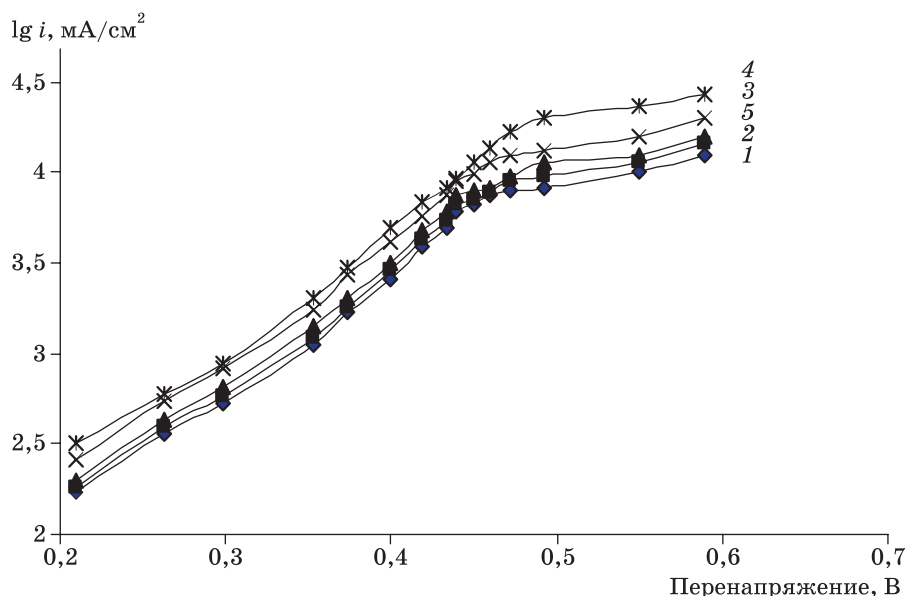


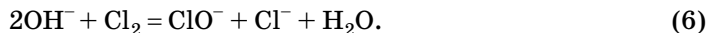
Рис. 1. Катодные квазистационарные поляризационные кривые для различных электродов в 10 % растворе NaOH: 1 — K1; 2 — K2; 3 — K3; 4 — K4; 5 — K0

Стабильность катодных электрокатализаторов была исследована с помощью хроновольтметрических измерений при гальваностатических электролизных испытаниях в 10 % растворе NaOH. Наиболее высокую стабильность продемонстрировал электрод K0, однако в этом случае напряжение на ячейке (2,7 В) было несколько повышенным. Наименьшее напряжение 2,4 В зафиксировано для электрода K4, для которого прирост напряжения за время испытаний не превысил 5 %.

Электрокаталитическую активность синтезированных в данной работе анодов на основе  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (табл. 2) изучали на примере процесса получения гипохлорита натрия в растворе NaCl (50 г/дм<sup>3</sup>). Концентрация хлоридного раствора выбрана таким образом, чтобы, во-первых, снизить потенциал разряда ионов хлора, что позволяет накапливать в растворе гипохлорит-ионы без их дальнейшего окисления, а во-вторых, получить пригодные для практического использования разбавленные растворы гипохлорита натрия (1—5 г/дм<sup>3</sup>). Температура хлоридного электролита составляла 20—25 °С, поскольку при ее повышении снижается выход по току хлора за счет выделения кислорода и образования хлорат-ионов, а также уменьшается растворимость хлора в электролите.

Поляризационные кривые анодных электрокатализаторов имели традиционный для оксидных анодов в нейтральных хлорсодержащих растворах вид. Хроновольтметрические измерения при плотности тока 10 А/дм<sup>2</sup> показали, что минимальное значение напряжения на ячейке порядка 3 В (табл. 3) наблюдали для анодов А5 и А6, т. е. для электродов, которые содержали в активном покрытии диоксид рутения. Известно, что на аноде в хлоридных растворах возможно параллельное протекание ряда окислительных процессов. В наших экспериментах важным являлось образование на аноде целевого продукта, а именно — гипохлорит-

ионов, которое включает не только поверхностную электрохимическую (5), но и объемную химическую (6) стадии.



Наиболее высокий выход по току для гипохлорит-ионов получен на электроде А5, для которого концентрация продукта после пятичасового электролиза составляла около  $3 \text{ г/дм}^3$  (рис. 2). При этом наиболее активные аноды характеризовались высокоэффективной наработкой гипохлорита в первые часы электролиза, а для остальных электродов скорость наработки целевого продукта практически не изменялась во времени. Это может быть связано с изменением химического состояния поверхностных каталитических включений фазы благородного оксида. Для наиболее эффективных (пониженное рабочее напряжение) и наиболее селективных (повышенный выход по току) электродов А4 и А5 величина выхода по току гипохлорита натрия составила 91,6 % и 92,0 % соответственно (см. табл. 3). Известная из литературы убыль выхода по току от времени [9] в наших экспериментах подтвердилась только для электрода А2. Остальные аноды проявили тенденцию к увеличению выхода по току в ходе электролиза, что согласуется с данными исследования оксидных композиционных электродов, содержащих иридий [13]. Такой результат может быть обусловлен образованием в электролите параллельно с гипохлорит-ионами других хлорсодержащих соединений.

В ходе экспериментов аноды проявили различную стойкость. Так, в случае анодов А1, А2, А3 после трехчасовой поляризации электролит приобретал желтую окраску, а ближе к завершению электролиза в темно-желтых растворах наблюдали коричневый осадок. Причиной изменения окраски раствора хлорида натрия, скорее всего, являются побочные электродные реакции взаимодействия электролита с активным покрытием электрода, приводящие к растворению компонентов активного покрытия. При использовании электродов А4, А5 и А6 окраска и прозрачность электролита в ходе электролиза не изменялись. Данный факт указывает на то, что доминирующую роль в модификации как электрохимической активности, так и стойкости анода играет присутствие в оксиднокобальтовом покрытии диоксида рутения.

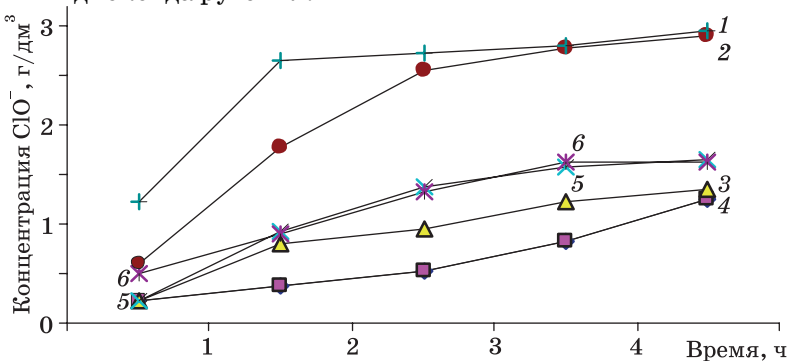


Рис. 2. Хронометрические концентрационные зависимости для гипохлорита натрия при плотности тока  $10 \text{ А/дм}^2$ :  
1 — А5; 2 — А4; 3 — А1; 4 — А3; 5 — А2; 6 — А6

Для оценки энергетических затрат на катодное получение водорода и анодный синтез раствора гипохлорита натрия из хлоридных растворов при совместном использовании полученных нами композиционных электрокатализаторов — катодного покрытия  $\text{Ni} + \text{Ni}_3\text{S}_2 + \text{Mo}_4\text{O}_{11}$  и анодных покрытий на основе  $\text{Co}_3\text{O}_4$  — были проведены гальваностатические испытания при плотности тока порядка  $10 \text{ А/дм}^2$ . Результаты указывают (см. табл. 3), что природа анодного покрытия значительно влияет на рабочее напряжение между анодом и катодом в процессе электролиза. Удельные энергозатраты на получение  $\text{NaClO}$  с использованием электрода  $\text{Co}_3\text{O}_4 + 1\% \text{ RuO}_2$  в 1,8 раза ниже, чем при использовании промышленно выпускаемого электрода ОРТА. При этом энергозатраты на получение водорода, который является единственным катодным продуктом электролиза раствора  $\text{NaCl}$ , для лучших электродов на 15—20 % ниже в сравнении с показателями промышленных водородных электролизеров (около  $4 \text{ Вт} \cdot \text{ч}$  на  $1 \text{ дм}^3$ ), что является положительным результатом с учетом того, что в этих электролизерах используются более концентрированные (примерно в 2,5 раза) и электропроводные растворы  $\text{NaOH}$  при повышенной температуре ( $80^\circ\text{C}$ ).

Таблица 3

**Основные показатели процесса электролиза раствора хлорида натрия ( $50 \text{ г/дм}^3$ ) для различных анодов при плотности тока  $10 \text{ А/дм}^2$  в течение 5 ч**

| Природа анодного покрытия | Концентрация $\text{NaClO}$ , $\text{г/дм}^3$ | Выход по току $\text{NaClO}$ , % | Напряжение на электролизере, В | Удельный расход электроэнергии              |                                     |
|---------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------|
|                           |                                               |                                  |                                | $\text{Вт} \cdot \text{ч/дм}^3 \text{ H}_2$ | $\text{Вт} \cdot \text{ч/кг NaClO}$ |
| A1                        | 2,96                                          | 92,0                             | 3,6                            | 3,42                                        | 1,68                                |
| A2                        | 2,90                                          | 93,4                             | 3,4                            | 3,24                                        | 1,72                                |
| A3                        | 1,35                                          | 47,6                             | 5,8                            | 5,52                                        | 7,14                                |
| A4                        | 1,63                                          | 50,2                             | 5,8                            | 5,52                                        | 7,00                                |
| A6                        | 1,24                                          | 54,9                             | 3,3                            | 3,14                                        | 3,04                                |

## ВЫВОДЫ

1. Изучен процесс выделения водорода из растворов  $\text{NaOH}$  с использованием электроосажденных электрокаталитических никелевых покрытий, включающих сульфидную и молибденсодержащую фазы. Показано, что совместное присутствие примесных фаз в никелевом катодном слое позволяет снизить перенапряжение выделения водорода на 10—30 % по сравнению с чистым никелем.

2. Изучен анодный процесс окисления хлорид-ионов до гипохлорит-ионов с использованием оксидно-кобальтовых электродов и показано, что активность, селективность и стойкость таких анодов можно повысить введением в их состав незначительного количества (несколько мольных процентов) оксида рутения. Увеличение толщины электрокаталитического покрытия от 7 до 15 слоев положительно влияет не только на стойкость анода, но и на его активность.

3. Показано, что при совместном использовании полученных нами композиционных электрокатализаторов — катодного покрытия  $\text{Ni} + \text{Ni}_3\text{S}_2 + \text{Mo}_4\text{O}_{11}$  и анодного покрытия  $\text{Co}_3\text{O}_4 + 1\% \text{ RuO}_2$  — энергетические затраты на катодное получение водорода и анодный синтез раствора гипохлорита натрия из хлорид-

ных растворов могут быть снижены на 20—40 % в сравнении с промышленно используемыми никелем и ОРТА.

Исследования проводились в рамках выполнения задания по республиканской научно-технической программе «Водород» (ГБ 26-158).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кузык Б. Н., Яковенко В. Ю. Россия — стратегия перехода к водородной энергетике. М. : Ин-т эконом. стратегий, 2007. 402 с.
2. Огарев В. А. // Материаловедение. 2008. № 5. С. 47—55.
3. Якименко Л. М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. М. : Химия, 1977. 264 с.
4. Коровин Н. В. Электрохимическая энергетика. М. : Энергоатомиздат, 1991. 264 с.
5. Тамм Ю., Тамм Л., Арольд Я. // Электрохимия. 2004. Т. 40, № 11. С. 1343—1347.
6. Lu G., Evans P., Zangari G. // J. Electrochem. Soc. 2003. Vol. 150, № 5. P. A551—A557.
7. Долгих О. В., Соцкая Н. В., Кравцова Ю. Г., Слепцова О. В. // Вестник ВГУ. 2007, № 1. С. 33—38.
8. Wu Gang, Li Ning, Dai Chang Song // Mater. Chem. and Phys. 2004. Vol. 83, № 2—3. P. 307—314.
9. Якименко Л. М. Электрохимические процессы в химической промышленности: производство водорода, кислорода, хлора и щелочей. М. : Химия, 1981. 280 с.
10. Харди Кеннет. Пат. 2330124 Росс. Федерации, С 25 В 11/06, заявл. 27.02.2006; опубл. 27.07.2008 // Бюл. № 21.
11. Нагирный В. М., Апостолова Р. Д., Баскевич А. С., Шембель Е. М. // Журн. прикл. хим. 2003. Т. 76. Вып. 9. С. 1477—1482.
12. Коровин Н. В., Савельева О. Н., Доганова Т. Л., Удрис Е. Я. // Электрохимия. 1987. Т. 23, № 5. С. 707—709.
13. Великанова И. В. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2007. № 3. С. 38—41.

Поступила в редакцию 29.06.2010.

УДК 546.56:541.621:541.141.7

Т. Н. ВОРОБЬЕВА<sup>1</sup>, А. В. КОБЕЦ<sup>1</sup>,  
О. В. РЕВА<sup>2</sup>, О. Н. ВРУБЛЕВСКАЯ<sup>1</sup>

## ОСАЖДЕНИЕ ИЗ РАСТВОРОВ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЕНОК МЕТАЛЛОВ НА КРЕМНИЙ

<sup>1</sup>НИИ физико-химических проблем

Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь,

<sup>2</sup>ГУО «Командно-инженерный институт МЧС», Минск, Беларусь

Сборка устройств электронной техники, в частности получение и монтаж интегральных схем, — сложный многостадийный процесс, включающий последовательное нанесение на кремниевые пластины пленок металлов, каждая из которых выполняет определенные функции. Требования к таким последовательно