

**КОРРОЗИОННЫЙ СИНТЕЗ СУЛЬФИДОВ НИКЕЛЯ – ПЕРСПЕКТИВНЫХ  
ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ  
ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ****Ущাপовский Дмитрий Юрьевич, к.т.н.****Линючева Ольга Владимировна, д.т.н., профессор****Редько Раиса Макаровна, н.с.****Подвашецкий Глеб Юрьевич, аспирант****Куроченко Тарас Алексеевич, студент****КПИ им. Игоря Сикорского**

Uschapovskiy Dmitry Yurievich, PhD, soltdim@gmail.com

Linyucheva Olga Vladimirovna, Doctor of Technical Sciences

Redko Raisa Makarovna, research assistant

Podvashetskiy Glib Yurievich, postgraduate student

Kurochenko Taras Alekseevich, student

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute

*На основе анализа литературных данных установлено, что сульфиды никеля являются эффективными электрокатализаторами и могут быть использованы в качестве электродных материалов первичных, а также возобновляемых источников тока – топливных элементов. В ходе экспериментальных исследований установлено, что синтезированный, путем коррозионного растворения, никель-сульфидный слой обладает повышенной каталитической активностью по отношению к процессу электровосстановления кислорода.*

**Ключевые слова:** топливный элемент, электродный материал, сульфиды никеля, электровосстановление кислорода.

В связи с ухудшением экологической ситуации, а также неблагоприятными климатическими изменениями, одной из причин, которых является парниковый эффект, вызванный выбросами диоксида углерода, актуальным научно-практическим заданием является разработка альтернативных «зеленых» возобновляемых источников электрической энергии (ВИЭ). В частности, таковыми являются топливные элементы. В общем виде топливный элемент представляет собой электрохимическую систему, состоящую из двух каталитически активных электродов, погруженных в раствор электролита. Между электродами может находиться ионообменная мембрана. На катоде топливного элемента, как правило, протекает реакция электровосстановления кислорода (РЭК). На аноде – окисляется водород или органические вещества такие как, метанол, этанол, муравьиная кислота или ее соли формиаты [1]. Большинство литературных данных свидетельствуют о том, что в качестве электродных материалов используют металлы платиновой группы. С целью получения высококоразвитой поверхности используют, в частности, дисперсный графит, а также наноструктурированные углеродные материалы активированные платиной [2, 3]. Использование металлов платиновой группы, в качестве электродных материалов обусловлено их высокой каталитической активностью, а также наименьшим перенапряжением электродных процессов. Однако металлы платиновой группы являются достаточно дорогим сырьем, поэтому, актуальным является их замена на более дешевые, но не менее эффективные материалы.

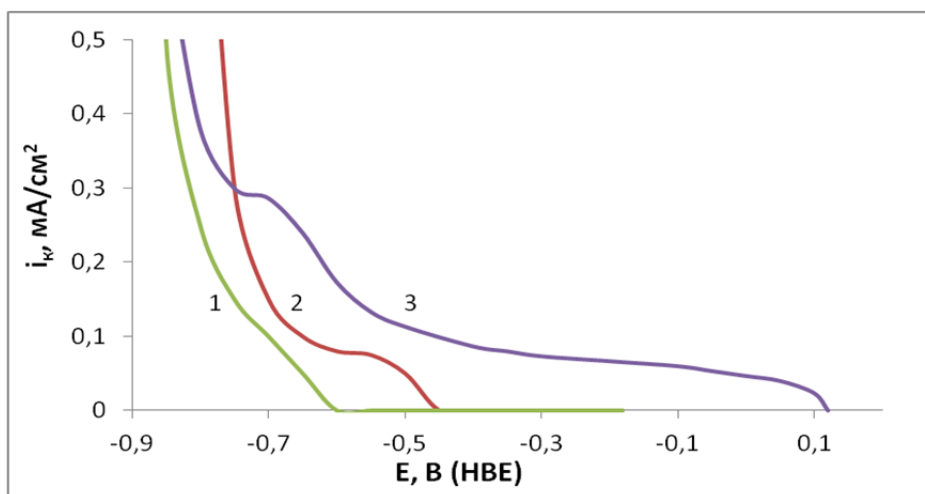
В последнее время, в достаточно большом объеме работ авторы уделяют внимание изучению каталитических свойств и синтезу халькогенидных материалов, в частности сульфидов металлов группы железа [4 – 6]. Показано использование данных материалов в качестве катализаторов электровосстановления кислорода и водорода, анодного выделения кислорода, и их применение для электродных материалов первичных источников тока и топливных элементов [7,8]. Особый интерес представляют сульфиды никеля типа NiS и Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>. Данные материалы обладают достаточно высокой электрической проводимостью соизмеримой с проводимостью чистого никеля [9,10]. Причиной высокой каталитической активности данных соединений особенно по отношению к РЭК, согласно [11], объясняются влиянием серы на десорбцию продукта процесса электровосстановления кислорода – OH- ионов. Энергия связи между никелем и серой является большей,

чем у никеля с кислородом, по этому, процесс десорбции гидроксильных ионов облегчается, что и приводит к ускорению РЭК в нейтральной и щелочной среде.

С целью получения каталитических материалов на основе  $Ni_3S_2$  применяется как правило химический синтез [4]. Однако в работах посвященных изучению коррозионного поведения никеля допированного серой, указывается о формировании на его поверхности слоя из  $Ni_3S_2$  при анодной обработке в разбавленной серной кислоте [12]. В ходе ранее проведенных исследований, авторами данной работы, было установлено формирование слоя из  $Ni_3S_2$  при экспонировании гальванических никелевых осадков с повышенным содержанием серы в парах уксусной кислоты. Целью данной работы является изучение каталитических свойств гальванических никелевых осадков и их продуктов коррозии по отношению к РЭК в щелочной среде.

Гальванические никелевые осадки получали из электролита типа Уотса при  $50\text{ }^\circ\text{C}$  и плотности катодного тока  $2\text{ А/дм}^2$ . С целью допирования осадков серой в электролит вводили соответствующие ПАВ в концентрации  $0,1 \dots 10\text{ г/дм}^3$ . Содержание серы в осадках составляло около  $0,25\text{ мас.}\%$ . Сульфидные слои на поверхности допированных серой никелевых осадков получали путем анодной обработки в растворах и экспонировании в парах уксусной кислоты. Каталитическую активность полученных осадков оценивали на основе катодных потенциодинамических кривых, получаемых в  $0,1\text{ М}$  растворе КОН, скорость сканирования потенциала  $1\text{ мВ/с}$  (рис.1).

Как видно из рис.1 кривая 2, введение в структуру никелевого осадка серы способствует некоторому уменьшению перенапряжения выделения водорода. Кроме того на никеле допированного серой наблюдается две волны. Вторая отвечает процессу выделения водорода. Первая волна с предельным током, согласно диаграмме Пурбе для системы Ni-S [12], может отвечать процессам электровосстановления сульфида или кислорода. На сформированном сульфидном слое (рис. кривая 3) наблюдается три волны. Первая - с предельным током порядка  $60\text{ мкА/см}^2$  в области потенциалов  $-0,15 \dots -0,3\text{ В}$ , отвечает процессу электровосстановления кислорода; вторая – восстановлению сульфидного слоя; третья – выделению водорода.



**Рисунок – Катодные потенциодинамические зависимости в  $0,1\text{ М}$  КОН: 1 – матовый никель; 2 – никель допированный серой  $0,25\text{ мас.}\%$ ; 3 – никель со сформированным слоем из сульфидов**

Таким образом, сформированный коррозионным растворением сульфидный никелевый обладает повышенной каталитической активностью по отношению к РЭК и может быть использован при создании ВИЕ.

#### Список использованных источников

1. Яштулов Н.А., Лебедева М.В., Водородная энергетика возобновляемых источников тока, Российский технологический журнал. –2017. – Т. 5№ 3. –с. 58.
2. Enhancing Pt/C Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction with Protic Ionic Liquids: The Effect of Anion Structure/ K. Huang, T. Song, O. Morales-Collazo, H. Jia, and J. F. Brennecke / Journal of The Electrochemical Society. – 2017. – 164 (13) . – P. F1448-F1459.

3. Enhanced Electrocatalytic Stability of Platinum Nanoparticles Supported on Sulfur-Doped Carbon using *in-situ* Solution Plasma / Li, O.L., Shi, Z., Lee, H. *et al.*/ *Sci Rep.* – 2019. – 9. – P. 12704.
4. Nickel sulfide thin films and nanocrystals synthesized from nickel xanthate precursors C. Buchmaier, M. Glanzer, A. Torvisco, et al./ *J Mater Sci.* – 2017. – 52. – P. 10898–10914.
5. Surface Restructuring of Nickel Sulfide Generates Optimally Coordinated Active Sites for Oxygen Reduction Catalysis / B. Yan, D. Krishnamurthy, C. H. Hendon, S. Deshpande, Y. Surendranath, V. Viswanathan // *Joule* 1. – 2017. – P. 600–612.
6. Investigation on the Catalytic Performance of Reduced-Graphene-Oxide-Interpolated FeS<sub>2</sub> and FeS for Oxygen Reduction Reaction/ H. Fang, T. Huang, J. Mao, et al./ *ChemistrySelect.* – 2018. – 3. – P. 10418 – 10427.
7. A Review of Precious-Metal-Free Bifunctional Oxygen Electrocatalysts: Rational Design and Applications in Zn–Air Batteries / H.-F. Wang, C. Tang, and Q.Zhang/ *Adv. Funct. Mater.* – 2018. – P. 1803329 – 1803329.
8. A Membrane-Free Neutral pH Formate Fuel Cell Enabled by a Selective Nickel Sulfide Oxygen Reduction Catalyst / B.Yan, N. M. Concannon, J. D. Milshtein, F. R. Brushett, and Y. Surendranath // *Angew.Chem. Int. Ed.* – 2017. – 56. – P. 7496.
9. Effect of temperature on the properties of nickel sulfide films performed by spray pyrolysis technique/ A. Gahtar, S. Benramache, C. Zaouche/ *Advances in materials science.* – 2020. – 20, 3(65) . – P. 36 – 51.
10. Electron density distributions calculated for the nickel sulfides millerite, vaesite, and heazlewoodite and nickel metal: a case for the importance of ni ni bond paths for electron transport / G. V. Gibbs, R. T. Downs, C. T. Prewitt et al/ *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – 109. – P. 21788 21795.
11. Surface Restructuring of Nickel Sulfide Generates Optimally Coordinated Active Sites for Oxygen Reduction Catalysis / B. Yan, D. Krishnamurthy, C. H. Hendon, S. Deshpande, Y. Surendranath, V. Viswanathan // *Joule* 1. – 2017. – P. 600–612.
12. Marcus Ph. *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, Third Edition. – CRC Press, Taylor & Francis Group, 2012. – P. 395 – 416.