

УДК: 541.135.5

РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ ТЕХНОЛОГИЙ АКТИВАЦИИ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИЗА ВОДЫ

Ю.И. Крюков, научный сотрудник, В.П. Луковцев, старший научный сотрудник,
Е.М. Петренко, младший научный сотрудник

Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н.Фrumкина РАН
e-mail: lenapetr@mail.ru

Методом вольтамперометрии исследована электрохимическая активность электродов с различными катализаторами реакций выделения водорода и кислорода. Показана целесообразность использования разработанных методов активации электродов для электролиза воды.

Electrochemical activity of electrodes with different catalysts is investigated for the reactions of hydrogen and oxygen evolution. The expediency of use of the developed methods of activation of electrodes for electrolysis of water is shown.

Ключевые слова: электролиз воды, удельная поверхность, электрохимическая активность, плотность тока, катализатор.

Key words: water electrolysis, specific surface, electrochemical activity, current density, catalyst.

Анализ имеющихся литературных данных по электрокатализу процессов электролитического получения водорода и кислорода [1 – 4] позволяет сделать вывод, что наиболее перспективными типами катодных катализаторов являются поверхностные скелетные катализаторы (ПСК) на основе никеля, полученные, в частности, методом плазменного напыления, и композиции серосодержащих соединений металлов группы железа. Интерес к катодным катализаторам на основе серосодержащих соединений переходных металлов возрос в последние годы [2, 3].

Плазменное напыление порошков катализаторов на поверхность электродов обычно осуществляют в нейтральной (азот, аргон) или восстановительной (водород, аммиак) атмосфере. Толщина таких покрытий составляет 50 – 100 мкм. В литературе описаны различные модификации способов образования ПСК, в частности, электроосаждением сплавов Ni–Zn или совместным прессованием порошков Ni и Zn [4]. После термообработки электродов и выщелачивания цинка перенапряжение выделения водорода на таких электродах составляет 80 – 85 мВ при плотности тока 3 кА/м² (25% КОН, 20 °С). Одним из наиболее активных и доступных материалов является никель. Характеристики скелетных катализаторов на его основе, используемых в реакциях выделения кислорода, приведены в [5]. Снижение перенапряжения выделения кислорода на таких катализаторах по сравнению с компактным или электроосажденным никелем составляет 0.06 – 0.07 В в интервале плотностей тока 2 – 10 кА/м².

Результаты выполненных нами исследований кинетики процессов выделения водорода и кислорода на различных электрокатализаторах

приведены в работе [6]. Ранее нами был разработан способ активации сетчатых никелевых электродов, заключающийся в формировании на поверхности электродов (катодов и анодов) слоя ПСК на основе никеля и его сплавов путем алитирования с последующим выщелачиванием [7]. Способ изготовления электрода, используемого в щелочном электролизе воды, методом плазменного напыления на электрод дисперсных композиций из сплавов никеля с алюминием описан в патенте [8]. Показано, что нанесение этим способом указанных композиций, содержащих 2 – 5% масс. интерметаллида NiAl, позволяет получить на поверхности электрода активный слой толщиной до ≈100 мкм с развитой поверхностью и удовлетворительными адгезионно-когезионными характеристиками.

Наряду с указанными методами, нами предложен химический способ активации электродов путем нанесения покрытий на основе серосодержащих соединений металлов группы железа [9].

Целью данной работы является установление влияния процесса активации электродов для электролиза воды, обеспечивающего экономии электроэнергии и увеличение производительности электролизера по водороду и кислороду, методами плазменного напыления и нанесения химических покрытий.

Методика эксперимента

В качестве основы модельных электродов применяли никелевую сетку № 016, а для испытания электродов в составе лабораторных электролизеров – никелевую сетку № 1 (ГОСТ 6613–86). Активацию электродов проводили способами, описанными в патентах [8, 9].

Исследование электрохимической активности катодов выполняли методом вольтам-

перометрии в гальваностатическом режиме. Каждое значение тока измеряли после выдержки в течение 5 мин с точностью $\pm 0.5\%$. Точность измерения потенциала составляла ± 1 мВ. В качестве электролита использовали 30% – ный водный раствор КОН (марка ч.д.а.). Потенциал измеряли относительно электрода сравнения Hg/HgO/OH⁻ и пересчитывали относительно обратимого водородного электрода в вышеуказанном растворе.

Массу активного слоя определяли по раз-

ности массы, а толщину – по разности толщин электрода до и после активации.

Величину удельной поверхности катализаторов определяли по кривым заряжения. Токи обмена находили в расчете на 1 см² истинной поверхности катализатора.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены характеристики водородных электродов из никелевой сетки с нанесенными на нее покрытиями.

Таблица 1. Характеристики водородных электродов из никелевой сетки с покрытиями различного типа

Характеристика	Тип покрытия					
	Ni распыленный	Ni скелетный выщелоченный	Ni ₂ Al ₃	NiAl ₃	NiFeS _x	
удельная поверхность, S, м ² /г	0.4 – 0.5	9 – 10	29 – 31	23–25	13–15*	
ток обмена водородной реакции (А/см ²)	$i_0^I \cdot 10^6$	0.2 – 0.3	0.06 – 0.1	0.2–0.3	0.4–0.5	3.0–3.5
	$i_0^{II} \cdot 10^6$	2 – 3	8 – 18	3 – 5	10–12	25–40
адгезионная прочность активного слоя, α (относит. ед.)	0.99	0.95	0.92	0.92	0.93	

*Величина удельной поверхности измерена по методу БЭТ (низкотемпературная адсорбция аргона);

1) адгезионная прочность определена по методу, описанному в [10];

2) i_0^I и i_0^{II} – токи обмена, определенные из I и II участков зависимости E – lg i (30% КОН, 70 °С), где E – потенциал (отн.О.В.Э.), i – плотность тока.

Обращает внимание факт значительного увеличения тока обмена реакции выделения водорода на катализаторе NiFeS_x (табл. 1). Это, по-видимому, объясняется тем, что при одинаковой интегральной электрохимической активности этого катализатора и Ni–ПСК (с удельной поверхностью 24 – 30 м²/г) активный слой катодов на основе серосодержащих

соединений никеля и железа содержит значительно меньшее (в 4 – 7 раз) количество катализатора.

Как видно из табл. 2, судя по току обмена, наибольшей электрохимической активностью при одинаковой величине истинной поверхности обладают катализаторы Ni–Co (ПСК) и Ni–Co–Fe (ПСК).

Таблица 2. Величины токов обмена (i_0) в расчете на 1см² истинной поверхности и тафелевские наклоны (β) I и II участков тафелевской зависимости для реакции выделения кислорода на электродах с различными катализаторами, нанесенными на никелевую сетку методом плазменного напыления.

Тип катализатора	$i_0 \cdot 10^9, A/cm^2$	β^I, B	β^{II}, B
Ni–ПСК	0.09	0.050	0.120
Ni–Fe (ПСК) 1:1	0.23	0.028	0.120
Ni–Co (ПСК) 1:2	6.3	0.046	0.115
Ni–Co–Fe (ПСК) 3:2:1	3.8	0.040	0.118

Таблица 3. Зависимость адгезионной прочности активного слоя от содержания фазы NiAl в активном слое электродов с Ni–ПСК, изготовленных методом плазменного напыления в инертной (Ar) и восстановительной (NH₃) атмосфере.

% NiAl в активном слое	Адгезионная прочность покрытия в относительных единицах, α	
	аргон	аммиак
0	0.85	0.87
2	0.89	0.95
5	0.95	0.99
10	0.97	0.99
20	0.97	0.99

Что касается адгезионной прочности активного слоя, то с увеличением содержания NiAl в активном слое электродов с Ni-ПСК, она возрастает, причем ее величина больше в случае плазменного напыления катализатора в восстановительной атмосфере (табл. 3).

Усовершенствование нами метода химического осаждения катализаторов на основе серосодержащих соединений переходных металлов для активации катодов водородно-кислородных электролизеров со щелочным электролитом заключается в том, что, в отличие от известных способов активации серосодержащими соединениями металлов, нанесение происходит путем однократного погружения подложки в раствор, содержащий смесь сульфатов никеля и железа с общей концентрацией 70 – 75 г/л (при соотношении никеля и железа 3:1) и гипосульфит натрия в количестве 20 – 50 г/л, процесс ведут при температуре 20 – 30°C в интервале pH 3 – 5 в течение 8 – 21 ч [9].

Рецептура активирующего раствора отличается дешевизной за счет исключения солей кобальта.

На рис. 1 приведены зависимости потенциала (относительно обратимого водородного электрода) от логарифма плотности тока для катодов с активным слоем катализатора (NiFeS_x и Ni-ПСК).

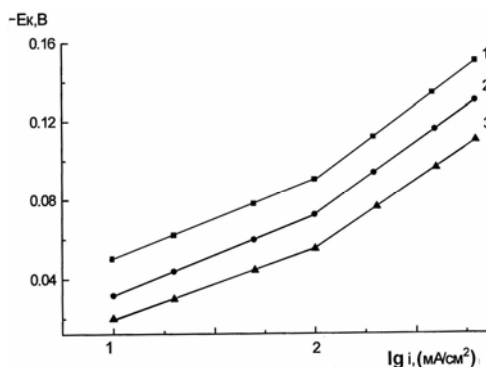


Рис. 1. Электрохимические характеристики катодов с активным слоем катализатора: 1 – NiFeS_x (3 мг/см²); 2 – NiFeS_x (5 мг/см²); 3 – Ni-ПСК (20 мг/см²), (30% KOH; 70°C).

На основе анализа поляризационных кривых выделения водорода, измеренных на электродах с серосодержащими катализаторами, установлено, что электрохимическая активность таких катодов, содержащих активную массу в количестве 3 – 5 мг/см², близка к активности электродов с Ni-ПСК. Поляризационные кривые выделения водорода на электродах с серосодержащим катализатором так же, как с Ni-ПСК, характеризуются в тафелевских координатах двумя линейными участками. Наклон первого участка близок к 40 мВ, а величина наклона второго участка составляет 70 – 90 мВ.

Исследование зависимости плотности тока при фиксированной величине поляризации ($\eta = 100$ мВ) показало (рис. 2), что минимальная толщина активного слоя, при которой достигается максимальное значение тока при данной величине поляризации, составляет 25 – 30 мкм, что в 3 – 4 раза меньше по сравнению с величинами, найденными ранее для Ni-ПСК.

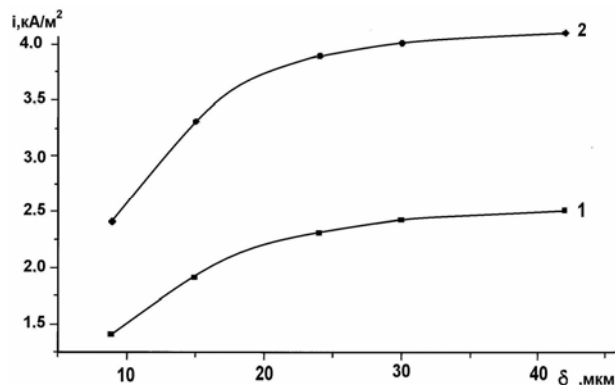


Рис. 2. Зависимость плотности тока на катоде с катализатором NiFeS_x от толщины активного слоя при температуре 70°C в 30% – ном растворе KOH и потенциале $E_k, (В)$: 1) – 0.08; 2) – 0.1.

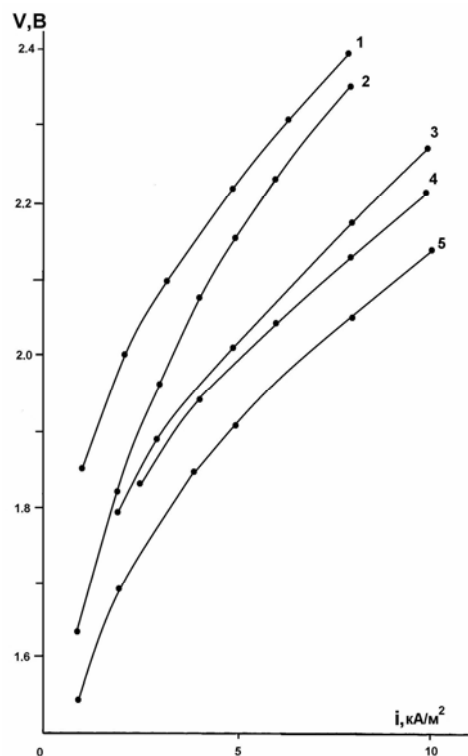


Рис. 3. Вольтамперные характеристики электролизеров с различными типами электродов и асбестовой диафрагмой после ресурсных испытаний (ч): 1 – 1000; 2 – 2585; 3 – 265; 4 – 850; 5 – 434.

На рис. 3 приведены вольтамперные характеристики электролизеров с сетчатыми Ni – электродами (диаметр = 8 см) как не активированными, так и активированными различ-

ными катализаторами. Определение указанных характеристик проведено после 265 – 2585 ч непрерывных испытаний в 30% – ном растворе КОН при 70°C и плотности тока 4 кА/м²: 1 – оба электрода не активированы; 2 – 4 – активирован только катод (2 – плазменное напыление сплава Ni₂Al₃; 3 – предварительно выщелоченный скелетный никель (плазменное напыление); 4 – химическое покрытие NiFeS_x; 5 – катод такой же, как 3, анод – NiCoFe (ПСК) – плазменное напыление.

Как видно из рис. 3, при напряжении 2 В плотность тока на электролизере с акти-

вированными электродами возрастает в 2 – 3 раза по сравнению с электролизером, имеющим неактивированные электроды.

Ресурсные испытания лабораторных образцов электролизеров показали стабильность их электрохимических характеристик. Адгезионная прочность активного слоя электродов после испытаний была также удовлетворительной. Таким образом, разработанные инновационные методы активации электродов для электролиза воды позволяют рекомендовать их для использования в промышленности.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Пат. 1637667 SU, МПК⁵ C25 В 11/06. Катод для хлорного электролиза / Антонио Ницола, Ренато Скиро (ИТ) – №19584А/86; заявлено 21.02.86; опубл. 23.03.91, Бюл. № 11.
2. Патент 2146308 RU, МПК⁷ C25 В. Электроактивированный материал для катодных элементов и способ его изготовления / Роббер Дюран (FR), Жан-Ги Ле Эллоко (FR) – №96118251/28; заявлено 13.02.95; опубл. 10.03.00, Бюл. № 32.
3. Qing H. Preparation of the Composite LaNi_{3,7}Al_{1,3}/Ni–S–Co alloy film and its HER activity in alkaline medium / H. Qing et al / Int. Journal of Hydrogen Energy. – 2009. – Vol. 34. – P. 71 – 76.
4. Коровин, Н. В. Влияние анодного окисления и адатомов на фазовый и химический составы никелевого поверхностного скелетного катализатора / Н. В. Коровин, Е. Я. Удрис, М. Я. Ходос // Электрохимия. – 1993. – Т. 4. – С. 497 – 503.
5. Крюков, Ю. И. Электрохимическая энергетика: проблемы электрокатализа в процессах электролиза воды / Ю. И. Крюков, А. Г. Пшеничников, Е. М. Петренко // Результаты фундаментальных исследований в области энергетики и их практическое значение: докл. Конф. М., РФ, 24 – 26 марта 2008. – М., 2008. – С. 180–185.
6. Крюков, Ю. И. Исследование процессов получения водорода и кислорода из воды посредством электролиза / Ю. И. Крюков, Е. М. Петренко // VI Междунар. совещание по проблемам электроаккумуляции и экологии в машиностроении, энергетике и на транспорте : докл. Междунар. совещ., М., РФ, 10 – 12 декабря 2008. – М., 2008. – С. 77.
7. А. с 591529 СССР, МПК⁵ C26 С 9/02, С 25 В 11/06. Способ активации поверхности катода / Ю. И. Крюков, А. Г. Пшеничников, С. Ф. Чернышов, Л. И. Альтенталлер, В. Н. Журавлева, З. П. Иванова (СССР) – №2413642/22–02; заявлено 25.10.76; опубл. 05.02.78, Бюл. № 5 – 2 с.
8. Пат. 1251582 SU, МПК⁶ C25 В 11/04. Способ изготовления электрода, используемого в щелочном электролизе воды / В. П. Белокопытов, Ю. И. Головкин, Л. И. Корнеев, Ю. И. Крюков, Я. С. Лапин, И. П. Наумов, В. И. Паньков, А. П. Преснов, А. Г. Пшеничников, С. Ф. Чернышов, В. В. Родионов, Н. В. Рогов – № 3779552/26; заявлено 13.08.84; опубл. 10.05.95, Бюл. № 13. – 2 с.
9. Патент 2360041 RU, МПК С 25В 11/04 (2006.1). Способ изготовления электрода для электрохимических процессов / Ю. И. Крюков, А. Г. Пшеничников, Е. М. Петренко – №2008109971/15; заявлено 18.03.08; опубл. 27.06.09, Бюл. № 18 – 3 с.
10. А. с. 913179 СССР, МКИ³ G 01 N 19/04 Способ определения прочности сцепления покрытия с подложкой / Ю. И. Крюков, А. Г. Пшеничников, Л. И. Альтенталлер – №2947972/25–28; заявлено 30.06.80; опубл. 15.03.82, Бюл. № 10 – 2 с.