

**ОПИСАНИЕ  
ИЗОБРЕТЕНИЯ  
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **17747**

(13) **С1**

(46) **2013.12.30**

(51) МПК

**C 25B 11/04** (2006.01)

(54)

**КОМПОЗИЦИОННЫЙ ЭЛЕКТРОД  
ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

(21) Номер заявки: а 20111502

(22) 2011.11.11

(43) 2013.06.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Кубрак Павел Борисович; Дроздович Валерий Брониславович; Жарский Иван Михайлович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(56) RU 2405864 C1, 2010.

EP 2157210 A2, 2010.

EP 2221397 A1, 2010.

JP 2002-173787 A.

RU 2009117607 A, 2010.

RU 2018543 C1, 1994.

RU 2394646 C1, 2010.

CN 100383285 C, 2008.

(57)

Композиционный электрод для электрохимических процессов, содержащий основу из металла подгруппы железа и активное композиционное покрытие, состоящее из гальванически нанесенной никелевой матрицы и модифицирующего компонента, представляющего собой углеродный материал, состоящий из смеси многостенных углеродных нанотрубок диаметром 20-40 нм и длиной до 10 мкм, углеродных волокон диаметром 0,3-2,0 мкм и длиной до 15 мкм и аморфного углерода.

Изобретение относится к способу изготовления электродов для использования в электролизерах в качестве электродов для выделения водорода и кислорода в присутствии растворов гидроксидов щелочных металлов, электродов в кислородно-водородных топливных элементах, в качестве катода для органического электросинтеза, нерастворимого анода для электрохимической очистки сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов, поверхностно-активные вещества и др.

В настоящее время наблюдается постоянный рост потребностей отечественных предприятий энергетики, пищевой, стекольной, химической, полупроводниковой промышленности и металлургии в чистом водороде. Интерес к электролитическому способу разложения воды объясняется простотой и надежностью водных электролизеров, высокой чистотой генерируемых кислорода и водорода, возможностью получения генерируемых газов под высоким давлением непосредственно на выходе электролизера, высоким ресурсом работы электролизера и неисчерпаемостью источника водорода - воды. В ряде стран появились совершенно новые направления использования низкотемпературных электролизеров: снабжение топливных элементов топливом и окислителем, станции заправки автомобилей водородом, аккумулялирование энергии возобновляемых источников, проекты по сглаживанию пиковых нагрузок электростанций и внедрению водорода в энергетику крупных регионов.

Основным недостатком широко используемых щелочных электролизеров является их высокое энергопотребление 5,2-5,9 кВт·ч/м<sup>3</sup> H<sub>2</sub>. Одним из возможных путей снижения стоимости электролитического особо чистого водорода, является разработка и использование в электроли-

**ВУ 17747 С1 2013.12.30**

зерах новых модифицированных электродных материалов-катализаторов с высокоэффективными, технологичными и недорогими каталитическими покрытиями, пористых, объемно-проточных электродов с высокой проницаемостью газов и электролита [1]. В качестве добавок-модификаторов катодов, изменяющих перенапряжение выделения водорода, могут быть использованы металлы и сплавы: Ni-Mo [2, 3]; Ni-Mo-Co [4]; Ni-Pd [5]; Fe [6]; Ni-V [7]; Ni-Fe-C [8], а также катоды с многослойным покрытием, где катализирующее действие оказывает слой Ru-RuO<sub>2</sub> [9], металлический титан с покрытием из окислов родия Ti/RhO<sub>x</sub> [10] и др.

Для развития и активации поверхности электродных материалов при электролитическом получении водорода целесообразно использование композиционных электрохимических покрытий (КЭП). Применение таких КЭП позволяет значительно повысить плотности тока, снизить перенапряжение выделения водорода, массогабаритные характеристики электролизера.

Известен способ изготовления электрода для выделения водорода [11], который заключается в нанесении на никелевую сетку (диаметр 0,7 мм) покрытия путем плазменного напыления. Покрытие толщиной 100-120 мкм состоит из смеси Ni и NiO со степенью окисленности 62-65 %. Кроме того, покрытие содержит до 1-2 % титана и 0,2-2 % циркония. Перенапряжение выделения водорода при плотности тока при 40 А/дм<sup>2</sup> в 40 %-ном растворе NaOH составляет от 0,17 до 0,29 мВ. Недостатками данного электрода являются повышенные энергозатраты при изготовлении электрода, а также относительно высокое перенапряжение выделения водорода.

Разработано [12] износостойкое композиционное электрохимическое покрытие на основе никеля и углеродных наноматериалов. В качестве углеродных наноматериалов используются фуллерены C<sub>60</sub>. Недостатками полученных электродов являются высокая стоимость и дефицитность фуллеренов, относительно высокое перенапряжение выделения водорода.

Из известных способов изготовления электродов наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является способ изготовления электрода для электрохимических процессов [13], заключающийся в нанесении на никелевую подложку активного слоя путем однократного погружения подложки в раствор, содержащий Na<sub>2</sub>S в количестве 10-20 г/л и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в количестве, соответствующем pH = 3-5 при температуре 20-30 °C в течение 8-21 ч. Недостатками электродов, полученных таким способом, являются длительное время процесса получения электрода, повышенная чувствительность способа к увеличению температуры и возможность коррозионного разрушения подложки.

Задачей настоящего изобретения является снижение энергозатрат при низкотемпературном электролитическом получении водорода в щелочных электролитах путем использования электродов, согласно предлагаемому способу, с повышенной электрокаталитической активностью по отношению к электродным реакциям выделения водорода и кислорода.

Сформулированная задача достигается тем, что предлагаемый электрод содержит основу из металла подгруппы железа и активное композиционное покрытие, состоящее из гальванически нанесенной никелевой матрицы и модифицирующего компонента, в качестве которого используется углеродный материал, состоящий из смеси многостенных углеродных нанотрубок диаметром 20-40 нм и длиной до 10 мкм, углеродных волокон диаметром 0,3-2,0 мкм и длиной до 15 мкм и аморфного углерода.

Достижение положительного эффекта обеспечивается снижением напряжения процесса электролитического разложения воды путем применения электрокаталитически активных электродов с развитой поверхностью и низким перенапряжением катодного процесса. Необходимо отметить, что заявляемый электрод может быть получен в типовой гальванической ванне.

Изобретение поясняется фигурой. На ней изображены микрофотографии электрода с КЭП.

Микрофотографии поверхности КЭП Н-УНМ показывают, что частицы УНМ внедряются в никелевое покрытие в виде отдельных и сросшихся агломератов углеродных нанотрубок. Срастание отдельных глобул позволяет закрепить частицы УНМ в поверхностном слое, обеспечить надежный контакт с подложкой и друг с другом. Эти процессы позволяют существенно увеличить удельную поверхность и фактор шероховатости электрода в целом.

Изобретение также поясняется примерами.

# ВУ 17747 С1 2013.12.30

## Пример 1.

Образец фольги из стали марки Ст 3 толщиной 0,7 мм подвергают обезжириванию в растворе 10-15 г/л  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в течение 10 мин при температуре 40-60 °С и травлению в 10 %-ном растворе хлороводородной кислоты в течение 0,5-1,0 мин при температуре 20-25 °С. На подготовленной таким образом стальной основе формируют композиционное покрытие толщиной 15-20 мкм. Для этого стальную пластину помещают в электролит-суспензию состава, г/л: сульфат никеля - 250-320; хлорид никеля - 30-40; борная кислота - 30-40; 1,4-бутиндиол - 0,15-0,18; сахарин - 1,0-2,0; фталимид - 0,08-0,12; углеродные материалы - 1-5. Процесс ведут при температуре 50-55 °С и плотности тока 1-5 А/дм<sup>2</sup>. В качестве анодов используют никель марки Н0. Для предотвращения накопления анодного шлама и внедрения его в КЭП аноды помещают в чехлы из хлориновой ткани.

Изготовленный электрод подвергался испытаниям на величину катодного потенциала.

Условия испытания: раствор 5,6 М КОН при температуре 20-90 °С, плотности тока 1-30 А/дм<sup>2</sup>.

Результаты испытаний электродов, полученных аналогичным примеру 1 способом, но с изменением толщины покрытия, сведены в таблицу.

№	Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	Температура, °С	Толщина покрытия			
			Потенциал катода, В			
			10 мкм	20 мкм	25 мкм	Прототип
1	10	20	-0,88	-0,84	-0,84	-
2	20	20	-1,0	-0,93	-0,93	-
3	30	20	-1,08	-1,05	-1,06	-
4	10	70	-0,82	-0,80	-0,80	-
5	20	70	-0,90	-0,86	-0,86	-
6	30	70	-0,96	-0,88	-0,88	-0,93
7	10	90	-0,78	-0,74	-0,74	-
8	20	90	-0,88	-0,83	-0,83	-
9	30	90	-0,93	-0,86	-0,87	-

На основании данных таблицы можно определить оптимальную толщину активного покрытия, которая составляет 20 мкм.

Таким образом, использование предлагаемого электрода позволяет снизить потенциал электрода по сравнению с известным уже при комнатной температуре. При повышении температуры электролита до 90 °С происходит снижение катодного перенапряжения на 19-25 % по сравнению с прототипом.

## Пример 2.

Изготовленный по примеру 1 электрод подвергался испытаниям на водородсорбционную активность.

Условия испытания: толщина покрытия 20 мкм, раствор 5,6 М КОН при температуре 20 °С, потенциал электрода - 0,78...-1,1 В.

Количество водорода в КЭП при разряде	Потенциал наводороживания, В			
	-0,78	-0,9	-1,0	-1,1
ат./см <sup>2</sup>	$2,2 \cdot 10^{17}$	$1,1 \cdot 10^{18}$	$2,0 \cdot 10^{18}$	$2,6 \cdot 10^{18}$
моль/см <sup>2</sup>	$3,6 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$
мас. %	0,002	0,011	0,021	0,027

Истинная поверхность КЭП Н-УНМ превышает  $1,9 \cdot 10^3$  см<sup>2</sup> на 1 см<sup>2</sup> габаритной поверхности. При потенциале наводороживания -1,1 В водородсорбционная емкость КЭП максимальна. В таких условиях поляризации происходит не только адсорбция атомарного и молекулярного водорода на поверхности электрода, но и насыщение водородом электрокаталитически активного покрытия электрода. Смещение катодного потенциала наводороживания в область отрицательнее -1,1 В практически не влияет на процесс десорбции водорода. При таких потенциалах выделение водорода происходит преимущественно на поверхности электрода.

# BY 17747 C1 2013.12.30

Предлагаемый электрод быть использован на предприятиях Республики Беларусь, в эксплуатации которых находятся низкотемпературные щелочные электролизеры.

Источники информации:

1. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Водородная энергетика: прошлое, настоящее, виды на будущее // Рос. хим. ж. - 2006. - Т. L. - № 6. - С. 5-18.
2. Highfield I.G., Glaude E., Oguro B. Electrocatalytic synergism in Ni/Mo cathodes for hydrogen evolution in acid medium // Electrochim. Acta. - 1999. - Vol. 44. - No. 16. - P. 2805-2814.
3. Chialvo M.R., Generro de Chialvo. Hydrogen evolution reaction on smooth Ni<sub>(1-x)</sub> + Mo<sub>x</sub> alloys (0 ≤ x ≤ 0,25) // J. Electroanal.Chem. - 1988. - V. 448. - No. 1. - P. 87-93.
4. Huang Ling, Yang Fang-Zu. Структура нанокристаллического сплава Ni-Mo-Co и электрокаталитическое выделение водорода на электроде из этого сплава // Chin. J. Applic. Chem. - 2001. - V. 18. - No. 10. - P. 767-771.
5. Giorgadze N., Vedeniapin A., Ioseliani D., Naskidashvili Ts. Study of surface properties of Pd and Ni-Pd catalysts // Bull. Georg. Acad. Sci. - 2000. - V. 162. - No. 2. - P. 275-277.
6. Generro de Chialvo Maria R., Chialvo Abel C. Hydrogen evolution reaction on a smooth iron electrode in alkaline solution at different temperatures. // Phys. Chem. J. - 2001. - V.3. - No. 15. - P. 3180-3184.
7. Abonatallah B.M., Kirk D.W., Graydon J.W. Impedance study of nickel cathode reactivation by vanadium during hydrogen evolution in alkaline water // Electrochem. and Solid-State Lett. - 2002. - V. 5. - No. 3. - P. E9-E12.
8. Shinsaku M., Teruhito S., Hiroki K., Asahi K., Takashi S., Katsuhiko A., Koji H. Electrodeposited Ni-Fe-C cathodes for hydrogen evolution // J. Electrochem. Soc. - 2000. - V. 147. - No. 8. - P. 2003-2009.
9. Miousse D., Lasia A. Hydrogen evolution reaction on RuO<sub>2</sub> electrode in alkaline solution // J. New Mater. Electrochem. Syst. - 1999. - V. 2. - No. 1. - P. 71-78.
10. Campari M., Tovares C., Trasatti S. Thermally prepared Ti/RhOx electrodes. II. H<sub>2</sub> evolution // Chem. Ind. - 2002. - V. 56. - No. 6. - P. 231-237.
11. Патент Российской Федерации 2018543, МПК С 25В 11/00, 1994.
12. Патент Российской Федерации 2280109 С2, МПК<sup>7</sup> С 25D 15/00, 2006.
13. Патент Российской Федерации 2405864 С1, МПК<sup>7</sup> С 25В 11/04, 2010 (прототип).

