

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **18645**

(13) **С1**

(46) **2014.10.30**

(51) МПК

C 25B 11/02 (2006.01)

C 25B 11/08 (2006.01)

C 25B 11/10 (2006.01)

(54) **ЭЛЕКТРОД ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ
ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

(21) Номер заявки: а 20111627

(22) 2011.11.30

(43) 2013.06.30

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Белорусский государственный техно-
логический университет" (ВУ)

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

(73) Патентообладатель: Учреждение обра-
зования "Белорусский государственный
технологический университет"
(ВУ)

(56) US 7232509 B2, 2007.

ВУ 12215 С1, 2009.

MD 3488 F1, 2008.

SU 1377302 A1, 1988.

SU 433921, 1974.

SU 352829, 1972.

SU 1292670 A3, 1987.

(57)

Электрод для электролитического получения водорода и кислорода из щелочных электролитов, содержащий основу из пористого титана с пористостью от 10 до 40 % и электрокаталитически активное покрытие, **отличающийся** тем, что в качестве электрокаталитически активного покрытия содержит электролитический сплав никеля с палладием при содержании палладия до 30 %.

Изобретение относится к способу изготовления электродов для щелочных электролизеров получения водорода и кислорода, кислородно-водородных топливных элементов, электродов для органического электросинтеза и электрохимического обезвреживания стоков, содержащих ПАВ, ионы тяжелых металлов.

В связи с модернизацией наиболее распространенных промышленных щелочных электролизеров повышенное внимание уделяется синтезу наноструктурных комбинированных электрокатализаторов, наносимых на различные основы преимущественно с развитой поверхностью. Прежде всего это касается производства электродно-диафрагменных блоков с "нулевым зазором", в которых основным функциональным элементом являются пористые объемнопроточные токопроводящие основы. Нанесение электрокатализаторов на различные токоведущие основы (графит, сажа, УНМ, пористый титан, никель, стальная сетка), пористые диафрагмы, мембраны сопровождается энергетической неоднородностью поверхности. Известно, что для таких электродов явно выражено явление спилловера, оказывающее существенное влияние на кинетику электродных процессов, емкостные, коррозионные и др. свойства поверхностных слоев. Известно, что наиболее низким пере-
напряжением выделения водорода обладают металлы платиновой группы, что вызывает повышенный интерес при использовании их в качестве электрокатализаторов при производстве электродных пар для электролизеров получения кислорода и водорода.

ВУ 18645 С1 2014.10.30

Известен способ получения катализатора для анода и катода топливных элементов, имеющих низкое содержание платины [1], заключающийся в термохимическом нанесении платины на токопроводящую основу, состоящую из пористых углеродных материалов. Недостатками такого способа являются сложность и многостадийность процесса получения катализатора, применение дорогостоящих дефицитных металлоорганических реагентов, высокие энергозатраты при термообработке, а также невозможность применения этих электродов в щелочных электролизерах ввиду хрупкости основы.

Предложен способ приготовления нанесенных палладиевых катализаторов [2], включающий нанесение палладия из водного раствора предшественников на носитель с последующей сушкой и термообработкой. В качестве предшественников для нанесения используют растворы нитритных катионных или анионных комплексов палладия: $[Pd(NO_2)(H_2O)_3]An_x$; An - анионы кислот, не содержащих Cl или $[Pd(NO_2)_n(H_2O)_m](kat)_y$, $n = 3-4$; $m = 0-1$; $x = 1-2$; $y = 1-2$; kat - протон или катионы щелочных металлов. Недостатком полученного таким способом электрода является высокий расход палладия при приготовлении катализатора.

Известен способ [3] изготовления каталитически активного слоя газодиффузионного электрода, включающий получение платинового катализатора на углеродном носителе, приготовление суспензии катализатора, нанесение суспензии на подложку газодиффузионного электрода и последующую сушку. Платиновый катализатор на углеродном носителе получают путем обработки графита азотной кислотой с получением нитрата графита. Далее полученный нитрат графита обрабатывают гексахлорплатиновой кислотой, полученное при этом соединение внедрения платины в графит подвергают восстановлению в токе водорода при температуре 150-300 °С с получением пенографита с нанокластерами платины. Недостатком такого электрода является низкая механическая устойчивость основы, возможность загрязнения электролита частицами графита.

Известен [4] электродный материал - активированный уголь с нанесенным сплавом Ni-Co, полученным методом электроосаждения. Недостатками электрода являются высокое перенапряжение выделения водорода, низкая механическая прочность углеродной основы.

Разработан электрод [5], содержащий электрохимически осажденный каталитический сплав Pd-Pt. Процесс проводили при контролируемом потенциале в солянокислом растворе комплексных солей платины и палладия. Технологический процесс осаждения сплава вели в две стадии при потенциале катода, равном + 0,35 В для первой и + 0,05 В для второй стадии. На первой стадии при потенциале образовывался сплав Pd-Pt с содержанием палладия 76,31 %, на второй стадии - сплав Pd-Pt с содержанием 19,10 % палладия. Недостатком такого сплава является его высокая стоимость.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является катод для получения водорода [6], состоящий из токопроводящей подложки (нержавеющая сталь, титан, никель) с пористостью 10 % и более, на которой сформирован каталитический слой из серебра и металла платиновой группы при мольном соотношении 360:1. Перенапряжение выделения водорода при 90 °С и 10-100 А/дм² на 10-50 мВ больше перенапряжения выделения водорода на гладкой платине в таких же условиях. Недостатками полученного таким способом электрода являются сложность синтеза, высокий расход благородных металлов при приготовлении катализатора, чувствительность электрода к примесям серы.

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

Сформулированная задача достигается тем, что предлагаемый электрод, содержащий основу из пористого титана с пористостью от 10 до 40 % и электрокаталитически актив-

BY 18645 C1 2014.10.30

ное покрытие, отличается тем, что в качестве электрокаталитически активного покрытия содержит электролитический сплав никеля с палладием при содержании палладия до 30 %.

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. Электролит для осаждения сплава Ni-Pd может быть приготовлен из продуктов переработки радиоэлектронного лома.

Изобретение поясняется фигурой.

На фигуре изображены микрофотографии пористого титанового электрода с электролитическим покрытием сплавом Ni-Pd.

Осаждение гальванических покрытий на такие основы приводит к образованию поликристаллических осадков преимущественно путем возникновения трехмерных зародышей. При осаждении Ni-Pd покрытия на пористые основы процесс зародышеобразования распространяется полностью на зерно, повторяя его структуру, и далее происходит эпитаксиальный рост осадков в виде коралловидных наростов, что отчетливо прослеживается на микрофотографиях. При увеличении $\times 5000$ на микрофотографии видны изолированные кристаллы, их фрагменты, ориентированные преимущественно к основе, внешний вид которых соответствует сфероидам.

Изобретение также поясняется примерами.

Пример 1.

Образец пористого титана марки ВТ1-0 пористостью 15 %, толщиной 0,8 мм подвергают обезжириванию в растворе 10-15 г/л Na_2CO_3 в течение 10 мин при температуре 40-60 °С и травлению в растворе, содержащем 400 г/л азотной кислоты и 140 г/л хлороводородной кислоты, в течение 2 мин при температуре 20-25 °С. На подготовленной таким образом пористой титановой основе формируют электролитическое покрытие толщиной 3-5 мкм. Для этого титановую пластину помещают в растворы состава, г/л: PdCl_2 - 2-12, NiCl_2 - 30-40, NH_4Cl - 80-90, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - 90-100. Процесс ведут при температуре 25-35 °С и плотности тока 1,5-3 А/дм². В качестве анодов используют графит марки МПГ.

Изготовленный электрод подвергался испытаниям на величину катодного потенциала.

Условия испытания: раствор 1 М КОН при температуре 20-80 °С, плотность тока 10 А/дм².

№	Плотность тока, А/дм ²	Температура, °С	Потенциал катода, В		
			Заявляемый электрод	Платинированная Pt [7]	Прототип
1	10	20	-1,18	-	
2	15	20	-1,30	-	
3	10	40	-0,98	-	
4	15	40	-1,16	-	
5	10	60	-0,90	-	
6	15	60	-1,07	-	
7	10	80	-0,85	-0,84	-0,93
8	15	80	-0,98	-	

Таким образом, предлагаемый электрод по электрокаталитической активности приближается к платинированному платиновому электроду. При этом расход драгоценных металлов при изготовлении электрода значительно ниже.

BY 18645 C1 2014.10.30

Пример 2.

Изготовленный по примеру 1 электрод подвергался испытаниям на водородосорбционную активность.

Условия испытания: раствор 1 М КОН при температуре 20-50 °С, потенциал электрода -0,78...-1,1 В.

t, °С	E, В	Количество электричества при сорбции-десорбции водорода, Кл/см ²		Масса водорода в покрытии, г/см ²		Отдача по емкости электрода, μ, %	Фактор шероховатости $f = S_{\text{ист}}/S_{\text{габарит}}$
		сорбция	десорбция	сорбция	десорбция		
20	-0,7	0,324	0,050	$3,36 \cdot 10^{-6}$	$0,52 \cdot 10^{-6}$	15,4	-
	-0,8	0,558	0,252	$5,78 \cdot 10^{-6}$	$2,61 \cdot 10^{-6}$	45,2	1200
	-0,9	1,740	0,450	$1,80 \cdot 10^{-5}$	$4,66 \cdot 10^{-6}$	25,9	-
50	-0,7	0,426	0,100	$4,41 \cdot 10^{-6}$	$1,04 \cdot 10^{-6}$	23,5	-
	-0,8	0,750	0,350	$7,77 \cdot 10^{-6}$	$3,63 \cdot 10^{-6}$	46,7	1666,7
	-0,9	3,730	0,520	$3,87 \cdot 10^{-5}$	$5,39 \cdot 10^{-6}$	13,9	-

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

Источники информации:

1. Заявка РФ 2007105007, МПК Н 01М 4/92, 2008.
2. Патент РФ 2227827, МПК⁶ С 25В, 2004.
3. Патент РФ 2 332 752 С1, МПК Н 01М 4/96, 2008.
4. Yao Suwei et al. Fuhe sailiao хuebao (Приготовление и способность выделять Н₂ композитных электродных материалов из активированного угля и Ni-Co сплава) // Acta mater. compos. sin. - 2006. - Vol. 23. - No. 3. - P. 77-81.
5. Чернышева О.В. и др. Новые электрохимические процессы в технологии палладия // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). - 2006. - Т. L. - № 1. - С. 13-18.
6. Патент США 7232509, МПК С 25В 11/08; С 25В 11/06, 2007.
7. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. - М.: Химия, 1977. - 264 с.

