УДК 544.6.018

П. Б. Кубрак[1], канд. хим. наук;
В. Б. Дроздович[2], директор НПУП «ИМТ»
([1]БГТУ, г. Минск; [2]НПУП «Инновационные материалы и технологии», г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВАЦИИ НИКЕЛЕВЫХ ОБЪЕМНО-ПРОТОЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

Широко используемый в мировой практике технологический процесс электролиза водного раствора щелочи отличается простотой, непрерывностью, возможностью полной автоматизации, отсутствием движущихся частей в электролизере. Основной вклад (70–90%) в стоимость водорода, полученного электрохимическим способом вносят затраты на электроэнергию . На получение 1 м^3 H_2 при нормальных условиях при теоретическом равновесном напряжении разложения воды 1,23 В расход электроэнергии составляет 2,95 кВт·ч. Реальный расход электроэнергии в современных электролизерах составляет от 4,5 до 5,5 кВт·ч на 1 м^3 H_2. Уменьшить затраты электроэнергии на получение водорода электролитическим способом до 3,7–4,1 кВт·ч на 1 м^3 H_2 можно за счет снижения перенапряжения электрохимических реакций на электродах, уменьшения омических потерь в электролите и диафрагме. Одним из основных путей снижения стоимости электролитического особо чистого водорода, является разработка и использование в электролизерах новых модифицированных электродных материалов – катализаторов с высокоэффективными, технологичными и недорогими каталитическими покрытиями, а также пористых, объемно-проточных электродов с высокой проницаемостью газов и электролита [1]. Широкое применение пористых электродов в химических источниках тока, топливных элементах, современных электролизерах обусловлено высокой удельной поверхностью, дефектностью структуры, возможностью обеспечения интенсивного протока электролита.

В данной работе исследованы способы повышения электрокаталитических свойств никелевых пористых электродов по отношению к реакции катодного их электрокаталитической активности методами химической активации в минеральных кислотах, электрохимической активации в щелочном электролите, химической модификации палладием.

Исследования проводились с использованием спеченного металлокерамического пористого никеля (пористость 40%) и никелевой сетки, показавшими наиболее высокую электрокаталитическую ак-

тивность [3], а также для сравнения исследовали никелевую фольгу. Пористый никель получен термическим спеканием фракций порошка никеля размером до 10 мкм в инертной атмосфере. Особенностью исходного порошка никеля является правильная форма частиц, близкая к сферической, что позволяет получать образцы пористого никеля с развитой поверхностью, а также осуществлять проток электролита сквозь объем электрода. Никелевая сетка представляла собой тканый материал из никелевой проволоки диаметром 50 мкм с размером ячейки 200×200 мкм, на который нанесен ультрадисперсный никелевый порошок методом спекания.

Исследование электрокаталитической активности, водородосорбционных свойств электродных материалов проводили в гальвано-, потенциостатическом, потенциодинамическом режимах с использованием измерительного комплекса, включающего трехэлектродную ячейку с плоскопараллельным расположением электродов, потенциостат IPC-Pro с цифровой регистрацией зависимостей $I=f(E, \tau)$, где I – сила тока, А, E –потенциал, электрода, В, τ – время. Исследование водородосорбционных свойств композиционных электродов с развитой поверхностью проводили при помощи потенциодинамического метода с задержкой потенциала. На исследуемый электрод подавался катодный поляризующий сигнал со скоростями развертки 0,05; 0,1 и 0,2 В/с до достижения определенного потенциала задержки, при котором происходила потенциостатическая поляризация электродов в течение 10-50 с. После этого на исследуемый образец подавали анодную потенциодинамическую развертку, скорость которой составляла 0,05; 0,1 и 0,2 В/с. При проведении исследований не допускалось электрохимического окисления поверхности электродов, т.е. анодная развертка потенциалов происходила в докислородной области. По величине количества электричества, полученного интегрированием анодного хода потенциодинамических кривых в области потенциалов -0,8…+0,2 В, определяли количество десорбированного водорода n_H.

Электрохимическую активацию электродов проводили с использованием раствора гидроксида калия, в то время как химическая активация осуществлялась двумя способами. С одной стороны, были использованы растворы кислот (HCl, HNO_3 и H_2SO_4), а с другой стороны, раствор хлорида палладия.

Электрохимическая активация электродов заключалась в анодной потенциостатической обработке при потенциалах 0,15 и 0,25 В в течение 30 мин непосредственно в промышленном электролите (5,6М КОН). Для проведения химической палладиевой

активации пористого никеля, никелевой сетки, никелевой фольги использовались растворы хлорида палладия с HCl, время обработки составляло 10 мин, температура 20ºС.

Ранее было установлено [3], что среди объемно-пористых электродов из пористого никеля электроды с пористостью 40% обладают наименьшим катодным перенапряжением выделения водорода вплоть до плотностей тока 1 А/см^2 при температуре 20°С и превосходят по электрокаталитической активности никелевый пенометалл до плотностей тока 0,3 А/см^2. Поэтому исследования процесса активации проводили с электродами указанной пористости.

Результаты сравнительной оценки методов активации никелевых электродов представлены в таблице.

Таблица - Сравнение различных режимов активации никелевых электродов

Режим активации	Параметр	Электрод		
		никель фольга	пористый никель	никелевая сетка
Без активации	$\eta_к$, В ± 0,005	-0,480	-0,340	-0,384
	$\eta_а$, В ± 0,005	0,466	0,476	0,506
	Сорбция водорода, моль/см^2	-	$1,83\cdot10^{-6}$	-
Электрохимическая активация в 5,6М КОН (E_{ak}=0,15-0,25 В)	$\eta_к$, В ± 0,005	-0,478	-0,306	-0,386
	$\eta_а$, В ± 0,005	0,462	0,470	0,495
	Сорбция водорода, моль/см^2	-	-	-
Химическая активация в кислотах	$\eta_к$, В ± 0,005	-0,473	-0,254	-0,38
	$\eta_а$, В ± 0,005	0,455	0,436	0,396
	Сорбция водорода, моль/см^2	-	$2,82\cdot10^{-6}$	-
Химическая модификация палладием	$\eta_к$, В ± 0,005	-0,354	-0,234	-0,264
	$\eta_а$, В ± 0,005	0,456	0,396	0,416
	Сорбция водорода, моль/см^2	$9,06\cdot10^{-7}$	$7,33\cdot10^{-6}$	$8,15\cdot10^{-6}$
Примечание: результаты представлены для плотности тока 0,1 А/см^2, температуры 20ºС, электролита 5,6 М КОН				

Анодная активация в щелочном электролите пористого никеля при потенциалах 0,15–0,25 В в течение 30 мин снижает перенапряжение выделения водорода на 0,03–0,05 В в интервале плотностей тока 0,05–0,3 А/см^2 при температуре 20°С. Химическая активация в 10% HCl при 60ºС в течение 3 мин пористого никеля с пористостью 40% и никелевой сетки снижает перенапряжение выделения водорода на 0,1–0,15 В и увеличивает количество сорбированного водорода в 1,8–2

раза в интервале плотностей тока 0,05–0,3 А/см^2 при температуре 20°С.

Химическая активация микроколичествами палладия никелевых электродов показала, что оптимальным раствором химического палладирования является солянокислый раствор, содержащий 4 г/дм^3 хлористого палладия и 1 г/дм^3 хлороводородной кислоты. После химического палладирования водородосорбционная емкость никелевых электродов по сравнению с неактивированными увеличивается более чем в 5 раз, а значения перенапряжения выделения водорода и кислорода уменьшаются на 0,05–0,1 В при плотности тока 0,05–0,15 А/см^2. После палладиевой активации никелевых электродов в течение 10 мин для лучшего закрепления и равномерного распределения частиц палладия по поверхности электрода рекомендуется последующая термообработка электродов при температуре 500°С в течение 30 мин. Палладиевая активация никелевых объемно-пористых электродов примерно в 2 раза снижает энергию активации (с 30 до 15 кДж/моль) катодного процесса выделения водорода, что указывает на смену лимитирующей стадии процесса. При увеличении температуры щелочного электролита от 20 до 80ºС наблюдается снижение анодной и катодной поляризации на 0,2 В при плотности тока 0,1 А/см^2 для никелевой сетки и пористого никеля пористостью 40%.

Исследованные электродные материалы в сочетании с процессами активации и модификации могут быть использованы в щелочных электролизерах для производства водорода со сниженными затратами электроэнергии.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Wang, Z. Wang, X. Gong, Z. Guo. The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production – A review, Renew // Sustain. Energy Rev., 2014. №29. P. 573–588.

2. P.W. Brennecke, H.H. Ewe. Hydrogen evolution of highly porous Raney nickel cathodes in alkaline electrolyte // Energy Convers. Manag., 1991. № 31. P. 585–594.

3. Электрокаталитические и водородосорбционные свойства никелевых пористых электродов / П. Б. Кубрак, В. Б. Дроздович, И. М. Жарский, С. А. Жданок // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2010. − № 3. – С. 5−9.