

## ВОДОРОДНАЯ ЭНЕРГЕТИКА

УДК 541.135 : 546.212

*Н. П. МАТВЕЙКО, Л. А. ДЕРЕВЯНКО, И. М. ЖАРСКИЙ, Г. И. НОВИКОВ*

### ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ВОДЯНОГО ПАРА С ОБРАЗОВАНИЕМ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА

В связи с тем что использование природных энергоресурсов сопряжено со значительным загрязнением окружающей среды, а также при постоянном уменьшении природных запасов ископаемого топлива, в последние годы в литературе все шире обсуждается проблема будущей энергетики [1—4]. Для комплексного решения этой проблемы выдвигается ряд мероприятий. Особого внимания заслуживает предложение об использовании водорода в качестве энергоносителя для различных бытовых, транспортных и технологических процессов.

Перспективными способами получения водорода являются прямой электролиз воды, а также термохимические и термоэлектрохимические циклы [5—16]. Электролитическое разложение воды с образованием водорода и кислорода выгодно отличается от других способов получения водорода простотой технологической схемы, доступностью и дешевой сырьем (воды), высокой надежностью в эксплуатации, несложностью обслуживания установок. Основным недостатком этого способа является его большая энергоемкость, поэтому снижение энергетических затрат при электролизе воды является очень важным фактором уменьшения стоимости получаемого водорода. Теоретические основы процесса электролиза воды достаточно подробно изложены в работах [17—19].

Для проведения процесса электролиза воды с конечной силой тока, помимо термодинамически обратимых электродных потенциалов и перенапряжения, необходимо преодолеть потери напряжения из-за омических сопротивлений по пути тока через ячейку и дополнительных явлений концентрационной поляризации, возникающей вследствие изменения концентрации электролита в ходе электролиза.

Напряжение на ячейке в процессе электролиза воды можно представить суммой,  $V$ :

$$E = \varphi_a - \varphi_k + \eta_k + \eta_a + \varphi_d + \varphi_{к.п} + IR_a + IR_d + IR_m, \quad (1)$$

где  $\varphi_k$  и  $\varphi_a$  — термодинамически обратимые значения потенциала катода и анода;  $\eta_k$  и  $\eta_a$  — перенапряжения выделения водорода и кислорода;  $\varphi_d$  и  $\varphi_{к.п}$  — диффузионная и концентрационная поляризации;  $I$  — сила тока;  $R_a$ ,  $R_d$ ,  $R_m$  — сопротивления электролита, диафрагмы, металлических проводников и контактов в ячейке, Ом [19].

Теоретическое напряжение разложения воды  $E_0$  определяется разностью термодинамически обратимых потенциалов анода и катода:  $E_0 = \varphi_a - \varphi_k$  и составляет при температуре 25 °С 1,23В [19]. Темпера-

турный коэффициент теоретического напряжения разложения воды  $dE_0/dt = -0,0008$  В/град.

Перенапряжения выделения водорода на катоде и кислорода на аноде — значительные составляющие общего энергетического баланса напряжения электролитической ячейки. Их значения зависят от многих факторов (материал электрода, состояние его поверхности, температура и т. п.) [19].

С повышением температуры перенапряжение выделения водорода и кислорода снижается примерно в одинаковой степени на различных металлах. Температурный коэффициент перенапряжения для многих металлов находится в интервале 2—4 мВ/град [20, 21].

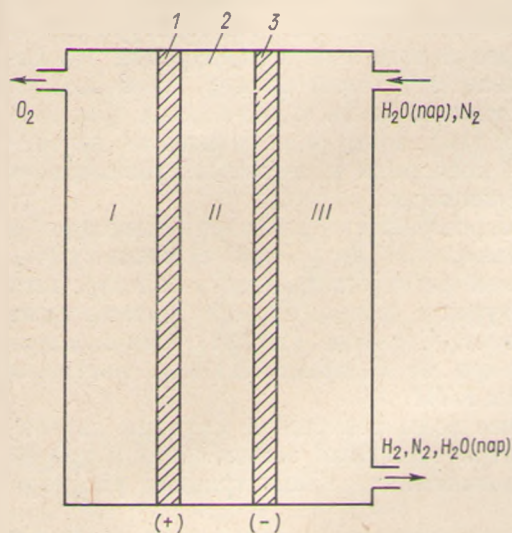


Рис. 1. Схема электролитического разложения водяного пара: I — анод; 2 — матрица; 3 — катод; I —  $2\text{OH}^- - 2e \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$ ; II —  $2\text{OH}^-$ ; III —  $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

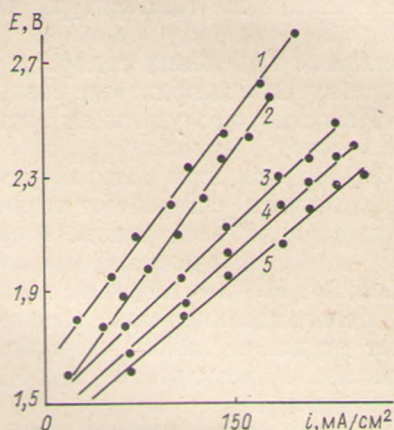


Рис. 2. Поляризационные  $i, E$ -кривые электролиза водяного пара при различных температурах (1 — 90 °С; 2 — 120; 3, 4, 5 — 105 °С) и концентрациях электролита (1, 2, 5 — 25%; 3 — 18; 4 — 37%). Кагод и анод — Ni на графите марки ПГ-50

Таким образом, повышение температуры электролиза воды уменьшает как теоретическое напряжение разложения воды, так и перенапряжение выделения водорода и кислорода, что приводит к снижению, согласно (1), напряжения на электрохимической ячейке. Поэтому исследование физико-химических основ электролиза водяного пара представляет определенный практический и теоретический интерес.

Электролиз водяного пара проводился в ячейке из тефлона, схематически представленной на рис. 1.

Водяной пар получался в стеклянной колбе и подавался в систему в смеси с азотом, чтобы уменьшить его парциальное давление и тем самым избежать конденсации в подводящих трубках и ячейке. Температура электролиза (90—120 °С) поддерживалась с помощью термостата с силиконовым маслом. Электролитом служила матрица из листового асбеста или асбестовой ткани толщиной 1,5 мм, пропитанная раствором щелочи (KOH). Она зажималась между электродами специальной шайбой таким образом, чтобы электрическое сопротивление в системе было по возможности наименьшим.

Анод изготавливался из пластины графита марки ПГ-50 толщиной 2 мм, на которую электролитически наносился никель. Состав электролита и условия осаждения описаны в работе [22].

В качестве материала катода были исследованы графит марки ПГ-50 и углеродные волокна типа ТГН и ПАН-90 К-2 с электрохимически нанесенным на их поверхность никелем.

На рис. 2 представлены  $i$ ,  $E$ -кривые электролиза водяного пара на электродах из графита ПГ-50 с никелем при разных температурах и различной концентрации электролита. Из рис. 2 видно, что при одной и той же плотности тока напряжение на ячейке наименьшее, когда электролиз проводится при температуре 105 °С. Увеличение и уменьшение температуры приводят к возрастанию напряжения на ячейке. Это может быть связано в первом случае с тем, что при температуре 120 °С раствор КОН испаряется [19], в результате чего концентрация его повышается и тем самым увеличивается сопротивление электролита. Уменьшение же температуры электролиза до 90 °С, во-первых, увеличивает сопротивление раствора КОН [19], во-вторых, повышает перенапряжение выделения водорода и кислорода и, в-третьих, увеличивает теоретическое напряжение разложения воды.

Известно, что удельная электропроводность раствора электролита изменяется в зависимости от концентрации по кривой с максимумом. Концентрация, при которой удельная электропроводность электролита максимальна, зависит от температуры: с ее повышением оптимальная концентрация электролиза возрастает. Согласно [23, 24], максимальную удельную электропроводность при 20 °С имеют 30%-ные растворы КОН, при 80 °С — 35%-ные растворы КОН.

Использование при электролизе воды асбестовой матрицы затрудняет движение ионов, что приводит к снижению эквивалентной проводимости. В результате этого оптимальная концентрация раствора уменьшается.

Данные, представленные на рис. 2, свидетельствуют о том, что электролиз водяного пара при температуре 105 °С протекает при наименьшем напряжении на ячейке, когда асбестовая матрица пропитана 25%-ным раствором КОН. Увеличение и уменьшение концентрации электролита приводят к увеличению потерь напряжения на преодоление омического сопротивления матрицы, что выражается в возрастании напряжения на ячейке при сравнимых плотностях тока.

В связи с этим дальнейшие исследования электролиза водяного пара проводились нами при температуре 105 °С с использованием асбестовой матрицы, пропитанной 25%-ным раствором КОН.

На рис. 3 представлены кривые, полученные при электролизе водяного пара в ячейке матричного типа с катодом из никеля на графите и различных углеродных тканях. Из рисунка видно, что при одной и той же плотности тока наименьшее напряжение на ячейке наблюдается в том случае, когда катодом служит никель, высаженный на ворсистую ткань типа ПАН-90 К-2, а матрица представляет собой асбестовую ткань, пропитанную 25%-ным раствором КОН. Так, при плотности тока 250 мА/см<sup>2</sup> видимой поверхности напряжение на ячейке составляло 2,0 В. Если же матрицу из асбестовой ткани заменить на таковую из листового асбеста марки «Хризотил», то результаты несколько ухудшаются (рис. 3, кривая 3) и при той же плотности тока напряжение на ячейке достигает 2,1 В.

Использование в качестве катода никеля, высаженного на углеродную ткань типа ТГН или КУТ, которая отличается от ткани ПАК-90 К-2 незначительно большей удельной истинной поверхностью и отсутст-

вием ворса, также приводит к увеличению напряжения на ячейке (рис. 3, кривая 4).

Такие различия можно объяснить изменением электрического контакта между матрицей и катодом. Ворс на поверхности катода способствует улучшению контакта, снижает омические потери напряжения в ячейке, а также увеличивает долю истинной поверхности катода, участвующую в процессе разложения водяного пара.

Некоторое ухудшение результатов при замене матрицы из асбестовой ткани на матрицу из листового асбеста марки «Хризотил» может

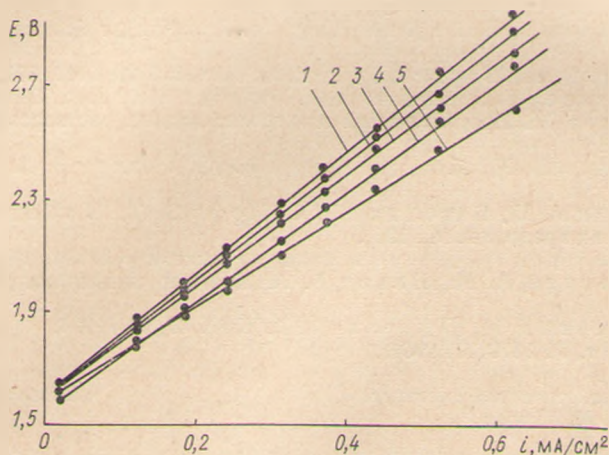


Рис. 3. Поляризационные  $i, E$ -кривые электролиза водяного пара при температуре  $105^\circ\text{C}$  и концентрации электролита 25% (анод — Ni на графите марки ПГ-50): 1 — катод — Ni на графите марки ПГ-50, матрица — асбестовая ткань; 2, 3 — катод — Ni на углеродистой ткани типа ПАН-90 К-2, матрицы — асбест марок «Крокидолит», «Хризотил» соответственно; 4, 5 — катод — Ni на углеродной ткани типов ТГН и ПАН-90 К-2 соответственно, матрица — асбестовая ткань

быть связано также с уменьшением пор, что приводит к сужению сечения электролита, участвующего в прохождении тока, и как следствие к увеличению сопротивления. К этому же приводит набухание асбестовых волокон при воздействии щелочного электролита, если вместо асбеста марки «Хризотил» использовать менее щелочестойкий асбест марки «Крокидолит» (рис. 3). При этом возможна как забивка пор матрицы осадками, так и увеличение ее толщины.

Результаты, полученные в данной работе, могут быть использованы при проектировании электролизеров матричного типа для промышленного получения водорода.

### Summary

Investigation is made of steam decomposition in the matrix-type electrolyzer with the cathode made of nickel coated onto different carbon materials.

### Литература

1. Gensen F. C., Schubert F. U. Hydrogen Energy, part A. N. Y.—London, 1975, p. 425.
2. Godin P. World electrotechnical congress Moscow Section 5B, paper report 35. June 21—25, 1977.
3. Andreas G. Umschau Wiss. und Techn., № 9, 669, 1976.
4. Winsche W. E., Hoffman K. C., Santlano F. I. Science, 180, № 4093, 1325, 1973.

5. Esteive B., Lecoanet A., Roucato J. 1 st World Hydrogen Energy Conference, 1—3 March, 1976. Florida Conference proceeding, v. 1, 1976.
6. Debeni G. Energia nucleare, 22, 3, 141, 1975.
7. Soliman M. A., Carty R. H., Couger W. L., Funk I. E. Canad. J. of Chem. Eng., 53, 164, 1975.
8. Заявка ФРГ, № 2421538, 1975.
9. Заявка ФРГ, № 2409762, 1975.
10. Пат. США, № 487323, 1975.
11. Nitrogen, № 97, 35, 1975.
12. Заявка ФРГ, № 2334647, 1975.
13. Дзюхехати Мори, Коацу Гасу. Gas. Eng., 12, № 10, 453, 1975.
14. Konorka Alex I., Gregory Derek. Report 10 th Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf., Newark, Del., 1184. N. Y., 1975.
15. Sato Shoichi, Nakajima Hayato. J. of Nuclear Science and Technology, 12, 659, 1975.
16. Wentorf R. H., Hanneman R. E. Science, 185, № 4148, 311, 1974.
17. Пфлейдерер Г. Электролиз воды. Перевод с немецкого. Химтеорет., 1935.
18. Биллитер Ж. Промышленный электролиз водных растворов. Перевод с немецкого. М., 1959.
19. Якименко Л. М., Модылевская И. Д., Ткачек З. А. Электролиз воды. М., 1970.
20. Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н. Кинетика электродных процессов. М., 1952.
21. Фрумкин А. И. Труды 4-го совещания по электрохимии. М., 1959.
22. Ямпольский А. М., Ильин В. А. Краткий справочник гальванотехника. Л., 1972.
23. Максимова И. Н., Юшкевич Ф. В. ЖФХ, 37, 903, 1963.
24. Франц. пат., № 1379177, 1964.

Белорусский технологический институт  
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
04.11.77