

П. Б. Кубрак<sup>1</sup>, канд. хим. наук;

В. Б. Дроздович<sup>2</sup>, директор НПУП «ИМТ»

(<sup>1</sup>БГТУ, г. Минск; <sup>2</sup>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<sup>3</sup> Н<sub>2</sub> 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<sup>3</sup> Н<sub>2</sub>. Уменьшить затраты электроэнергии на получение водорода электролитическим способом до 3,7–4,1 кВт·ч на 1 м<sup>3</sup> Н<sub>2</sub> 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 металллокерамического 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,  $A$ ,  $E$  – потенциал, электрода,  $B$ ,  $\tau$  – 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 20°C.

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<sup>2</sup> при температуре 20°C и превосходят по электрокаталитической активности никелевый пенометалл до плотностей тока 0,3 А/см<sup>2</sup>. 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   | $\eta_k, \text{В} \pm 0,005$           | -0,480               | -0,340               | -0,384               |
|   | $\eta_a, \text{В} \pm 0,005$           | 0,466                | 0,476                | 0,506                |
|   | Сорбция водорода, моль/см <sup>2</sup> | -                    | $1,83 \cdot 10^{-6}$ | -                    |
| Электрохимическая активация в 5,6М КОН ( $E_{ак}=0,15-0,25 \text{ В}$ ) | $\eta_k, \text{В} \pm 0,005$           | -0,478               | -0,306               | -0,386               |
|   | $\eta_a, \text{В} \pm 0,005$           | 0,462                | 0,470                | 0,495                |
|   | Сорбция водорода, моль/см <sup>2</sup> | -                    | -                    | -                    |
| Химическая активация в кислотах   | $\eta_k, \text{В} \pm 0,005$           | -0,473               | -0,254               | -0,38                |
|   | $\eta_a, \text{В} \pm 0,005$           | 0,455                | 0,436                | 0,396                |
|   | Сорбция водорода, моль/см <sup>2</sup> | -                    | $2,82 \cdot 10^{-6}$ | -                    |
| Химическая модификация палладием  | $\eta_k, \text{В} \pm 0,005$           | -0,354               | -0,234               | -0,264               |
|   | $\eta_a, \text{В} \pm 0,005$           | 0,456                | 0,396                | 0,416                |
|   | Сорбция водорода, моль/см <sup>2</sup> | $9,06 \cdot 10^{-7}$ | $7,33 \cdot 10^{-6}$ | $8,15 \cdot 10^{-6}$ |

Примечание: результаты представлены для плотности тока 0,1 А/см<sup>2</sup>, температуры 20°C, 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<sup>2</sup> при температуре 20°C. Химическая активация в 10% HCl при 60°C 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  $0,05\text{--}0,3\text{ А/см}^2$  при температуре  $20^\circ\text{С}$ .

Химическая активация микроколичествами палладия никелевых электродов показала, что оптимальным раствором химического палладирования является солянокислый раствор, содержащий  $4\text{ г/дм}^3$  хлористого палладия и  $1\text{ г/дм}^3$  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  $0,05\text{--}0,1\text{ В}$  при плотности тока  $0,05\text{--}0,15\text{ А/см}^2$ . 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  $500^\circ\text{С}$  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  $80^\circ\text{С}$  наблюдается снижение анодной и катодной поляризации на  $0,2\text{ В}$  при плотности тока  $0,1\text{ А/см}^2$  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. Электродокаталитические 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.