

Государственное научное учреждение  
«ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

УДК 546.36:546.155:541.127.3

**КУБРАК**  
**Павел Борисович**

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ  
ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
КОМПОЗИЦИОННЫХ И ОБЪЕМНО-ПОРИСТЫХ  
НИКЕЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

по специальности 02.00.04 – физическая химия

Минск, 2013

Работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет»

Научный руководитель—

**Жарский Иван Михайлович**

кандидат химических наук, профессор, ректор учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет», заведующий кафедрой химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники

Официальные оппоненты:

**Воробьева Татьяна Николаевна**

доктор химических наук, профессор, профессор кафедры неорганической химии Белорусского государственного университета

**Рудаков Дмитрий Александрович**

кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории элементоорганических соединений государственного научного учреждения «Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси»

Оппонирующая организация —

**Учреждение образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»**

Защита состоится «19» февраля 2013 г. в 14.00 на заседании совета по защите диссертации Д 01.20.01 при государственном научном учреждении «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси».

Адрес: 220072, г. Минск, ул. Сурганова, 9;

E-mail: [secretar@igic.bas-net.by](mailto:secretar@igic.bas-net.by);

Тел. (017) 332-16-40, факс (017)284-27-03

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке государственного научного учреждения «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси».

Автореферат разослан — 17 января 2013 г.

Ученый секретарь

совета по защите диссертаций,  
кандидат химических наук



Г.В. Бондарева

## ВВЕДЕНИЕ

Электролиз воды является одним из наиболее перспективных методов получения водорода, хотя в настоящее время доля этого способа в мировом производстве не превышает 5% ввиду существенных затрат электроэнергии. Основным преимуществом получения водорода электролитическим способом, по сравнению с другими методами, является высокая чистота получаемого водорода (до 99,8 мас.%) и наличие ценного побочного продукта – газообразного кислорода.

Основной вклад (70–90%) в стоимость водорода, полученного электрохимическим способом вносят затраты на электроэнергию. На получение 1 м<sup>3</sup> H<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> H<sub>2</sub>. Уменьшить затраты электроэнергии на получение водорода электролитическим способом до 3,7–4,1 кВт·ч на 1 м<sup>3</sup> H<sub>2</sub> можно за счет снижения перенапряжения электрохимических реакций на электродах, уменьшения омических потерь в электролите и диафрагме. Разработка дешевых композиционных катодных и анодных материалов с модификацией активного слоя и придания ему электрокаталитических свойств в реакции выделения водорода и кислорода, создание объемно-пористых электродов с высокой проницаемостью газов и электролита является весьма актуальной задачей для низкотемпературного электролиза воды. Однако в литературе имеется мало данных по влиянию условий получения композиционных электродов, в том числе с активными композиционными покрытиями, включающими порошки никеля, молибдена, палладия и углеродных наноструктурных материалов (УНМ), на их электрокаталитическую активность в реакциях выделения водорода и кислорода. Недостаточно изучены электрокаталитические свойства УНМ и возможность их использования в активном слое композиционных электродов с целью увеличения истинной поверхности, электрокаталитической активности электродов в щелочных электролизерах.

В связи с этим получение и комплексное изучение свойств композиционных электродов с активными покрытиями, а также объемно-пористых активированных электродных материалов для низкотемпературного электрохимического разложения воды является актуальной задачей.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами и темами. Работа выполнялась в Белорусском государственном технологическом университете

на кафедре химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники в рамках следующих государственных программ:

- Государственной программы ориентированных фундаментальных исследований «Водород», задание Водород 07 «Разработка научных основ производства электролитического водорода с эффективной деполяризацией анода» (2004–2005 гг., № гос.рег. 20041968).

- Государственной программы прикладных научных исследований «Водород», задание Водород 05 «Разработка научных основ модернизации процесса электролитического получения водорода при стационарных и нестационарных токовых режимах и разработка базовой конструкции высокопроизводительного модульного высокотемпературного электролизера» (2006 г., № гос.рег. 20063985); задание Водород 17 «Разработка электрохимической технологии обратимого аккумулирования водорода активированными, модифицированными нанокуглеродными материалами с развитой поверхностью в кислых и щелочных средах» (2006–2010 гг. № гос.рег. 20063984).

**Цели и задачи исследования.** Цель диссертационной работы – разработка композиционных и объемно-пористых электродных материалов с пониженным перенапряжением процесса выделения водорода.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи научного и прикладного характера:

- 1) определить оптимальные условия получения электрокаталитически активного покрытия композиционных электродов для процесса получения водорода и кислорода;

- 2) изучить электрохимические свойства и состояние поверхности композиционных электродов в процессе электролиза воды в щелочных растворах в зависимости от состава их активного покрытия;

- 3) разработать способы активации объемно-пористых никелевых и титановых электродов и изучить их электрохимическую активность в процессе низкотемпературного электролитического получения водорода;

- 4) определить кинетические закономерности процесса выделения водорода на композиционных и объемно-пористых электродах в присутствии вводимых в щелочной электролит добавок и изучить влияние добавок на снижение затрат электроэнергии при электрохимическом получении водорода.

**Объектом исследования** являются композиционные электроды на стальной подложке с активным покрытием на основе: серосодержащего никеля и сплава никель-палладий, композиционных электрохимических покрытий (КЭП) – никель–порошок никеля Н Ni·120/10, никель–порошок молибдена Н Мо·50/10, никель–углеродные наноматериалы Н-УНМ; а также объемно-пористые (ОП) электроды – пористый никель (пористость 15–45%), пористый

титан (пористость 15–30%), никелевая сетка, стальная сетка (сталь марки Х18Н10Т), никелевый пенометалл.

**Предмет исследования** – химический состав активных покрытий композиционных электродов и щелочных электролитов для получения водорода, химическая и электрохимическая активация объемно-пористых никелевых электродов, электрохимические свойства полученных электродов в реакциях выделения водорода и кислорода при низкотемпературном щелочном электролизе воды.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Закономерности формирования гладких и композиционных никелевых покрытий, основанные на зависимости их электрокаталитической активности в реакции катодного выделения водорода от состава электролита и плотности тока осаждения, позволяющие оптимизировать условия получения электродов для щелочного электролиза воды со сниженными затратами электроэнергии.

2. Обоснование методов химической и электрохимической активации объемно-пористых электродных материалов на основе пористого никеля и титана с целью снижения перенапряжения реакций выделения водорода и кислорода в процессе щелочного электролиза воды.

3. Кинетические закономерности выделения водорода на активированных объемно-пористых и композиционных электродах с активными покрытиями (содержащими никель, палладий, порошки никеля, молибдена, углеродные наноматериалы), заключающиеся в выявлении лимитирующих стадий, позволяющие выявить наиболее электрокаталитически активные электродные материалы для получения водорода.

4. Обоснование состава щелочного электролита с добавками, способствующими снижению напряжения в электродных системах с объемно-пористыми и композиционными электродами с целью снижения затрат электроэнергии на получение водорода.

**Личный вклад соискателя.** Диссертационная работа представляет собой самостоятельный труд соискателя. Непосредственно автором выполнена вся экспериментальная часть работы. Планирование эксперимента, выбор и разработка методик исследований, изложение материала в опубликованных работах проводились совместно с научным руководителем профессором И. М. Жарским. Соавторами публикаций соискателя являются сотрудники кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники БГТУ. Участие соавторов совместных публикаций заключалось в научных консультациях и обсуждении полученных результатов работы.

**Апробация результатов диссертации.** Результаты работы были представлены на 69-й научно-технической конференции (Минск, 2005 г.), Международной конференции «Физико-химические основы новейших технологий XXI ве-

ка» (Москва, 2005 г.), восьмом и девятом международных Фрумкинских симпозиумах (Москва, 2005 г., 2010 г.), 70-й научно-технической конференции (Минск, 2006 г.), III, IV и V Российских конференциях «Физические проблемы водородной энергетики (С.-Петербург, 2006 г., 2007 г., 2009 г.), пятой Международной конференции «Водородная экономика и водородная обработка материалов» (Донецк, 2007 г.), Международном Симпозиуме по водородной энергетике (Москва, 2007 г.), II Международной конференции «Наноразмерные системы строение-свойства-технологии» НАНСИС-2007 (Киев, 2007 г.), 1-ой Международной научной конференции «Наноструктурные материалы-2008: Беларусь-Россия-Украина» НАНО-2008 (Минск, 2008 г.), Международной научно-технической конференции «Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов» (Минск, 2009 г.).

**Опубликованность результатов диссертации.** Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 4 статьях в научных рецензируемых журналах (объемом 2,4 авторских листа), 7 статьях в материалах международных научно-технических конференций (2,1 авторских листа), 7 тезисах докладов конференций, одном патенте Республики Беларусь, двух заявках на изобретение. Общий объем опубликованных материалов составляет 4,8 авторских листа.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, шести глав, заключения, библиографического списка. Полный объем диссертации составляет 174 стр., в том числе 76 рисунков (37 стр.), 32 таблицы (25 стр.), 3 приложения (3 стр.), библиографический список составляет 238 наименований (из них 21 публикация соискателя) на 23 стр.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

В **первой главе** приведена обобщенная информация, касающаяся современного состояния водородной энергетики, методов производства водорода, способов снижения затрат электроэнергии процесса низкотемпературного электролиза воды в щелочных электролитах. На основании аналитического обзора литературы обоснованы направления исследований и сделан вывод о целесообразности разработки высокоэффективных электродных материалов с развитой поверхностью и электрокаталитически активными покрытиями, применение которых позволит снизить перенапряжения катодного и анодного процессов низкотемпературного электролиза воды.

Во **второй главе** приведены методики электролитического осаждения активных покрытий на основе никеля на различные подложки композиционных

электродов (СтЗ, пористый титан, пористый никель, никелевая фольга, стальная сетка); химической и электрохимической активации объемно-пористых никелевых электродов; проведения электрохимических исследований, сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом, рентгенофазового анализа. Приведены методы расчетов электрокинетических параметров, эффективной энергии активации процессов выделения водорода и кислорода, водородосорбционной емкости, фактора неоднородности поверхности, коррозионной стойкости электродных материалов.

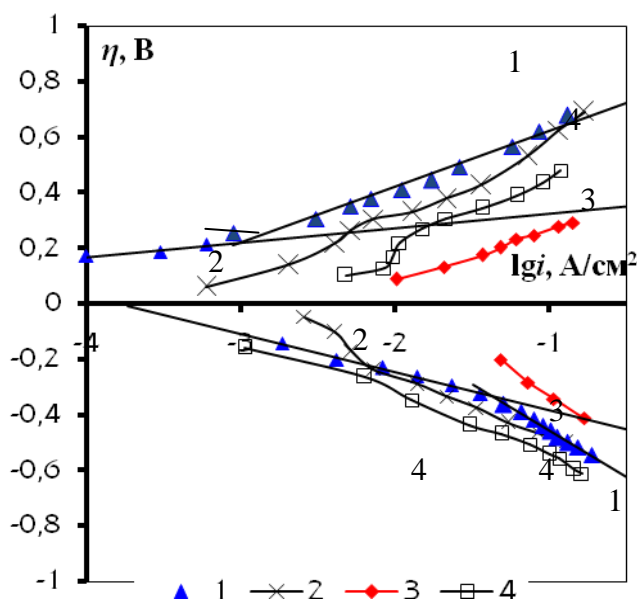
В третьей главе рассмотрено влияние условий получения никелевых покрытий композиционных электродов на их электрокаталитические свойства в реакциях выделения водорода и кислорода в щелочных растворах.

Установлено, что введение роданида аммония в электролит никелирования приводит к увеличению электрокаталитической активности никелевых покрытий в реакции выделения водорода (снижение перенапряжения выделения водорода по сравнению с гладкими никелевыми электродами на 0,1–0,18 В при плотности тока  $i = 0,1–0,15 \text{ А/см}^2$ ) вследствие наличия сульфидов никеля в покрытии, катализирующих процесс выделения водорода. Введение сахарина в роданидный электролит способствует получению равномерных серосодержащих никелевых покрытий. При увеличении содержания сахарина в электролите от 0 до 0,70–0,80 г/дм<sup>3</sup> происходит возрастание электрокаталитической активности никелевых покрытий в процессе выделения водорода в результате повышения содержания в них серы от 1,3 до 5,5 мас.%. Перенапряжение выделения водорода в 5,6 М растворе КОН на таких покрытиях ниже на  $0,21 \pm 0,01 \text{ В}$  ( $i = 0,1–0,15 \text{ А/см}^2$ ) по сравнению с гладким никелем. Водородосорбционная емкость покрытий изменяется от 0,05 до 0,13 мас.% в зависимости от плотности тока осаждения покрытий и имеет максимальное значение при 0,6–0,8 А/дм<sup>2</sup>. Перенапряжение выделения кислорода на таких электродах на 0,2–0,23 В ( $i = 0,1–0,15 \text{ А/см}^2$ ) ниже по сравнению с гладким никелем. Увеличение концентрации сахарина более 0,9 г/дм<sup>3</sup> приводит к получению напряженных никелевых покрытий с низкой электрокаталитической активностью вследствие включения в их состав исходных молекул сахарина и продуктов его распада.

По результатам полного трехфакторного эксперимента установлено, что максимальной электрокаталитической активностью в реакции выделения водорода обладают никелевые покрытиями толщиной 11,5–12,5 мкм, полученные при плотности тока 0,6–1,0 А/дм<sup>2</sup> из роданидного электролита, содержащего 0,70–0,80 г/дм<sup>3</sup> сахарина.

Для никелевых покрытий, полученных из роданидного электролита, изломы на тафелевских зависимостях отсутствуют как в водородной, так и в кислородной областях (рисунок 1), что свидетельствует о неизменности механизмов выделения водорода и кислорода в широкой области плотностей тока.

В реакции выделения кислорода высокой электрокаталитической активностью (перенапряжение на 0,20–0,23 В ниже по сравнению с гладким никелем при  $i = 0,1–0,15 \text{ A/cm}^2$ ) обладают электроды с серосодержащими никелевыми покрытиями толщиной 10–15 мкм на стальной подложке, осажденные из сульфатно-хлоридного электролита Уоттса с добавками 1,4-бутиндиола, сахарина и фталимида. Токи обмена на полученных покрытиях составляют  $(2,1–7,9) \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$  для реакции выделения водорода и  $1,5 \cdot 10^{-4}–7,5 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$  для реакции выделения кислорода, что на два порядка выше, чем для аналогичных процессов, протекающих на гладком никеле [2].



Температура – 20°C, толщина покрытия – 20 мкм  
 1 – электролит Уоттса с добавками 1,4-бутиндиола, сахарина, фталимида; 2 – сульфатно-хлоридный с добавкой тиомочевины; 3 – роданидный; 4 – электролит Уоттса с добавками RADO

**Рисунок 1 – Катодные и анодные гальваностатические поляризационные кривые для гальванического никеля, осажденного из различных электролитов, в 5,6 М КОН**

родности поверхности электродов с КЭП Н Ni-120/10, составляет 15,2 при адсорбции и 26,4 при десорбции водорода, что свидетельствует о высокоразвитой и дефектной поверхности [4].

В результате термического сульфидирования КЭП Н Мо·50/10 при 500°C с порошком серы перенапряжение выделения водорода в 5,6 М растворе КОН снижается на 0,1 В ( $i = 0,1 \text{ A/cm}^2$ ), вследствие увеличения количества электрокаталитически активных сульфидов (до 30 мас.% по сере) на поверхности покрытий. Сульфидирование КЭП Н Ni-120/10 не приводит к существенному снижению пе-

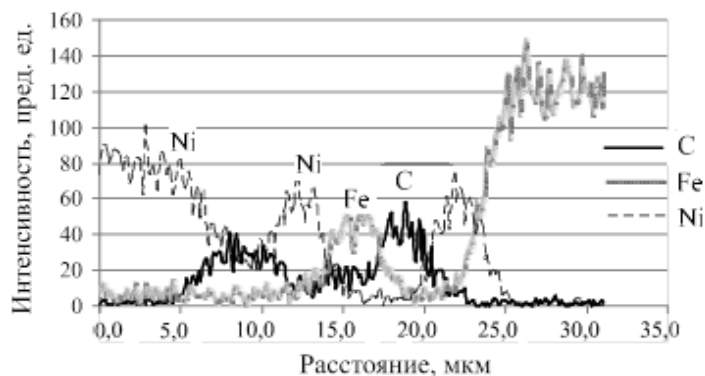
В результате потенциодинамического исследования композиционных электродов в 5,6 М КОН установлено, что наличие в составе электродных материалов сульфида никеля приводит к увеличению адсорбционной способности поверхности электрода по отношению к водороду и катализирует процесс его выделения.

Установлено, что снижение перенапряжения выделения водорода на композиционных электролитических покрытиях (КЭП) по сравнению с гладкими никелевыми электродами в щелочных растворах изменяется в ряду Н·УНМ (0,25–0,35 В) > Н Ni-120/10 (0,2–0,25 В) > Н Мо·50/10 (0,12–0,15 В) при  $i = 0,1–0,15 \text{ A/cm}^2$ , что связано с уменьшением истинной поверхности покрытий. Фактор неоднородности поверхности электродов с КЭП Н Ni-120/10, составляет 15,2 при адсорбции и 26,4 при десорбции водорода, что свидетельствует о высокоразвитой и дефектной поверхности [4].



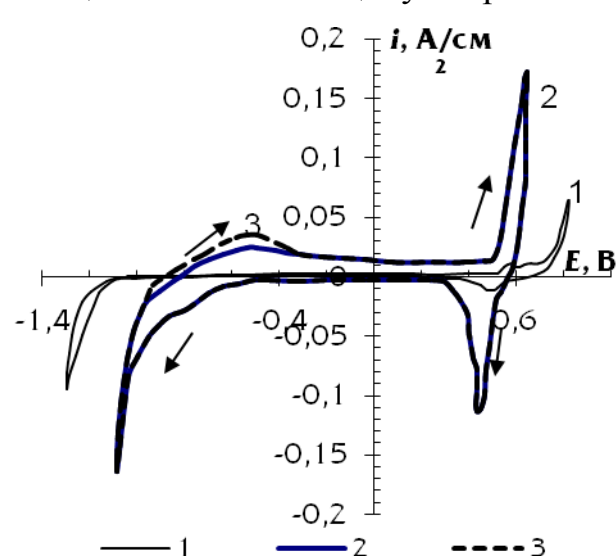
ренапряжения водорода и кислорода, что связано с уменьшением истинной поверхности покрытий в результате оплавления.

Методом сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом установлено, что в поверхностном слое КЭПН Ni-120/10 кроме никеля, серы, кислорода содержится углерод, включение которого, наиболее вероятно, связано с деструкцией блескообразующих органических добавок.



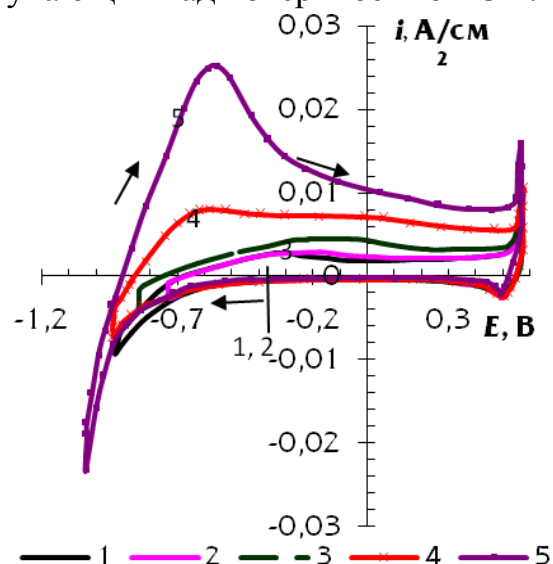
**Рисунок 2 - Распределение характеристического рентгеновского излучения Ni, Fe и С по толщине КЭП, содержащих УНМ, осажденных на стальную подложку**

Включения углерода имеют выраженный неоднородный характер распределения по толщине (рисунок 2). УНМ в покрытии присутствуют как в виде отдельных агломератов, так и в виде обширных структурных образований, распространяющихся на всю толщину покрытий и выступающих над поверхностью КЭП.



Скорость развертки потенциала – 0,05 В/с,  
1 – серосодержащий никель; 2 – КЭП Н·УНМ 1-й цикл поляризации; 3 – КЭП Н·УНМ 8-ой цикл поляризации

**Рисунок 3 - ЦВА  $i, E$ -кривые для КЭП Н·УНМ и гальванического никеля в 5,6 М растворе КОН**



Скорость развертки потенциала – 0,05 В/с  
1 – без задержки потенциала;  
с задержкой потенциала: 2 – (-0,7 В);  
3 – (-0,8 В); 4 – (-0,9 В); 5 – (-1,0 В)

**Рисунок 4 - ЦВА  $i, E$ -кривые с задержкой потенциала для электрода с КЭП Н·УНМ в 5,6 М растворе КОН**

На КЭП Н·УНМ выделение кислорода начинается при 0,4 В и в широкой области плотностей тока протекает с перенапряжением на 0,35–0,38 В ниже по сравнению с гальваническим серосодержащим никелевым покрытием, которое в области потенциалов –0,6...+0,3 В практически инертно (рисунок 3).

Значения коэффициентов  $a$  в уравнении Тафеля для процессов выделения кислорода и водорода на композиционных электродах с КЭП Н·УНМ в 5,6 М КОН при 20°C составляют 0,75 и В 0,64 соответственно, что значительно ниже по сравнению с серосодержащими никелевыми покрытиями (1,53 и 0,98 В). Катодный ток на КЭП Н·УНМ начинает протекать при потенциале –0,4 В (рисунок 3). Из анализа циклических вольтамперометрических  $i, E$ -кривых с задержкой потенциала вблизи термодинамического потенциала выделения водорода (рисунок 4), следует, что при смещении потенциала задержки в отрицательную область водородосорбционная емкость КЭП увеличивается (таблица 1), что указывает на адсорбцию атомарного и молекулярного водорода не только на поверхности электрода, но и в объеме КЭП [4].

Таблица 1 - Зарядно-разрядные характеристики КЭП Н·УНМ в потенциодинамическом режиме с задержкой потенциала

Скорость развертки потенциала, В/с	Потенциал задержки, В	$Q_z$ , Кл	$Q_p$ , Кл	$Q_p/Q_z$	Электрокаталитически активная поверхность КЭП, см <sup>2</sup>	Количество водорода в КЭП при разряде, моль/см <sup>2</sup>
0,05	-0,7	0,015	-	-	-	-
	-0,8	0,061	0,035	0,57	167	$3,6 \cdot 10^{-7}$
	-0,9	0,294	0,176	0,6	-	$1,8 \cdot 10^{-6}$
	-1,0	1,152	0,32	0,28	-	$3,3 \cdot 10^{-6}$
0,1	-0,8	0,072	0,042	0,58	200	$4,3 \cdot 10^{-7}$
	-0,9	0,315	0,214	0,68	-	$2,2 \cdot 10^{-6}$
0,2	-0,8	0,072	0,036	0,5	171	$3,8 \cdot 10^{-7}$
	-0,9	0,328	0,194	0,6	-	$2,0 \cdot 10^{-6}$

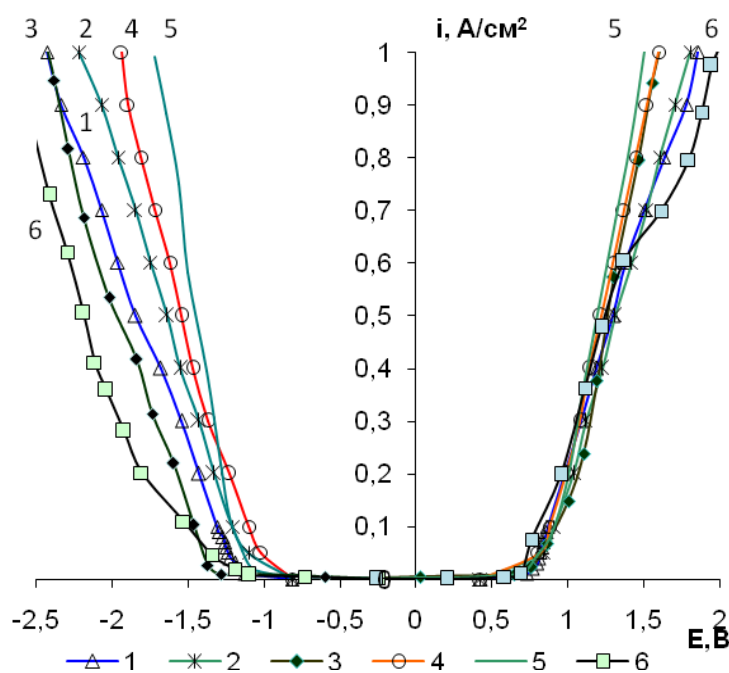
Примечание: электролит – 5,6 М КОН, температура – 20°C, площадь образца – 1 см<sup>2</sup>, толщина КЭП Н·УНМ – 20 мкм, время задержки потенциала – 50 с.

Определенные температурно-кинетическим методом значения эффективной энергии активации ( $A_{эф}$ ) процесса выделения водорода для композиционных электродов с никелевыми серосодержащими покрытиями, КЭП Н·Ni·120/10, Н·УНМ составляют 17–49 кДж/моль, что указывает на лимитирование электрохимической стадии процесса выделения водорода.

Значения тафелевских коэффициентов  $b$  для  $i, E$ -кривых, полученных на композиционных электродах с активными покрытиями, превышающие 0,12 В, могут указывать на замедленность стадии Фольмера, описываемой уравнением

$\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{\text{адс}} + \text{ОН}^-$ . Последующие стадии образования газообразного водорода на изученных электродах протекают достаточно быстро и могут быть описаны как электрохимической десорбцией (стадия Гейровского:  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_{\text{адс}} + \text{e}^- = \text{H}_2 + \text{ОН}^-$ ), так и рекомбинацией (стадия Фольмера:  $\text{H}_{\text{адс}} + \text{H}_{\text{адс}} \rightarrow \text{H}_2$ ).

В четвертой главе приведены электрохимические свойства объемно-пористых электродов из металлокерамического пористого никеля (пористость от 15 до 45%), никелевого пенометалла, никелевой и стальной сетки в процессах электрохимического разложения воды в 5,6М КОНв зависимости от условий электролиза и способов активации поверхности электродов.



Температура 20°C, электролит 5,6 М КОН, электроды: 1 – никелевая фольга; 2 – никелевая сетка; 3 – сетка из стали X18H10T; 4 – пористый никель пористостью 40%; 5 – никелевый пенометалл; 6 – никелированная сетка.

**Рисунок 5– Катодные и анодные гальваностатические поляризационные кривые, характеризующие поведение различных электродных материалов в 5,6 М растворе КОН**

наполнения в объеме электрода [3].

Температурно-кинетическим методом установлено, что для исследуемых ОП электродных материалов (стальная и никелевая сетка, никелевый пенометалл, пористый никель) процесс выделения водорода протекает в области смешанной кинетики (эффективная энергии активации катодного процесса составляет 13–29 кДж/моль). Высокие значения коэффициента  $b$  (0,13–0,41 В) поляризационных кривых при высоких плотностях тока обусловлены диффузионными затруднениями реакции образования водорода в объеме пористых электродов.

Установлено, что при увеличении пористости электродов от 15 до 45% происходит снижение перенапряжения выделения водорода от 0,01 до 0,22 В ( $i = 0,1–0,2 \text{ A/cm}^2$ ) по сравнению с гладким никелем. При плотностях тока выше  $0,3 \text{ A/cm}^2$  наименьшее перенапряжение выделения водорода и кислорода проявляют электроды из никелевого пенометалла по сравнению с другими объемно-пористыми (ОП) материалами (рисунок 5), что обусловлено их лучшими гидродинамическими параметрами. Перенапряжение выделения водорода снижается на 0,05–0,10 В, а кислорода на 0,17–0,20 В, преимущественно вследствие уменьшения газо-

Активность объемно-пористых электродов увеличивается в результате обработки в растворах кислот, причем электрокаталитическая активность возрастет в ряду  $\text{HNO}_3 < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HCl}$ , вследствие специфической адсорбции хлорид-ионов. В частности, активация никеля пористостью 40% и никелевой сетки в 10%  $\text{HCl}$  при 60°C в течение 3 мин способствует снижению перенапряжения выделения водорода на 0,05–0,07 В и увеличению количества сорбированного водорода в 1,8–2 раза в интервале плотностей тока 0,05–0,3 А/см<sup>2</sup> в 5,6 М КОН по сравнению с исходными образцами.

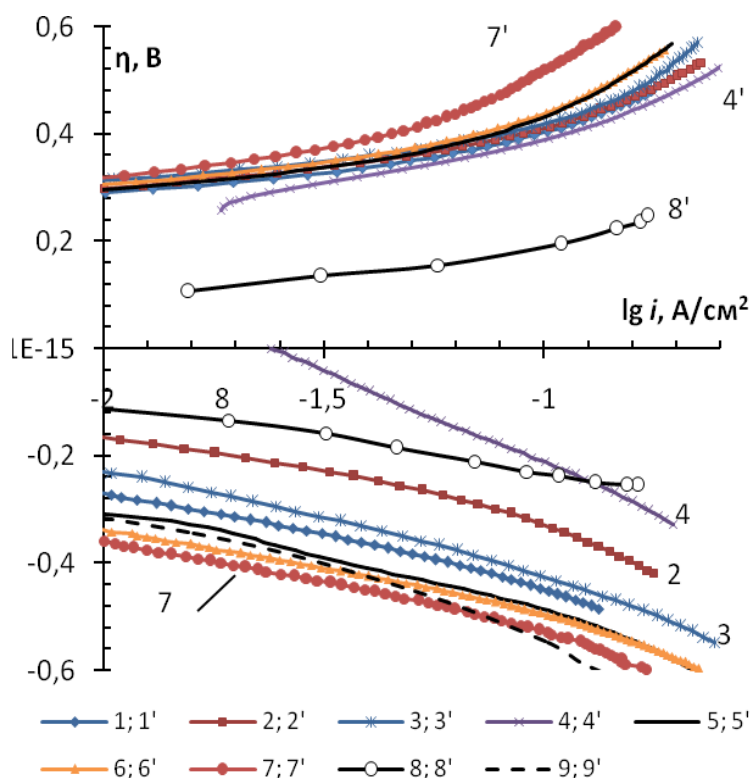
Химическая активация палладием никелевых электродов способствует снижению перенапряжения выделения водорода в щелочных растворах на 0,05–0,1 В ( $i = 0,05\text{--}0,15$  А/см<sup>2</sup>) и увеличению водородсорбционной емкости в 5–10 раз по сравнению с неактивированными образцами. Наиболее эффективная активация происходит в электролите состава (моль/дм<sup>3</sup>):  $\text{PdCl}_2\text{--}0,025, \text{HCl} - 0,015$ . На зависимости электрокаталитической активности палладированных никелевых электродов от температуры термообработки в диапазоне 250–700°C имеется максимум при 500°C. Палладиевая активация никелевых ОП электродов приводит к двукратному снижению эффективной энергии активации (до 14–20 кДж/моль) процесса катодного выделения водорода. Данный процесс на активированных палладием ОП электродах происходит со смешанным диффузионно-кинетическим контролем. При увеличении температуры электролита от 20 до 80°C происходит снижение анодной и катодной поляризации на 0,2 В ( $i = 0,1$  А/см<sup>2</sup>) для спеченной с порошком никеля никелевой сетки, а также пористого никеля пористостью 40%.

**Пятая глава** посвящена исследованию электрокаталитических свойств электродов (сталь Ст3, никелевая фольга, никелевая сетка, пористый никель пористостью 35%, пористый титан пористостью 15–30%) с электрохимическими покрытиями из Ni-Pd сплава.

При увеличении содержания палладия в Ni-Pd покрытиях, нанесенных на пористый титан, от 30 до 74 мас.% перенапряжение выделения водорода в 5,6 М растворе КОН снижается с 0,34 до 0,20 В ( $i = 0,1$  А/см<sup>2</sup>), что на 0,20–0,34 В ниже по сравнению с гладким никелем. Такие электроды характеризуются развитой структурой с зернами сферической формы, разделенными округлыми порами. В составе Ni-Pd покрытий наряду с твердым раствором никеля в палладии (концентрация никеля 25–27 ат.%) содержится незначительное количество чистого никеля [3, 16].

Для объемно-пористых электродов на основе никеля и титана с Ni-Pd покрытиями значения эффективной энергии активации составляют 13–24 и 8–13 кДж/моль соответственно. Выделение водорода на данных электродах протекает в области смешанной кинетики, что связано с появляющимися концентрационными ограничениями в объеме электродов.

В шестой главе приведены результаты сопоставления электрокаталитических свойств композиционных и объемно-пористых электродов (рисунок 6) с целью обоснования целесообразности их применения при промышленном получении водорода со сниженными затратами электроэнергии. Кроме того, рассмотрено влияние вводимых в щелочной электролит добавок молибдата натрия концентрацией 1–10 г/дм<sup>3</sup>, трилонатных комплексов кобальта концентрацией 1–5 г/дм<sup>3</sup> на снижение перенапряжения выделения водорода (таблица 2).



Температура 20°C, материал электрода: 1, 1' – никелевая фольга; 2, 2' – никель пористый 35%; 3, 3' – никелевая сетка; 4, 4' – пористый титан с Ni-Pd покрытием; 5, 5' – стальной электрод с КЭП H·Ni-120/10; 6, 6' – стальная основа с никелевым покрытием из электролита с 1,4-бутиндиолом; 7, 7' – стальная основа с никелевым покрытием из электролита с добавками RADO; 8, 8' – стальной электрод с КЭП H-УНМ; 9, 9' – стальной электрод с КЭП H·Mo-50/10

**Рисунок 6– Катодные (1–9) и анодные (1'–9') поляризационные кривые, характеризующие поведение электродных материалов в 5,6 М растворе КОН**

Как следует из данных, приведенных на рисунке 6, наиболее высокой электрокаталитической активностью в реакциях выделения водорода и кислорода обладают электроды с КЭП H-УНМ и пористый титан с Ni-Pd покрытием.

Введение в состав щелочного электролита добавки молибдата натрия приводит к снижению перенапряжения выделения водорода на исследуемых электродах от 0,03 до 0,11 В, кислорода – от 0,06 до 0,14 В ( $i = 0,1-0,15 \text{ A/cm}^2$ ) при увеличении концентрации молибдата от 1 до 5 г/дм<sup>3</sup>, что связано с адсорбцией, частичным или полным восстановлением молибдата до проводящих оксидов молибдена или молибденовой черни на катоде, обладающих повышенными водородосорбционными свойствами, и гомогенным каталитическим действием молибдата в анодном процессе, заключающегося в снижении кинетического барьера при выделении кислорода за счет медиаторного процесса. Дальнейшее

увеличение концентрации  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  приводит к повышению перенапряжений указанных процессов вследствие блокирования поверхности электродов. Эффективность трилонатных комплексов кобальта на 15–25% ниже по сравнению с добавкой молибдата натрия.

Дополнительное снижение напряжения электролиза (на 1,39 В при использовании электродов из пористого титана с Ni-Pd покрытием) возможно при введении этанола в щелочной электролит, что является следствием деполяризации анодного процесса [1, 6, 8]. При увеличении содержания этанола от 50 до 150 г/дм<sup>3</sup> плотность тока анодного окисления этанола возрастает от 0,10 до 0,14 А/см<sup>2</sup>, что соответствует токовым нагрузкам современных щелочных электролизеров.

Таблица 2 – Характеристики электродных материалов в процессе электролиза воды в щелочных растворах ( $i = 0,1$  А/см<sup>2</sup>, температура – 20°C)

Электродный материал	$ \eta_{\text{H}_2} $ , В		$\eta_{\text{O}_2}$ , В		Характеристика*	
	без добавки	+ $\text{Na}_2\text{MoO}_4$	без добавки	+ $\text{Na}_2\text{MoO}_4$	$\frac{\Sigma \Delta\eta }{\Sigma \Delta\eta_{\text{доб}} }$ , В	$\Delta W$ , кВт·ч/м <sup>3</sup>
Гладкий никель	0,54	0,47	0,81	0,50	-/0,38	-/0,93
Пористый никель	0,37	0,30	0,55	0,41	0,43/0,64	1,05/1,56
Никелевая сетка +Pd активация	0,26	-	0,41	-	0,68	1,66
Пористый никель +Pd активация	0,23	-	0,50	-	0,62	1,51
Пористый никель с Ni-Pd, 5 мкм	0,25	0,22	0,50	0,45	0,6/0,68	1,46/1,66
Пористый титан с Ni-Pd, 5 мкм	0,20	0,16	0,50	0,46	0,65/0,73	1,59/1,78
Ст3 с никелевым покрытием 20 мкм	0,45	-	0,62	-	0,28	0,68
Ст3 с КЭП Н·Ni·120/10	0,38	-	0,50	-	0,47	1,15
Ст3 с КЭП Н·УНМ	0,17	-	0,25	-	0,93	2,27

Примечание: электролит – 5,6 М КОН; \* – снижение перенапряжения  $\Delta\eta$  и удельных затрат электроэнергии на 1 м<sup>3</sup> водорода  $\Delta W$  / то же в присутствии  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  по сравнению с никелевой фольгой;  $\Delta W = \frac{\Sigma|\Delta\eta|}{q \cdot V_{\text{H}_2}}$ , где  $q$  – электрохимический эквивалент, равный  $4,18 \cdot 10^{-4}$  А·ч/м<sup>3</sup>;  $V_{\text{H}_2}$  – выход по току водорода, принят равным 0,98.

Из результатов, представленных в таблице 2 следует, что наибольшее снижение затрат электроэнергии при низкотемпературном электролитическом получении водорода достигается на электродах:

- пористый титан (пористость 15%) с Ni-Pd покрытием, при использовании которого в качестве катодных и анодных материалов снижение поляризации составляет 0,65 В или 0,73 В с добавкой молибдата натрия в щелочной электролит, а снижение затрат электроэнергии на получение 1 м<sup>3</sup> водорода достигает 1,59 и 1,78 кВт·ч соответственно по сравнению с гладким никелем;

- электроды с композиционными электрохимическими покрытиями, содержащими углеродные наноматериалы Н·УНМ, суммарное снижение поляризации которых достигает 0,85–1,01 В, а снижение затрат электроэнергии на получение 1 м<sup>3</sup> водорода составляет 2,07–2,46 кВт·ч по сравнению с гладким никелем.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Основные научные результаты диссертации

1. Установлено, что наиболее высокой электрокаталитической активностью в реакции выделения водорода в щелочных растворах обладают композиционные электродные материалы на стальной подложке с никелевыми покрытиями толщиной 11,5–12,5 мкм, полученными из роданидного электролита никелирования, вследствие наличия сульфидов никеля в покрытиях, катализирующих процесс катодного выделения водорода. Введение сахарина в роданидный электролит способствует снижению перенапряжения выделения водорода в 5,6 М растворе КОН на никелевых покрытиях по сравнению с гладким никелем от 0,1 до 0,22 В ( $i = 0,1–0,15 \text{ А/см}^2$ ) при увеличении концентрации сахарина от 0,0 до 0,7–0,8 г/дм<sup>3</sup>, связанного с возрастанием количества серы в покрытиях от 1,3 до 5,5 мас.%. При дальнейшем росте концентрации сахарина происходит ухудшение качества никелевых покрытий и повышение перенапряжения выделения водорода на них в результате включения в состав покрытий исходных молекул сахарина и продуктов его распада. Водородосорбционная емкость покрытий изменяется от 0,05 до 0,13 мас.% в зависимости от плотности тока осаждения покрытий и имеет максимальное значение при 0,6–0,8 А/дм<sup>2</sup> [2, 9, 11].

2. Снижение перенапряжения выделения водорода на композиционных электролитических покрытиях (КЭП) по сравнению с гладкими никелевыми электродами в щелочных растворах изменяется в ряду Н·УНМ (0,25–0,35 В) > Н Ni·120/10 (0,2–0,25 В) > Н Мо·50/10 (0,12–0,15 В) при  $i = 0,1–0,15 \text{ А/см}^2$ , что является следствием более развитой поверхности КЭП Н·УНМ и приводит к суммарному затрат электроэнергии на получение 1 м<sup>3</sup> водорода на 2,46 кВт·ч. В результате термического сульфидирования электродов с КЭП Н Мо·50/10 перенапряжение выделения водорода в 5,6 М КОН снижается на 0,1 В ( $i = 0,1 \text{ А/см}^2$ ) по сравнению с нессульфидированным КЭП, вследствие увеличения количества электрокаталитически активных сульфидов на поверхности покрытий. Сульфидирование КЭП Н Ni·120/10 не приводит к существенному

снижению перенапряжения водорода и кислорода, что связано с уменьшением истинной поверхности покрытий в результате оплавления [2, 4, 5, 7, 9, 11, 13].

3. Установлено, что при увеличении пористости объемно-пористых никелевых электродов от 15 до 45% перенапряжение выделения водорода на них снижается от 0,01 до 0,22 В ( $i = 0,1-0,2$  А/см<sup>2</sup>) по сравнению с гладким никелем. Электрокаталитическая активность объемно-пористых электродов увеличивается в результате обработки в растворах кислот в ряду  $\text{HNO}_3 < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HCl}$  вследствие специфической адсорбции хлорид-ионов [3].

Химическая активация палладием никелевых электродов способствует снижению перенапряжения выделения водорода в щелочных растворах на 0,05–0,1 В ( $i = 0,05-0,15$  А/см<sup>2</sup>) и увеличению водородосорбционной емкости в 5–10 раз по сравнению с неактивированными образцами. Наиболее эффективная активация происходит в электролите состава (моль/дм<sup>3</sup>):  $\text{PdCl}_2 - 0,025$ ,  $\text{HCl} - 0,015$  [3].

При увеличении содержания палладия в Ni-Pd покрытиях, нанесенных на пористый титан, от 30 до 74 мас.% перенапряжение выделения водорода в 5,6 М растворе КОН снижается с 0,34 до 0,20 В ( $i = 0,1$  А/см<sup>2</sup>), что на 0,20–0,34 В ниже по сравнению с гладким никелем; суммарное снижение затрат электроэнергии на получение 1 м<sup>3</sup> водорода при использовании электродов с Ni-Pd покрытиями в качестве катодов и анодов составляет 1,78 кВт·ч [3, 16, 18].

4. Для композиционных электродов с серосодержащими никелевыми покрытиями, КЭП Н·Ni·120/10, Н·Ni·120/10, Н·УНМ процесс выделения водорода в щелочных растворах лимитируется электрохимической стадией ( $A_{\text{эф}} = 17-49$  кДж/моль). Процесс выделения водорода на химически и электрохимически активированных объемно-пористых никелевых электродах протекает в области смешанной кинетики ( $A_{\text{эф}} = 13-24$  кДж/моль). Для пористого титана (пористость 15–30%) с Ni-Pd покрытиями замедленной является диффузионная стадия выделения водорода ( $A_{\text{эф}} = 8-13$  кДж/моль), что связано с появляющимися концентрационными ограничениями в объеме пористых электродов [2, 4, 5, 7, 9, 11, 13, 16, 17, 18].

5. Введение в состав щелочного электролита добавки молибдата натрия на исследуемых электродах приводит к снижению перенапряжения выделения водорода от 0,03 до 0,11 В, кислорода – от 0,06 до 0,14 В ( $i = 0,1-0,15$  А/см<sup>2</sup>) при увеличении концентрации молибдата от 1 до 5 г/дм<sup>3</sup> вследствие адсорбции и восстановления молибдата до проводящих оксидов молибдена или молибденовой черни на катоде, обладающих повышенными водородосорбционными свойствами, а также медиаторного процесса с участием молибдат-ионов. Дальнейшее увеличение концентрации добавки приводит к повышению перенапряжений указанных процессов в связи с блокированием поверхности электрода. Введение этанола в щелочной электролит в количестве от 50 до 150 г/дм<sup>3</sup> приводит к снижению напряжения при получении водорода на 1,39 В ( $i =$



0,1–0,14 А/см<sup>2</sup>) при использовании электродов из пористого титана с Ni-Pd покрытием вследствие деполяризации анодного процесса [1, 6, 8, 9, 12, 14, 16, 18].

### **Рекомендации по практическому использованию результатов**

Разработанные электродные материалы в сочетании с предложенными добавками к электролитам могут быть использованы в щелочных электролизерах для производства водорода со сниженными затратами электроэнергии, а также для восстановления и продления срока службы изношенных электродных пар [20, 21]. Состав щелочного электролита с добавкой молибдата натрия прошел испытания на водородно-кислородной станции ОАО «Брестский электроламповый завод» [Приложение А].

Представленные в диссертации результаты включены в лекционный курс и положены в основу разработки лабораторного практикума по дисциплине «Электрохимический синтез и гидроэлектрометаллургия» для студентов факультета химической технологии и техники Белорусского государственного технологического университета [Приложения Б, В]. По результатам работы получен патент РБ [19], поданы 2 заявки на изобретение [20, 21].

## Список публикаций соискателя

### Статьи в научных журналах:

1. Анодная конверсия этанола, отходов гидролизных производств при электролитическом получении водорода / П.Б.Кубрак, В. Б. Дроздович, Г.И.Новиков, А.И.Ламоткин// Труды БГТУ. Серия Ш. Химия и технология неорганических веществ. Минск: 2005. – С.29–31.

2. Получение и свойства электрокаталитически активных серосодержащих никелевых гальванопокрытий / В.Б.Дроздович, П.Б.Кубрак, С.В.Шиманский, С. А.Жданок, И. М.Жарский // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер.хім. навук. – 2009. – №9. – С. 5–10.

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.

4. Электрохимическое осаждение и свойства композиционных никелевых покрытий, содержащих углеродные наноматериалы / П.Б.Кубрак, В. Б. Дроздович, И.М.Жарский, В.В.Чаевский// Гальванотехника и обработка поверхности. – 2012. Т.20.– №2.– С 43–49.

### Статьи в сборниках статей и материалов конференций:

5. Электрокаталитическая активность никелевых композиционных покрытий по отношению к водородной реакции / В. Б.Дроздович, С. А. Жданок, П. Б. Кубрак, И. М. Жарский// Пятая Международная конференция «Водородная экономика и водородная обработка материалов», Донецк, 21–25 мая 2007 г. – С. 432–437.

6. Особенности электрохимической конверсии кислых и щелочных растворов этанола на платиновом электроде / В. Б. Дроздович, С. А. Жданок, П. Б. Кубрак, И. М. Жарский// Пятая Международная конференция «Водородная экономика и водородная обработка материалов», Донецк, 21–25 мая 2007 г. – С. 437–442.

7. Водородосорбционные и электрохимические свойства композиционных электролитических покрытий, содержащих углеродные наноматериалы, при обработке потоком низкоэнергетического водорода / В. Б. Дроздович, А. А. Савицкий, П. Б. Кубрак, В. В. Паньков, С. А. Жданок// Пятая Международная конференция «Водородная экономика и водородная обработка материалов», Донецк, 21–25 мая 2007 г.– С. 442–447.

8. Получение водорода при электрохимической конверсии этанола в присутствии гидроксокомплексов металлов / В.Б. Дроздович, П.Б. Кубрак, С.А. Жданок, И.М. Жарский //Международный Симпозиум по Водородной энергетике:

сборник трудов, Москва, 1–2 ноября 2007 г. / Московский энергетический ин-т; редкол.: А.В. Клименко [и др.]. – М., 2007. – С. 148–153.

9. Синтез и свойства наноструктурных композиционных электролитических покрытий с УНМ/ В. Б. Дроздович, П. Б. Кубрак, С. А. Жданок, И. М. Жарский// Материалы первой международной научной конференции «Наноструктурные материалы–2008. Беларусь-Россия-Украина» НАНО-2008, Минск, 22–25 апреля 2008 г. / редкол.: П. А. Витязь [и др.]. – Минск: Белорусская наука, 2008. – С. 271–272.

10. Изменение свойств углеродных наноматериалов при химической и электрохимической обработке/ В. Б. Дроздович, П. Б. Кубрак, С. А. Жданок, А. В. Крауклис, С. А. Филатов // Материалы первой международной научной конференции «Наноструктурные материалы-2008. Беларусь-Россия-Украина» НАНО-2008, Минск, 22–25 апреля 2008 г. / редкол.: П. А. Витязь [и др.]. – Минск: Белорусская наука, 2008. – С. 359–360.

11. Электролитическое восстановление изношенных электродных пар щелочных электролизеров ОАО «Уралхиммаш» получения водорода для охлаждения турбогенераторов ТЭЦ, гидрогенизации жиров / В. Б. Дроздович, П. Б. Кубрак //Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы Междунар. научно-технич. конфер. Минск 25–27 ноября 2009 г. / Белорус.государ. технологич. ун-т. – Минск: БГТУ, 2009. – С. 170–173.

#### Тезисы докладов:

12. Drozdovich V.B. The research of the possibility of electrolytic getting of hydrogen with effective depolarization of anodic process by ethanol/ V.B. Drozdovich, P.B. Kubrak// Kinetics of electrode processes: 8th International Frumkin Symposium, Moscow 18–22 October, 2005: Book of Abstracts.– P.19.

13. Дроздович В.Б. Электрокаталитические свойства композиционных электродных материалов на основе никеля при получении водорода/ В.Б. Дроздович, С.А. Жданок, П.Б. Кубрак, С.А. Филатов // III Российская конференция «Физические проблемы водородной энергетики»: сборник тезисов, С.-Петербург, 20–22 нояб. 2006 г. /Физико-технический ин-т им. А.Ф. Иоффе РАН; редкол.: Абаков В.Б. [и др.]. – С-Пб.: Из-во политех. ун-т, 2006. – С. 20–21.

14. Дроздович В.Б. Получение водорода при электрохимической конверсии этанола / В.Б. Дроздович, С.А. Жданок, П.Б. Кубрак// III Российская конференция «Физические проблемы водородной энергетики»: сборник тезисов, С.-Петербург, 20–22 нояб. 2006 г. /Физико-технический ин-т им. А.Ф. Иоффе РАН; редкол.: Абаков В.Б. [и др.]. – С-Пб.: Из-во политех. ун-т, 2006. – С. 42–44.

15. Дроздович В.Б. Исследование электрохимически обратимого аккумуляирования водорода и электрокаталитических свойств углеродных наноматериалов/

В.Б. Дроздович, С.А. Жданок, П.Б. Кубрак, С.А. Филатов // III Российская конференция «Физические проблемы водородной энергетики»: сборник тезисов, С.-Петербург, 20–22 нояб. 2006 г. /Физико-технический ин-т им. А.Ф. Иоффе РАН; редкол.: Абаков В.Б. [и др.]. – С-Пб.: Из-во политех. ун-т, 2006. – С. 14–16.

16. Дроздович В. Б. Электрокаталитические и водородсорбционные свойства никель-палладиевых электролитических покрытий / В. Б. Дроздович, П. Б. Кубрак // Физические проблемы водородной энергетики: тезисы докладов Пятой российской конфер. 16–18 нояб. 2009 г. / Физико-технический ин-т им. А.Ф. Иоффе РАН; редкол.: Абаков В.Б. [и др.]. – С-Пб.: Из-во политех. ун-т, 2009. – С. 88–89.

17. Drozdovich V.B. Electro catalytic, hydrogen sorbtion properties of ultra-fine electrolytic nickel powders and composite electroplatings based of them /V.B. Drozdovich, V.V. Zhylynski, P.B. Kubrak, S.A. Zhdanok, I.M. Zharski// Electrochemical technogies and materials for 21st century: 9th International Frumkin Symposium, Moskow 24–29 october, 2010: Book of Abstracts.– P.80.

18. Drozdovich V.B. Electrochemicals properties of Ni-Pdelectroplatings at evolution of hydrogen and oxygen in acid and alkaline environments / V.B. Drozdovich, P.B. Kubrak, I.M. Zharski// Electrochemical technogies and materials for 21st century: 9th International Frumkin Symposium, Moskow 24–29 october, 2010: Book of Abstracts.– P.81.

#### Патенты:

19. Способ получения водорода: пат. №12146. Республика Беларусь МПК С25В1/00 / Ю.П. Давыдов, Н.А. Вороник, Л.М. Земскова, В.Б. Дроздович, П.Б. Кубрак; заявитель ГУ «ОИЭЯИ-Сосны»; заявл. 30.01.2007; опубл. 21.04.2009.

#### Заявки на патент:

20. Композиционный электрод для электрохимических процессов: МПК (2011) С25В11/00, С25В11/02, С25В11/04, С25В11/08 / П.Б. Кубрак, В.Б. Дроздович, И. М. Жарский; заявитель Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет». –№а20111502заявл. 11.11.2011.

21. Электрод для электролитического получения водорода и кислорода из щелочных электролитов: МПК (2011) С25В11/00, С25В11/02, С25В11/04, С25В11/08 / П.Б. Кубрак, В.Б. Дроздович, И. М. Жарский; заявитель Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет». –№а20111627заявл. 30.11.2011.

## РЕЗЮМЕ

**Кубрак Павел Борисович**

**Низкотемпературное электролитическое получение водорода с использованием композиционных и объемно-пористых никелевых электродов**

**Ключевые слова:** водород, кислород, электролиз, никель, углеродные наноматериалы (УНМ), композиционные электролитические покрытия, перенапряжение, электрокаталитическая активность.

**Цель работы** – разработка композиционных и объемно-пористых электродных материалов с пониженным перенапряжением процесса выделения водорода.

**Объекты исследования:** композиционные электроды на стальной подложке с активным покрытием на основе: серосодержащего никеля и сплава никель-палладий, композиционных электрохимических покрытий – никель-порошок никеля Ni·120/10, никель-порошок молибдена Ni·Mo·50/10, никель-углеродные наноматериалы Н-УНМ; а также объемно-пористые электроды – пористый никель (пористость 15–45%), пористый титан (пористость 15–30%), никелевая сетка, стальная сетка (сталь марки Х18Н10Т), никелевый пенометалл.

**Методы исследования:** электрохимические методы (одиночная и циклическая вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала, стационарные гальваностатические измерения), рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионным химическим анализом.

**Полученные результаты и их новизна.** Установлены закономерности влияния условий получения покрытий композиционных электродов на их состав, морфологию и электрокаталитическую активность в процессе низкотемпературного щелочного электролиза воды. Определено влияние химической и электрохимической активации объемно-пористых электродов на перенапряжение выделения водорода и кислорода в щелочных средах. Найдено влияние добавок в щелочной электролит на анодную и катодную поляризацию при электролизе воды. На основании сопоставительной оценки электрокаталитических свойств разработанных электродных материалов показана перспективность их использования в промышленных системах электролитического получения водорода с пониженным энергопотреблением.

**Рекомендации по использованию.** Разработанные электродные материалы в сочетании с предложенными добавками к электролитам могут быть использованы в щелочных электролизерах для производства водорода со сниженными затратами электроэнергии, а также для восстановления и продления срока службы изношенных электродных пар.

## РЭЗІЮМЭ

Кубрак Павел Барысавіч

### Нізкатэмпэратурнае электралітычнае атрыманне вадароду з выкарыстаннем кампазіцыйных і аб'ёмна-порыстых нікелевых электродаў

**Ключавыя словы:** вадарод, кісларод, электrolіз, нікель, вугляродныя нанаматэрыялы (ВНМ), кампазіцыйныя электралітычныя пакрыцці, перанапружанне, электракаталітычная актыўнасць.

**Мэта работы**—распрацоўка кампазіцыйных і аб'ёмна-порыстых электродных матэрыялаў з паніжаным перанапружаннем працэсу выдзялення вадароду.

**Аб'екты даследавання:** кампазіцыйныя электроды на стальной падложцы з актыўным пакрыццём на аснове: сераўтрымальнага нікелю і сплаву нікель-паладый, кампазіцыйных электрахімічных пакрыццяў—нікель-парашок нікелю Н Ni·120/10, нікель-парашок малібдэну Н Mo·50/10, нікель-вугляродныя нанаматэрыялы Н-ВНМ; а таксама аб'ёмна-порыстыя электроды—порысты нікель (порыстасць 15–45%), порысты тытан (порыстасць 15–30%), нікелевая сетка, стальная сетка (сталь маркі Х18Н10Т), пенаметал з нікелю.

**Метады даследавання:** электрахімічныя метады (адзінкавая і цыклічная вольтампераметрыя з лінейнай разгорткай патэнцыялу, стацыянарныя гальванастатычныя вымярэнні), ренгенафазавы аналіз, сканіруючая электронная мікраскапія з энергадысперсійным хімічным аналізам.

**Атрыманыя вынікі і іх навізна.** Устаноўлены заканамернасці ўплыву умоў атрымання пакрыццяў кампазіцыйных электродаў на іх састаў, марфалогію і электракаталітычную актыўнасць у працэсе нізкатэмпэратурнага шчолачнага электrolізу вады. Вызначаны ўплыў хімічнай і электрахімічнай актывацыі аб'ёмна-порыстых электродаў на перанапружанне выдзялення вадароду і кіслароду ў шчолачных асяроддзях. Знойдзены ўплыў дабавак у шчолачны электраліт на анодную і катодную палярызацыю пры электrolізе вады. На падставе супастаўляльнай ацэнкі электракаталітычных уласцівасцяў распрацаваных электродных матэрыялаў паказана перспектыўнасць іх выкарыстання ў прамысловых сістэмах электралітычнага атрымання вадароду з паніжаным энергаспажываннем.

**Рэкамендацыі па выкарыстанні.** Распрацаваныя электродныя матэрыялы ў спалучэнні з прапанаванымі дабаўкамі да электраліта могуць быць выкарыстаны ў шчолачных электралізэрах для вытворчасці вадароду сазніжанымі затратамі электраэнергіі, а таксама для аднаўлення і падаўжэння тэрміну службы зношаных электродных пар.

## SUMMARY

**Pavel B. Kubrak**

### **Low-temperature electrowinning of hydrogen using composite and volume-porous nickel electrodes**

**Key words:** hydrogen, oxygen, electrolysis, nickel, carbon nanomaterials (CNM), composite electrolytic depositions (CED), overvoltage, electrocatalytic activity

**The aim of the work** has been the creation of composite and volume-porous electrode materials with reduced overvoltage of the hydrogen release process.

**The subject** includes composite coatings based on a steel substrate with sulphur-containing nickel and nickel-palladium alloy, composite electrochemical coatings consisting of nickel and nickel powder H Ni-120/10; nickel and molybdenum powder H Mo-50/10; nickel and carbon nanomaterials; porous nickel (15–45% porosity), porous titanium (15–30% porosity), nickel grid, steel grid (steel), nickel foamed metal.

**Methods:** electrochemical methods (single and cyclic voltammetry with linear potential sweep, stationary galvanostatic measurements), X-ray phase analysis, scanning electron microscopy with energy-dispersive chemical analysis.

**The results obtained and their novelty.** The conditions of obtaining composite electrode coatings have been studied as well as their influence on the composition, morphology and electrocatalytic activity of the coatings during the low-temperature alkaline water electrolysis. Also influence of chemical and electrochemical activation of volume-porous electrodes on the overvoltage of hydrogen and oxygen evolution in alkaline media has been studied. The effect of the additives on anode and cathode polarization at water electrolysis has been studied. Electrochemical properties of the elaborated electrodes have been compared for alkaline water electrolysis. The efficiency of the elaborated electrode materials has been demonstrated for the process of electrochemical hydrogen production.

**Application area.** The elaborated electrodes can be used in alkaline electrolysis units for hydrogen production with reduced power consumption as well as for recovering worn-out electrode pairs for alkaline electrolysis units and for increasing their operating life.

Подписано в печать 11.01.2013. Формат 60x84<sup>1/16</sup>. Бумага офсетная. Цифровая  
печать. Усл. печ. л. 1,5. Тираж 60 экз. Заказ 7.

Отпечатано в Республиканском унитарном предприятии  
«Издательский дом «Беларуская навука».  
Ул. Ф. Скорины, 40, 220141, Минск