

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТЫХ НИКЕЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ НУЖД ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Возникший во второй половине XX века научный интерес к водородной энергетике, как альтернативе ископаемому топливу, остается острым и до настоящего времени. За последние 70 лет проделана огромная работа по совершенствованию технологий получения, хранения и применения водорода в различных областях мировой индустрии. Особое внимание уделяется проблеме «зеленого водорода», с которым напрямую связан процесс электролиза воды. Из классических источников известно, что основную долю в стоимости электролитического водорода составляют затраты электроэнергии, над снижением которых идет активная исследовательская деятельность.

Наибольший интерес представляет комплексный подход к проблеме снижения напряжения при электролитическом получении водорода, в основе которого лежит создание электродных материалов с развитой поверхностью, повышенной электрокаталитической активностью, обладающих высокой эксплуатационной стабильностью, экономической доступностью и т.д. Таким требованиям отвечают пористые металлические электроды, производство которых методами порошковой металлургии освоено довольно давно.

В незначительной степени изучено применение никелевых пенных электродов, сформированных электролитическим способом. Их высокая удельная поверхность, коррозионная стойкость и электропроводность, возможность формирования каталитических слоев непосредственно в процессе синтеза делают их идеальными кандидатами для создания энергоэффективных и долговечных систем. Никелевые пены, благодаря своей уникальной структуре и свойствам, могут перспективными материалами для ключевых процессов водородной энергетики: не только электролиза воды, но и каталитического риформинга, топливных элементов и др.

В настоящей работе исследовали влияния условий электрохимического формирования на морфологию, электрокаталитические, коррозионные свойства никелевых пенных электродов.

Получение электролитических пен никеля проводили в гальваностатическом режиме при стационарной токовой нагрузке. Электролиз протекал в два этапа с использованием двух электролитов:

1 этап – формирование адгезионного подслоя никеля на подложке из меди или углеродистой стали в электролите Уоттса при плотности тока $0,015 \text{ А/см}^2$ и температуре электролита $18\text{--}21^\circ\text{C}$ в течение 30 мин;

2 этап – непосредственное формирование никелевой пены в хлоридном электролите ($\text{NiCl}_2 - 0,2 \text{ М}$, $\text{NH}_4\text{Cl} - 2 \text{ М}$) при плотностях тока от $0,3$ до $1,2 \text{ А/см}^2$ и температуре электролита $18\text{--}21^\circ\text{C}$, в течение 5–10 мин.

Для исследования морфологии поверхности полученных электродов использовался металлографический цифровой микроскоп ALTAMI MET 1Д. Микропрофиль поверхности снимался при увеличении в $\times 50$ раз и $\times 1000$ раз при разных видах освещения – тусклом и ярком.

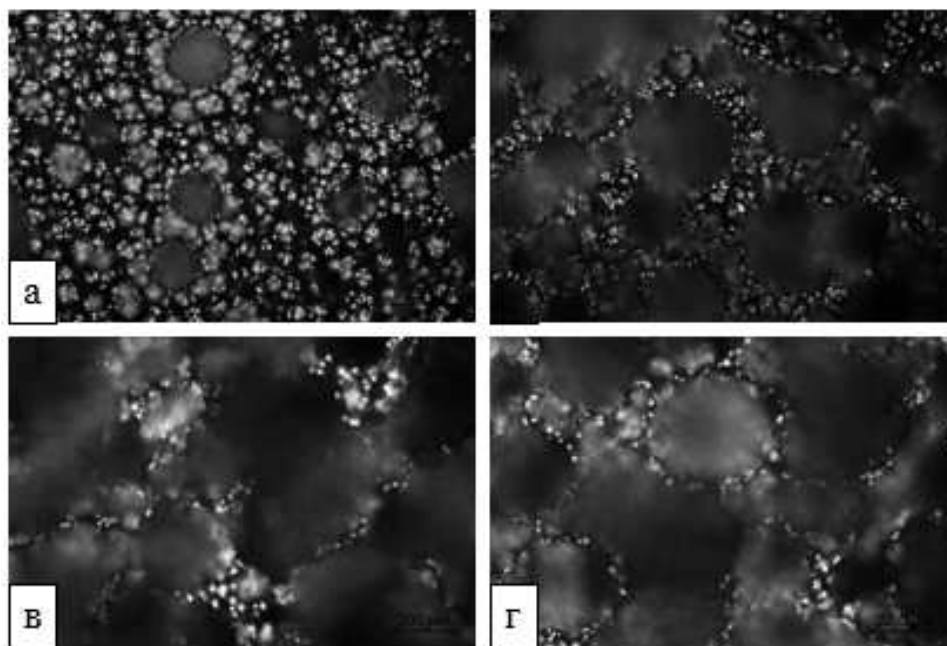
Рентгенофазовый анализ выполнялся на дифрактометре общего назначения типа ДРОН-3 (Россия). Номинальное напряжение и ток в рентгеновской трубке составляли 40 кВ и 40 мА соответственно. Дифрактограммы снимали в диапазоне значений 2θ от 10° до 80° с шагом $0,01^\circ$ при скорости сканирования $0,08$ град/мин.

Исследование кинетики процесса выделения водорода на поверхности изучаемых покрытий в щелочном электролите ($\text{KOH} - 1 \text{ М}$) проводили методом линейной поляризации с использованием потенциостата-гальваностата ПИ-50-Pro3.

Коррозионную стойкость образцов определяли весовым методом выдержкой в 22% растворе щелочи, определяя весовой и глубинный показатель коррозии. Ресурсные испытания полученных электродных материалов проводили путем измерения изменения массы исследуемых электродов в процессе электролиза в растворе $\text{NaOH} - 22\%$ мас. и использованием стандартной трехэлектродной электролитической ячейки.

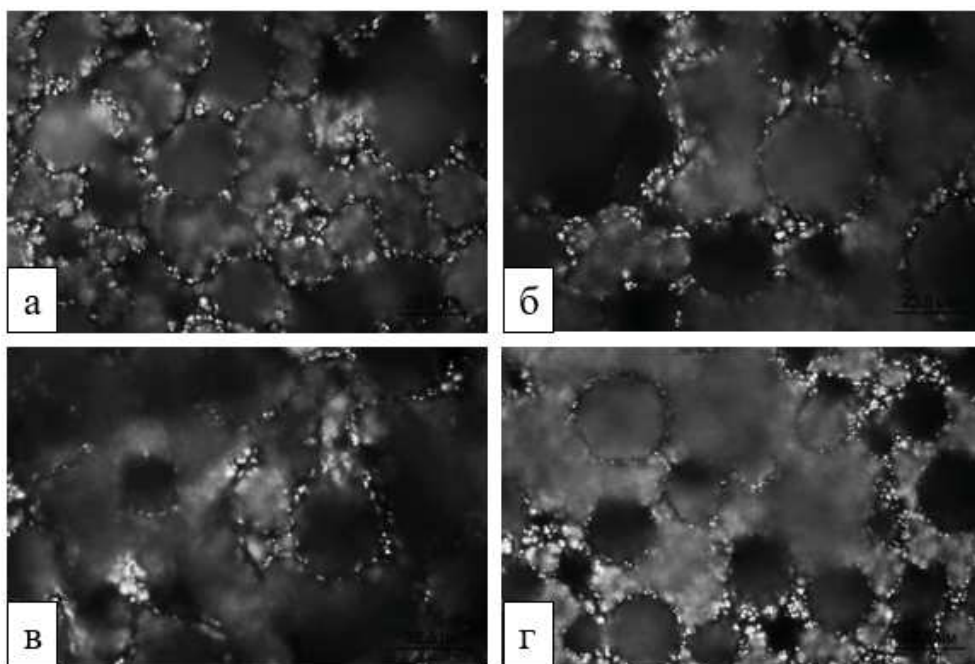
Установлено, что в стационарном гальваностатическом режиме никелирования формирование пористой структуры происходит за счет кристаллизации металла вокруг пузырьков водорода при параллельном протекании реакций восстановления ионов металла и выделения водорода в условиях высоких плотностей тока. С увеличением плотности тока осаждения (рис. 1) и времени второго этапа электролиза (рис. 2) увеличивается количество и размер образующихся пор, что наиболее вероятно связано с увеличением общего количества выделяющегося водорода, непосредственно участвующего в формировании и росте пор. Необходимо отметить, что при увеличении продолжительности этапа формирования пены более 10 минут, изменения морфологии поверхности никелевых пен практически не происходит, а в некоторых случаях наблюдается осыпание порошкообразного никеля с поверхности образцов.

В связи с этим исследование влияния длительности осаждения пористой фазы на электрокаталитические свойства электродов проводились в интервале 5...10 минут.



Плотность тока второго этапа электролиза, А/см²: а – 0,3; б – 0,6; в – 0,9; г – 1,2.
Время формирования слоя пены – 5 минут.

Рис. 1 – Микрофотографии электролитических пен никеля, полученных в стационарном режиме электролиза за 5 минут

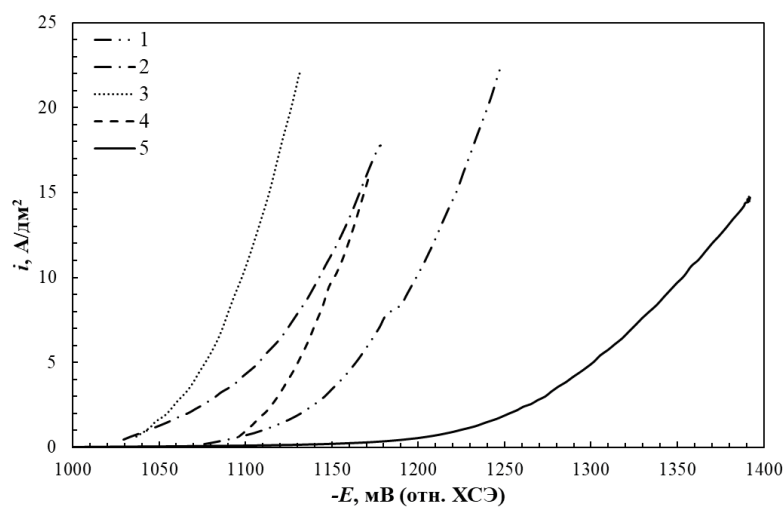


Плотность тока второго этапа электролиза, А/см²: а – 0,3; б – 0,6; в – 0,9; г – 1,2.
Время формирования слоя пены – 10 минут.

Рис. 2 – Микрофотографии электролитических пен никеля, полученных в стационарном режиме электролиза за 10 минут

Рентгенофазовый анализ показал, что изменение плотности тока осаждения не влияет на качественный состав полученных покрытий. В покрытие обнаружены металлическая составляющая и соединения оксидной природы, которые наиболее вероятно появляются в результате взаимодействия свежесозданного покрытия с кислородом воздуха. Так же следует отметить, что при возрастании плотности тока осаждения наблюдалось увеличение интенсивности пика металлической составляющей покрытия, что может быть обусловлено увеличением вклада реакции выделения водорода, которая косвенно способствует защите металла от окисления.

О повышенной активности электролитических пен никеля свидетельствует значительное снижение перенапряжения катодного выделения водорода (рис. 3), которое в широкой области плотностей токов более чем на 0,3 В ниже по сравнению с гладким никелем. Начало активного выделения водорода на никелевых пенах начинается при потенциале -0,9 В, то время как на гладком никеле активное выделение водорода – при -1,1 В. Наибольшее снижение перенапряжения наблюдалось для электродов, полученных при плотностях тока осаждения 1,2 и 0,9 А/см².



Плотность тока осаждения никелевой пены, А/см²:

1 – 0,3; 2 – 0,9; 3 – 1,2; 4 – 0,6; 5 – гладкий никель.

1 М КОН, температура 20°С, скорость развертки 0,005 В/с.

Рис. 3 – Катодные гальваностатические поляризационные кривые для электролитических пен никеля

Таким образом, в результате комплексных электрохимических исследований установлено, что повышение электрокаталитической активности электролитических пен никеля по отношению к реакции катодного выделения водорода, происходит при увеличении плотности тока и длительности осаждения пористых покрытий в стационарном гальваностатическом режиме.