

УДК 541.135.5

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КАТОДОВ С ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРАМИ ИЗ ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПОКРЫТИЙ Ni-S-Fe В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА**Ю. И. Крюков, В. П. Луковцев, Е. М. Петренко***Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва*

E-mail: EL-02@mail.ru

Поступила в редакцию 19.04.10 г.

Исследована электрохимическая активность катодов из никелевой сетки, активированных электрокатализаторами из химически осаждённых покрытий Ni-S-Fe. Максимальная величина снижения перенапряжения при плотности тока 6 кА/м^2 и температуре 70°C составляет 0.34 В . Сравнение электрохимической активности таких катодов с аналогичными катодами, описанными в научной литературе, показало, что при одинаковой температуре и одинаковом перенапряжении реализуется плотность тока в два раза больше, чем для известных электродов. Показано, что при увеличении температуры от 20 до 90°C перенапряжение при плотности тока 4 кА/м^2 снижается на 110 мВ . Испытания электродов с электрокатализатором Ni-S-Fe в составе лабораторного электролизёра в течение 850 ч непрерывной работы при плотности тока 12 кА/м^2 указывают на стабильность их электрохимической активности.

Ключевые слова: электрохимическая активность, катод, химическое покрытие, перенапряжение, плотность тока, электролиз воды.

The electrochemical activity of nickel mesh cathodes activated by electrocatalysts of chemically deposited coatings Ni-S-Fe is investigated. The maximum reduction of overvoltage at current density 6 kA/m^2 and temperature 70°C is 0.34 V . Comparison of the electrochemical activity of such cathodes with similar cathodes described in the scientific literature revealed that at the same temperature and same overvoltage the current density is twice higher than for the known electrodes. It is shown that with increasing temperature from 20 to 90°C overvoltage at the current density 4 kA/m^2 reduced by 110 mV . Testing of the electrodes with electrocatalysts Ni-S-Fe in the laboratory electrolyser for 850 hours of continuous operation at current density 12 kA/m^2 indicate the stability of their electrochemical activity.

Key words: electrochemical activity, cathode, chemical coating, overvoltage, current density, potential, water electrolysis.

ВВЕДЕНИЕ

Стабильность работы $\text{H}_2\text{-O}_2$ топливных элементов зависит от степени чистоты реагентов. Водород, который удовлетворяет требованиям стабильной работы такого источника тока, может быть получен электролизом воды.

Применение никелевых катодов, содержащих серу, для электролиза воды известно давно [1, 2]. Такие катоды не нашли ранее практического применения из-за низкой стабильности электрохимических характеристик. Определённые успехи в разработке и практическом использовании электродов с серосодержащими катализаторами были достигнуты в работах [3–9].

Нами предложен простой способ активации катодов водородно-кислородных электролизёров со щелочным электролитом, представляющий собой процесс химического осаждения покрытия Ni-S-Fe [10].

Недавно китайские авторы предложили способ изготовления катода для выделения водорода в 30%-ном растворе NaOH, который заключается в покрытии никеля композитом $\text{LaNi}_{3.7}\text{Al}_{1.3}/\text{Ni-S-Co}$ [11]. Как указано в данной статье, при 353 K , то есть при 80°C , перенапряжение на катоде при плотности тока 150 мА/см^2 составляет 65 мВ . Покрытие

Ni-S-Co наносилось путём электроосаждения из водного раствора, а $\text{LaNi}_{3.7}\text{Al}_{1.3}$ — из расплава.

Целью данной работы является разработка эффективного способа получения водорода в процессе электролиза воды с использованием катодов из никелевой сетки, активированных путём химического осаждения покрытий Ni-S-Fe.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве основы модельного электрода применялась никелевая сетка № 016, а для испытания катодов в составе лабораторного электролизёра — никелевая сетка № 1 (ГОСТ 6613–86). Активация электродов проводилась по способу, описанному в [10]. Исследование электрохимической активности катодов осуществлялось методом вольтамперометрии в гальваностатическом режиме. Каждое значение силы тока измеряли после выдержки в течение 5 минут. Погрешность измерения силы тока не превышала $\pm 0.5\%$, а потенциала — $(\pm 1) \text{ мВ}$. В качестве электролита использовали водный раствор 6 М KOH (чда).

Потенциал измеряли относительно электрода сравнения $\text{Hg}/\text{HgO}/\text{OH}^-$ и пересчитывали относительно обратимого водородного электрода в вышеуказанном растворе.

Массу активного слоя варьировали путём изменения времени осаждения катализатора на поверхности никелевой сетки в пределах от 20 мин до 24 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На рис. 1 приведена зависимость перенапряжения выделения водорода от логарифма плотности тока для электродов с различной массой активного слоя, а также без активного слоя.

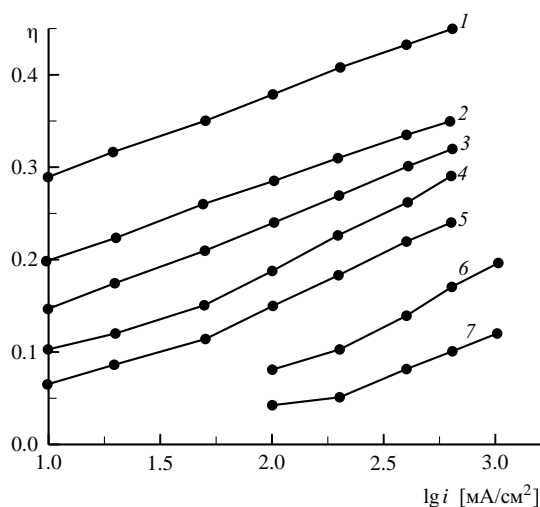


Рис. 1. Поляризационные кривые катода без катализатора (1) и с различным количеством катализатора Ni-S-Fe мг/см²: 0.03 (2); 0.04 (3) 0.13 (4) 0.27 (5) 3 (6); 19 (7) в 6М КОН при 70°C

Максимальная величина снижения перенапряжения при логарифме плотности тока равном 2.78 (то есть при плотности тока 6 кА/м²) и массе активного слоя 19 мг/см² по сравнению с электродом без катализатора составляет 0.34 В. Наклон $d\eta/dlgi$ равен 100 мВ для электрода без катализатора и уменьшается до 40 мВ для электрода с массой катализатора 19 мг/см² в интервале плотностей тока 100–200 мА/см². При температуре 70°C и перенапряжении 65 мВ на этом электроде реализуется плотность тока примерно 300 мА/см², что в два раза больше, чем для электрода с катализатором Ni-S-Co при 80°C, как указано в работе [11].

Как следует из рис. 1, при увеличении массы катализатора от 0.03 до 3 мг/см² перенапряжение уменьшается на 0.2 В при плотности тока 4 кА/м²; при перенапряжении 0.2 В плотность тока возрастает от 10 до 1000 мА/см², то есть в 100 раз.

На рис. 2 показана зависимость перенапряжения при плотности тока 4 кА/м² на катоде с катализатором Ni-S-Fe от температуры раствора 6М КОН. При увеличении температуры от 20 до 90°C перенапряжение снижается на 110 мВ.

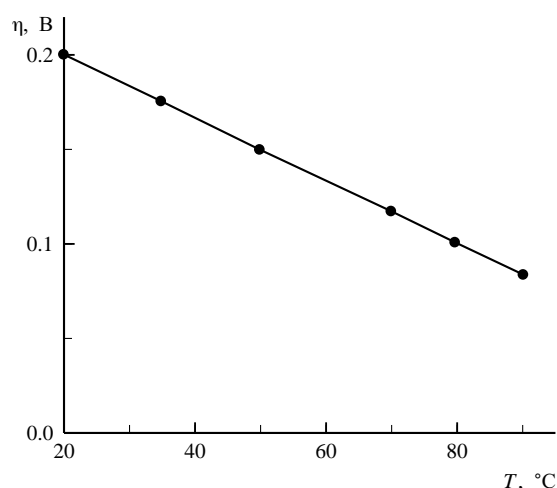


Рис. 2. Зависимость перенапряжения выделения водорода при плотности тока 4 кА/м² на катоде с катализатором Ni-S-Fe (3 мг/см²) от температуры раствора 6М КОН

Для определения стабильности электрохимических характеристик электродов нами были изготовлены и испытаны в составе лабораторного электролизёра катоды из никелевой сетки № 1 площадью 50 см², активированные катализатором Ni-S-Fe путём химического восстановления гипосульфитом натрия смеси серноокислых солей никеля и железа [10]. Количество катализатора составляло примерно 3 мг/см².

Испытание на стабильность проводили в составе лабораторного электролизёра, состоящего из 4 ячеек, с диафрагмой из асбеста в течение 850 ч непрерывной работы при 70°C в 6М КОН при плотности тока 12 кА/м².

В качестве анодов применяли электроды из стальной никелированной сетки. Во время испытания периодически измеряли вольтамперные кривые в диапазоне плотностей тока 1–15 кА/м². Увеличение напряжения при плотности тока 4 кА/м² на ячейках электролизёра за указанное время составляет от 0.02 до 0.06 В, а напряжение не превышает 2В.

ВЫВОДЫ

Разработан эффективный способ активации катодов для электролиза воды, позволяющий увеличить плотность тока при постоянном перенапряжении более, чем в 100 раз по сравнению с неактивированным катодом.

Испытания активированных предложенным нами способом электродов с электрокатализатором Ni-S-Fe в составе лабораторного электролизёра в течение 850 ч непрерывной работы при плотности тока 12 кА/м² показали стабильность их электрохимической активности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пфлейдерер Г. Электролиз воды. Л.: ОНТИ, 1935.
2. Федотьев Н. П., Березина Н. Б., Круглова Е. Г. // ЖПХ. 1948. Т. 21, № 4. С. 317–328.
3. Vandenberg H., Vermeizen Ph., Leysen R. // Electrochim. Acta. 1984. Vol. 29, № 3. P. 297–301.
4. Коровин Н. В., Савельева О. Н., Догонова Т. Л., Удрис Е. Я. // Электрохимия. 1987. Т. 23, № 5. С. 707–709.
5. Sabala R., Paseka I. // J. Appl Electrochem. 1990. Vol. 20, № 3. P. 500–505.
6. Nidola A., Shira R. // Hydrogen Energy Progr. Part V. 1984.
7. Бурштейн Р. Х., Казаринов В. Е., Пиеничников А. Г. и др. // Электрохимия. 1987. Т. 23, № 5. С. 711–713.
8. Бурштейн Р. Х., Астахов И. И., Гафарова О. А. и др. // Электрохимия. 1990. Т. 26, № 3. С. 357–359.
9. Крюков Ю. И., Чернышов С. Ф., Пиеничников А. Г. и др. // Электрохимия. 1993. Т. 29, № 4. С. 504–507.
10. Пат. 2360041 РФ, С1 МПК С25В 11/04. Способ изготовления электрода для электрохимических процессов.
11. Han Qing, Liu Kuiren, Chen Jianshe, Wei Xijun // Intern. J. Hydrogen Energy. 2009. № 34. P. 71–76.