

УДК 541.135.5

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОДОВ С ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРАМИ ИЗ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЁННЫХ ПОКРЫТИЙ В РЕАКЦИЯХ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА****Ю. И. Крюков, В. П. Луковцев, Е. М. Петренко***Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*

E-mail: el-02@mail.ru

Поступила в редакцию 19.04.10 г.

Исследована электрохимическая активность электродов для электролиза воды. В качестве катализаторов применялись покрытия из Ni–S–Co, суспензии  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  или их сочетания. В качестве электролита при испытании электродов использовали 30%-ный KOH или NaOH. Плотность тока варьировали в диапазоне от 10 до 600  $\text{mA}/\text{cm}^2$  при температуре 20–80°C. При увеличении температуры от 20 до 80°C на катодах с композитным  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}/\text{Ni–S–Co}$  катализатором плотность тока возрастает в 4 раза при постоянном потенциале  $E = -1.10$  В (отн. Hg/HgO).

*Ключевые слова:* электрохимическая активность, плотность тока, потенциал, электролиз воды, катализатор.

Electrochemical activity of electrodes for electrolysis of water is investigated. As catalysts coating Ni–S–Co, suspension  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  or their combinations were applied. As electrolyte at test of electrodes 30% KOH or NaOH is used. Current density varied in a range from 10 to 600  $\text{mA}/\text{cm}^2$  at temperature 20–80°C. When the temperature increases from 20 to 80°C the current density on cathodes with composite  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}/\text{Ni–S–Co}$  catalyst increases 4 times at constant potential  $E = -1.10$  V (rel. Hg/HgO). When the current density of more than 100  $\text{mA}/\text{cm}^2$  cathodes with all catalysts offered by us in this work have lower value of potential than the similar cathodes described in the scientific literature. In contrast to the cathodes, catalyst  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  does not render influence on electrochemical activity of the anode.

*Key words:* electrochemical activity, current density, potential, water electrolysis, catalyst.

При плотности тока более 100  $\text{mA}/\text{cm}^2$  катоды со всеми предложенными нами в данной работе катализаторами имеют более низкое значение потенциала, чем аналогичные катоды, описанные в научной литературе.

В отличие от катодов катализатор  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  не оказывает влияния на электрохимическую активность анода.

Для успешной работы  $\text{H}_2$ – $\text{O}_2$  топливных элементов требуются реагенты, не содержащие примесей, которые могут ухудшать электрохимические характеристики электродов за счёт отравления катализаторов. Такими реагентами являются водород и кислород, получаемые электролизом воды.

В последнее время продолжают исследования, направленные на разработку и практическое использование электродов с серосодержащими катализаторами [1–9]. В работах [1–8] в качестве катализаторов не применялись сплавы-абсорбенты водорода.

В работе [9] предложен способ изготовления катода для выделения водорода в 30%-ном растворе NaOH, который заключается в нанесении на никель композитного покрытия  $\text{LaNi}_{3.7}\text{Al}_{1.3}/\text{Ni–S–Co}$ . Как указано в данной статье, покрытие Ni–S–Co наносилось на электрод путём электроосаждения из водного раствора, а  $\text{LaNi}_{3.7}\text{Al}_{1.3}$  — из расплава  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ – $\text{La}_2\text{O}_3$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Целью данной работы является разработка эффективного способа получения  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  в процессе электролиза воды с использованием электродов, активированных путём электрохимического осаждения покрытий из Ni–S–Co,  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  или их сочетаний.

**МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА**

В качестве основы электродов применялась никелевая сетка № 016 (ГОСТ 6613-86). Активация электродов площадью 5  $\text{cm}^2$  проводилась в растворе следующего состава:  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  — 200 г/л,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  — 20 г/л,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  — 20 г/л,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  — 20 г/л.

В указанный раствор добавляли порошок размолотого сплава — абсорбента водорода  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  в количестве 2 г/л после выщелачивания из него алюминия в 30%-ном водном растворе NaOH в течение 1 ч при комнатной температуре.

Электроосаждение катализатора Ni–S–Co осуществляли одновременно с частицами сплава-абсорбента водорода при плотности тока 10–50  $\text{mA}/\text{cm}^2$  в течение 0.5–1 ч при температуре 18–20°C. Покрытия, полученные при плотности тока от 20 до 50  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , имели недостаточную адгезию и осыпались в процессе испытания электродов. Поэтому для изготовления электродов была выбрана плотность тока 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , которая позволяла получать достаточно прочный активный слой.

Исследование электрохимической активности электродов осуществлялось в результате анализа вольтамперограмм, снятых в гальваностатическом режиме в интервале плотностей тока от 10 до 600  $\text{mA}/\text{cm}^2$  при температуре 20–80°C в 30%-ном растворе КОН или NaOH (марка чда.). Погрешность измерения силы тока не превышала  $\pm 0.5\%$ , а потенциала — ( $\pm 1$ ) мВ.

Потенциал измеряли относительно электрода сравнения Hg/HgO/OH<sup>-</sup>.

Массу активного слоя варьировали путём изменения времени электроосаждения катализатора на никелевую сетку в пределах от 0.5 до 1 часа.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены зависимости плотности тока от температуры электролита (30%-ный КОН) при постоянном потенциале  $E = -1.10$  В для катодов с различными активными слоями. Как следует из этих данных, наименьшей электрохимической активностью обладает катод с активным слоем  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  (кривая 1), а наибольшей — из того же сплава с добавкой Ni-S-Co, причём при увеличении времени покрытия от 0.5 до 1 ч (кривые 3, 4) плотность тока на таких катодах при температуре 80°C возрастает от 400 до 600  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . При увеличении температуры электролита от 20 до 80°C на катодах с комбинированным катализатором (кривая 4) плотность тока возрастает в 4 раза.

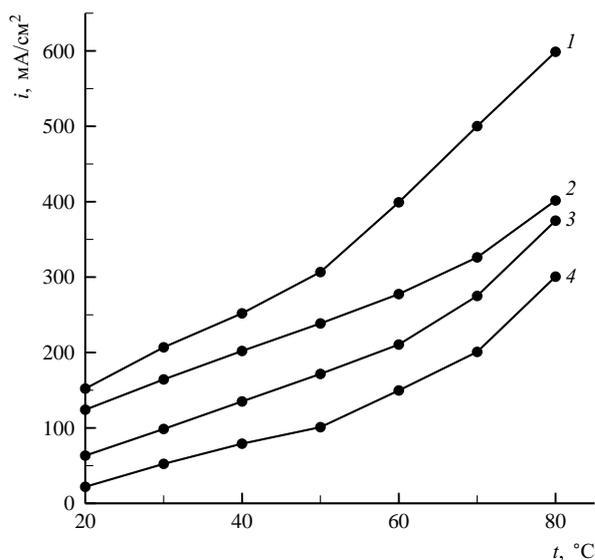


Рис. 1. Зависимость плотности тока при потенциале  $-1.10$  В от температуры электролита (30%-ном растворе КОН) для катодов с различными активными слоями: 1 —  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ ; 2 — Ni-S-Co; 3 —  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}/\text{Ni-S-Co}$ ; 4 —  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}/\text{Ni-S-Co}$ . Время покрытия: 0.5 ч (1, 2, 3), 1 ч (4)

На рис. 2 приведены зависимости потенциала катодов от логарифма плотности тока для различных катализаторов при температуре 80°C в 30%-ном NaOH. Кривая 1 построена по данным работы [9] для катода с катализатором Ni-S-Co, нанесённым на  $\text{LaNi}_{3.7}\text{Al}_{1.3}$  после выщелачивания Al в 20%-ном растворе NaOH. Для сравнения кривые 2–4 иллюстрируют результаты наших исследований электрохимической активности катодов.

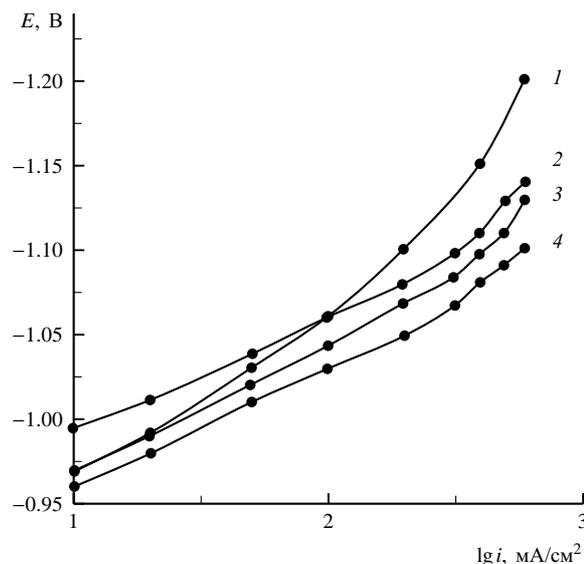


Рис. 2. Зависимость потенциала катода от логарифма плотности тока для катодов с различными катализаторами в 30%-ном растворе NaOH при 80°C: 1 —  $\text{LaNi}_{3.7}\text{Al}_{1.3}/\text{Ni-S-Co}$ ; 2 —  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}/\text{Ni-S-Co}$ ; 3 — Ni-S-Co; 4 —  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ .

Как видно из этих данных, при плотностях тока более 100  $\text{mA}/\text{cm}^2$  ( $\lg i = 2$ ) все исследованные нами катализаторы характеризуются более низкими значениями потенциала при постоянной плотности тока.

При потенциале  $-1.10$  В катод с катализатором, предлагаемым в работе [9], имеет плотность тока 200  $\text{mA}/\text{cm}^2$  ( $\lg i = 2.3$ ), а с катализаторами, исследованными в данной работе, — от 300 до 600  $\text{mA}/\text{cm}^2$  ( $\lg i = 2.50$ – $2.78$ ).

Таким образом, наряду с упрощением способа изготовления катоды, соответствующие кривым 2–4 при плотности тока выше 100  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , обладают существенно большей электрохимической активностью, чем катод с катализатором, соответствующим кривой 1.

На рис. 3 приведена зависимость потенциала от логарифма плотности тока для анодов с катализаторами  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}/\text{Ni-S-Co}$  (кривые 1–3) и Ni-S-Co (кривые 1'–3') при различной температуре электролита (30%-ном NaOH). Катодная плотность тока при покрытии электрода составляла 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Время покрытия — 1 ч.

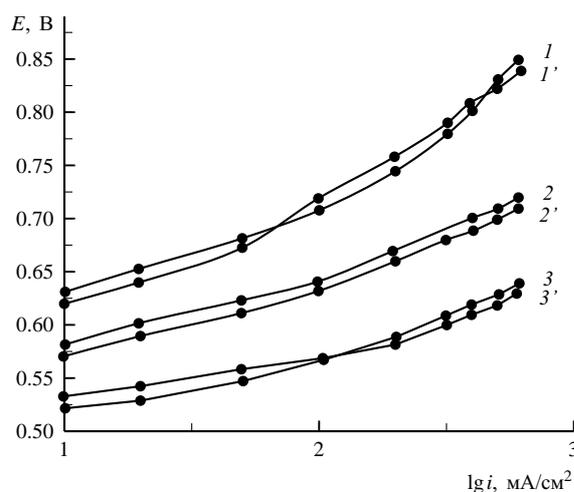


Рис. 3. Зависимость потенциала от логарифма плотности тока для анодов с различными катализаторами: 1, 2, 3 —  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}/\text{Ni-S-Co}$ ; 1', 2', 3' —  $\text{Ni-S-Co}$ . Температура электролита: 20°C (1, 1'); 40°C (2, 2'); 80°C (3, 3')

Как видно из рис. 3, зависимости для катализаторов со сплавом, абсорбирующим водород, и без него при одинаковой температуре электролита практически совпадают. Таким образом, в отличие от катодов  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  не оказывает влияния на электрохимическую активность анода.

#### ВЫВОДЫ

При увеличении температуры электролита (30% КОН) от 20 до 80°C плотность тока на катод

с катализатором  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}/\text{Ni-S-Co}$  (следовательно, и производительность электролизера по водороду) возрастает в 4 раза. Наряду с упрощением способа изготовления, катоды, изготовленные электроосаждением катализатора  $\text{Ni-S-Co}$  одновременно с частицами сплава-абсорбента водорода, обладают существенно большей электрохимической активностью, чем катоды с тем же катализатором, нанесенном на электрод после предварительного покрытия его сплавом-абсорбентом из расплава  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . В отличие от катодов, сплав-абсорбент водорода  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  не оказывает влияния на электрохимическую активность анода.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vandenborre H., Vermeizen Ph., Leysen R.* // *Electrochim. Acta.* 1984. Vol. 29, № 3. P. 297.
2. *Коровин Н. В., Савельева О. Н., Доганова Т. Л., Удрис Я.* // *Электрохимия.* 1987. Т. 23, № 5. С. 707.
3. *Sabela R., Paseka I.* // *J. Appl. Electrochem.* 1990. Vol. 20, № 3. P. 500.
4. *Nidola A., Shira R.* // *Hydrogen Energy Progr.* Pergamon Press, N.Y., 1984. Part. V. P. 909.
5. *Бурштейн П. Х., Казаринов В. Е., Пиеничников А. Г. и др.* // *Электрохимия.* 1987. Т. 23, № 5. С. 711.
6. *Бурштейн П. Х., Астахов И. И., Гафарова О. А. и др.* // *Электрохимия.* 1990. Т. 26, № 3. С. 357.
7. *Крюков Ю. И., Чернышов С. Ф., Пиеничников А. Г. и др.* // *Электрохимия.* 1993. Т. 29, № 4. С. 504.
8. Пат. 2360041 RU / Крюков Ю. И., Пиеничников А. Г., Петренко Е. М. 2009. Бюл. № 18.
9. *Qing Han, Kuiren Liu, Jianshe Chen, Xujun Wei.* // *Intern. J. of Hydrogen Energy.* 2009. № 34. С. 71.