

А.В.Куций, Н.В.Машкова, Ф.Д.Манілевич, Л.Х.Козін

ЗАКОНОМІРНОСТІ ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ НА СТАЛЕВИХ КАТОДАХ, ПОВЕРХНЕВО МОДИФІКОВАНИХ ПЕНТАОКСИДОМ НІОБІЮ, ПРИ ЕЛЕКТРОЛІЗІ ЛУЖНОГО РОЗЧИНУ

Для деполяризації катодного виділення водню на сталевих електродах з лужного розчину запропоновано метод термічного модифікування поверхні електродів пентаоксидом ніобію. Встановлено, що перенапряга виділення водню на сталевих катодах після модифікування їх поверхні значно зменшується. Показано, що до і після модифікування поверхні сталевих катодів пентаоксидом ніобію виділення водню на них відбувається за однаковим стадійним механізмом і його швидкість лімітується кінетичними обмеженнями.

ВСТУП. Водень є універсальним енергоносієм, а також сировиною та реактивом, що використовується в багатьох галузях промисловості. Відомо 10 методів одержання водню [1]. Основна кількість водню виробляється шляхом парофазної конверсії природного газу (біля 85 %) [2]. За допомогою електролізу одержують тільки біля 4 % водню [2], хоча цей метод має ряд безсумнівних переваг порівняно з іншими методами, головними з яких є наступні [3]: висока чистота одержуваного водню (99.6—99.9 %), доступність та низька вартість сировини (води), простота технологічної схеми, висока надійність в експлуатації та простота обслуговування електролізерів, корисний побічний продукт (кисень). Основним недоліком, що стримує широке застосування електролізу як методу одержання водню, є великі затрати електроенергії на його проведення. Біля 70 % собівартості електролітичного водню складає саме вартість використаної електроенергії [3].

Затрати електроенергії на проведення електролізу при фіксованій величині струму визначаються напругою на клеммах електролізера, яка включає ряд складових згідно з формулою [3]:

$$U = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} + \eta_{\text{к}} + \eta_{\text{а}} + E_{\text{кон}} + E_{\text{диф}} + IR_{\text{з}} + IR_{\text{д}} + IR_{\text{м}}, \quad (1)$$

де $E_{\text{к}}$ та $E_{\text{а}}$ — термодинамічні рівноважні значення потенціалів катода та анода; $\eta_{\text{к}}$ та $\eta_{\text{а}}$ — перенапряга катодного виділення водню та анодного виділення кисню; $E_{\text{кон}}$ та $E_{\text{диф}}$ — концентраційна та дифузійна поляризації; I — сила струму; $R_{\text{з}}$, $R_{\text{д}}$ та $R_{\text{м}}$ — омичні опори відповід-

но електроліту, діафрагми та металевих провідників і контактів.

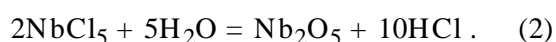
Окрім різниці рівноважних термодинамічних потенціалів анода і катода, яка при електрохімічному розкладанні води складає 1.229 В [1] при температурі 25 °С та атмосферному тиску, суттєві значення мають перенапряги відповідних катодного та анодного процесів. Мета даної роботи — розробка недорогих електродів з низьким значенням $\eta_{\text{к}}$ при електролізі лужного розчину та дослідження закономірностей катодного виділення на них водню. Серед доступних і досить дешевих матеріалів, які можна рекомендувати для виготовлення катодів водневих електролізерів, відносно низьке значення перенапряги катодного виділення водню має сталь [4].

Згідно з літературними даними, для зниження катодної перенапряги при одержанні водню електролізом лужного розчину випробувані різноманітні методи модифікування поверхні електродних матеріалів (фізичні, хімічні, електрохімічні), направлені на створення більш розвинутої та поруватої поверхні, а також на надання поверхні каталітичної активності у відповідній електродній реакції. Раніше був запропонований в якості катода для виділення водню нікель Ренея [4]. В останні десятиліття запропоновані різноманітні дво- і багатокомпонентні одно- і багат шарові поверхневі каталізатори катодного виділення водню. Наприклад, для модифікації поверхні катодів перспективними є ренеєвські сплави (Ni-Al-Mo, Ni-Mo-Ti-Al, Ni-Mo-Zn, Ni-Mo-Si-Al-O) [5] та скелетні каталізатори на основі нікелю та його сплавів, одержані

плазмовим напиленням [6]. Очевидно, що оптимальним є одночасне створення високорозвиненої, бажано, наноструктурованої та каталітично активної поверхні електродів.

У ряді робіт [7—11] встановлено, що каталітична активність різних електродів у реакції катодного виділення водню значно зростає при наявності на поверхні електродів адсорбованого кисню, оксидів або гідроксидів. При катодній поляризації таких електродів у розчині електроліту може відбуватись відновлення поверхневих оксидів та гідроксидів, у результаті чого утворюється дуже розвинена, можливо аморфна, поверхня продуктів відновлення з високою каталітичною активністю по відношенню до реакції виділення водню. В даній роботі для модифікування поверхні сталевих електродів з метою зниження перенапруги катодного виділення водню з лужного розчину випробуваний пентаоксид ніобію.

МЕТОДИКИ ТА МАТЕРІАЛИ. В якості вихідної сполуки ніобію для термічного модифікування поверхні сталі використали його пентахлорид, який при контакті з вологим повітрям та водою гідролізується. Після нагрівання продуктів гідролізу до 600—1000 °С утворюється пентаоксид ніобію, а сумарна реакція утворення пентаоксиду ніобію з його пентахлориду має наступний вигляд [12, 13]:



Вихідні пластинчаті електроди (сталь 12Х-18Н10Т) шліфували наждачним папером № 400 та обезжирювали содою і етиловим спиртом, після чого протравлювали в суміші кислот $\text{HCl} : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3 = 2:6:1$ протягом 5 хв. Для промивки електродів використовували воду, двічі перегнану в кварцевому апараті. Кашеподібні продукти гідролізу NbCl_5 нанесли на підготовлені електроди, висушили, після чого витримали в муфельній печі протягом 4 год при температурі 1100 °С. Температура плавлення Nb_2O_5 складає 1460—1510 °С [12—15], і в даній роботі вона не була досягнута. Однак на поверхні сталевих електродів було одержане тонке спечене покриття.

Для порівняльних досліджень катодного виділення водню з лужного розчину на поверхнево модифікованих та немодифікованих сталевих електродах застосували метод потенціоди-

намічних та гальванодинамічних поляризаційних кривих при невисокій швидкості розгортки потенціалу (2 мВ/с) або струму (0.5 мА/с). Катодні поляризаційні криві були одержані в 30 %-му розчині КОН при кількох температурах у діапазоні від 25 до 55 °С. Поляризаційні вимірювання виконали за допомогою потенціостата ІРС-Pro M, з'єданого з комп'ютером. Геометрична площа робочої поверхні досліджуваних електродів складала 1 см², неробоча поверхня була ізольована епоксидним лаком. Перед проведенням поляризаційних вимірювань на немодифікованих сталевих електродах їх робочу поверхню готували так само, як перед термічним модифікуванням. Для прискорення висушування споліскували електроди в етиловому спирті та видаляли залишки спирту та води за допомогою фільтрувального паперу.

Розчин лугу готували, використовуючи КОН кваліфікації х.ч. та воду, двічі перегнану в кварцевому апараті. Електрохімічні вимірювання виконали в стандартній скляній електрохімічній комірці, катодна та анодна камери якої були розділені крупнопористим скляним фільтром. Потенціал робочого електрода вимірювали відносно насиченого хлоридсрібного електрода (х.с.е.) порівняння, з'єданого зі скляним капіляром через електролітичний місток, заповнений насиченим розчином хлориду калію. В якості допоміжного електрода застосували нікелеву фольгу площею 10 см². Необхідну температуру розчину електроліту підтримували за допомогою термостата U-4, деаерацію розчину проводили високочистим аргонном.

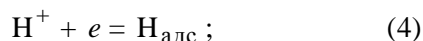
ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Деполяризуючу дію поверхневого шару модифікованих електродів на катодне виділення на них водню оцінювали, порівнюючи значення перенапруги виділення водню на немодифікованих та модифікованих електродах. Теоретично величина перенапруги η_k розраховується за рівнянням:

$$\eta_k = E_i - E_r, \quad (3)$$

де E_i — потенціал електрода при певному струмі виділення на ньому водню, а E_r — рівноважний потенціал водневого електрода в тому ж розчині [16, 17].

У даній роботі поляризаційні вимірювання виконувались на сталевих електродах, опущених у розчин лугу. Такі електроди при від-

сутності виділення на них водню не можуть вважатися водневими, оскільки за визначенням водневий електрод — це металева пластина, що омивається газоподібним воднем і опущена в розчин, який містить іони водню [16]. На інертному електроді в розчині лугу встановлюються наступні рівноваги [18]:



Ще складнішою є ситуація, коли одночасно з катодним виділенням водню утворюються інші електродні продукти, наприклад, гідрид металу електрода [19]. За таких умов вимірний стаціонарний потенціал неполяризованого електрода слід вважати тільки компромісним потенціалом кількох електродних процесів, а не рівноважним потенціалом водневого електрода.

Крім того, як зазначено в роботі [20], в багатьох випадках водень, що виділяється на катоді, взаємодіє з матеріалом катода, що приводить до істотної зміни властивостей катода. Багато металів розчиняють в собі водень, в результаті чого можуть збільшуватись параметри їх кристалічної ґратки, а також може суттєво змінюватись робота виходу електрона з металу [20]. Останнє має привести до зміни величини електрохімічної перенапруги. Залізо, яке є основним компонентом нержавіючої сталі, ендотермічно поглинає водень, який виділяється на ньому катодно [21]. Про зміну властивостей сталевих електродів при виділенні на них водню свідчить також те, що стаціонарне значення напруги на клеммах промислового електролізера з такими електродами при електролізі лужного розчину встановлюється тільки через кілька діб після запуску електролізера [3, 4]. Таким чином, рівноважний потенціал, який вимірюється за умов, коли водень на електроді не виділяється, відповідає електроду, фізико-хімічні властивості якого відрізняються від властивостей електрода при виділенні на ньому водню. У такому випадку вимірні значення E_i та E_r будуть стосуватись певною мірою різних електродних матеріалів.

У даній роботі розраховували різницю між потенціалом поляризованого електрода та стаціонарним потенціалом неполяризованого електрода ($E_{\text{ст}}$) і, враховуючи попередні викладки, розглядали її як уявну перенапругу виділення водню. Саме ця величина має практичне зна-

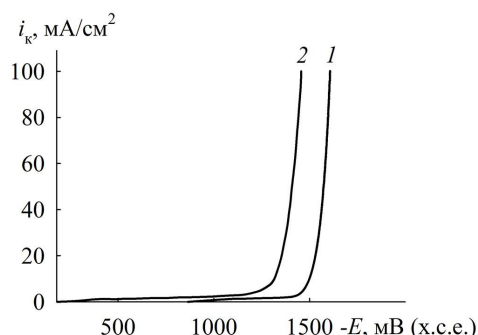


Рис. 1. Десяті залежності густини струму виділення водню з 30 %-го розчину КОН (25 °С) від потенціалу сталевих катодів до (1) та після (2) термічного модифікування їх поверхні пентаоксидом ніобію.

чення для оцінки зменшення напруги на клеммах електролізера в результаті деполіризації електродних процесів.

Слід зазначити, що пентаоксид ніобію, який знаходиться на поверхні модифікованих електродів, може частково розчинятись у розчині лугу з утворенням ніобату калію, що приводить до зміни морфології поверхні, особливо при катодному виділенні на ній водню. Для відстеження впливу зміни властивостей електродів при виділенні на них водню на величину розрахованої перенапруги проводили циклічні багаторазові (до 10 циклів) поляризаційні вимірювання від стаціонарного потенціалу неполяризованого електрода до заданого потенціалу або струму (прямий хід) і знову до початкового значення потенціалу або нульового струму (зворотний хід). Встановлено, що результати поляризаційних вимірювань на поверхнево модифікованих сталевих катодах значно залежать від кількості циклічних вимірювань. Перенапруга виділення водню на модифікованому електроді суттєво зменшується при проведенні десяти циклів поляризаційних вимірювань, і тільки результати дев'ятого та десятого циклів практично співпадають. Тому для аналізу закономірностей катодного виділення водню на досліджених електродах використали дані десятих поляризаційних кривих прямого ходу, тобто дані, одержані на стабілізованих електродах. На рис. 1 співставлені десяти залежності густини струму від потенціалу, одержані на немодифікованому сталевому електроді та на електроді, поверхнево модифікованому пентаоксидом ванадію. Видно, що водень виділяється катодно на досліджених електродах при до-

силь високим негативним значенням потенціалу, причому модифікування сталевих електродів пентаоксидом ніобію приводить до зміщення потенціалів виділення водню в область менш негативних значень.

Для розрахунку уявної перенапруги виділення водню потрібні були значення стаціонарного потенціалу електродів при відсутності поляризації. Такі значення встановлювалися через 60—90 хв після відключення катодної поляризації. При цьому значення $E_{ст}$, які встановлювалися на поверхнево модифікованих електродах після проведення десяти катодних циклічних поляризаційних вимірювань, значно відрізнялись від початкових їх значень. Початковий стаціонарний потенціал неполяризованого сталевго електрода, модифікованого пентаоксидом ніобію, складав -188 мВ відносно насиченого хлоридсрібного електрода порівняння, а після одержання на ньому десяти циклічних катодних поляризаційних кривих і відключення поляризації встановився потенціал, який складав -1028 мВ при температурі 25 °С.

На рис. 2 приведені залежності густини струму виділення водню на немодифікованому та модифікованому сталевих електродах від перенапруги, розрахованої за даними десятих поляризаційних кривих і значеннями $E_{ст}$, які встановлювалися після завершення десяти циклічних вимірювань. Видно, що перенапруга виділення водню на модифікованих сталевих електродах значно менша, ніж на немодифікованих. При густині струму 100 мА/см² і температурі 25

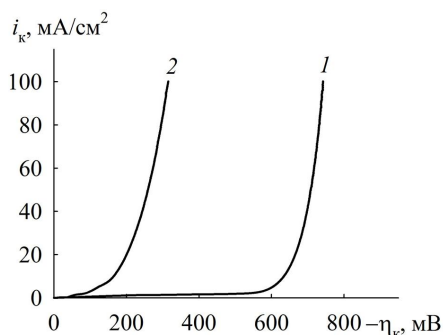


Рис. 2. Залежності густини струму виділення водню від перенапруги на сталевих катодах в 30 %-му розчині КОН (25 °С) за даними десятих поляризаційних кривих і значеннями $E_{ст}$ після завершення поляризаційних вимірювань: 1 — немодифікована сталь; 2 — сталь, модифікована Nb_2O_5 .

°С різниця в значеннях η_k на немодифікованій сталі та на сталі, модифікованій Nb_2O_5 , складає 426 мВ. Такий результат співпадає з даними, одержаними в роботі [11], де показано, що нікель, який проявляє високу початкову каталітичну активність у реакції катодного виділення водню з лужного розчину, з часом значно деактивується, в результаті чого суттєво зростає значення η_k . Однак введення в лужний розчин пентаоксиду ванадію, який за властивостями близький до використаного в даній роботі пентаоксиду ніобію, приводить до реактивації нікелевого катода і повернення η_k майже до початкового значення.

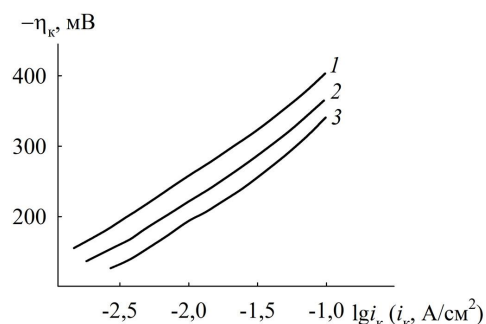


Рис. 3. Залежності перенапруги виділення водню від логарифма густини струму, одержані на сталевому катоді, модифікованому Nb_2O_5 , в 30 %-му розчині КОН при температурах: 1 — 25 , 2 — 40 , 3 — 55 °С.

Для дослідження механізму катодного виділення водню на поверхнево модифікованих сталевих електродах також використали дані десятих поляризаційних кривих, одержаних при трьох температурах розчину КОН. На рис. 3 приведені залежності перенапруги сталевго катода, модифікованого Nb_2O_5 , від логарифма густини струму виділення водню при температурах лужного розчину 25 , 40 та 55 °С. Видно, що значення η_k зменшуються при підвищенні температури. Нахили прямолінійних ділянок залежностей $\eta_k - \lg i_k$ змінюються від 131.3 до 133.0 мВ при зростанні температури від 25 до 55 °С.

На рис. 4 приведена залежність густини струму виділення водню на сталевому електроді, модифікованому Nb_2O_5 , від параметра $1/T$ при перенапрузі $\eta_k = 250$ мВ, яка відповідає області прямолінійних ділянок на кривих рис. 4. Тангенс кута нахилу ($\text{tg}\gamma$) одержаної прямолінійної залежності дорівнює $-1.61 \cdot 10^3$, а ефективна енергія активації, розрахована за формулою:

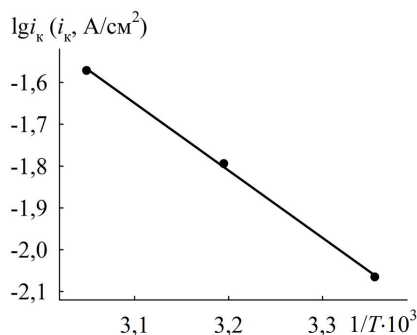


Рис. 4. Залежність логарифма густини струму виділення водню на сталевому електроді, поверхнево модифікованому пентаоксидом ніобію, від параметра $1/T$ при $\eta_k = 250$ мВ.

$$A = -2.303Rt\gamma, \quad (6)$$

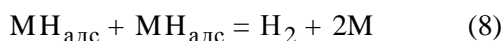
де R — універсальна газова константа, складає 30.85 кДж/моль. Таке значення A свідчить про кінетичний контроль швидкості катодного виділення водню на модифікованому сталевому електроді і про те, що прямолінійні ділянки кривих рис. 4 дійсно є тафелевими [22].

Виходячи із значень нахилів прямолінійних ділянок кривих рис. 3, можна зробити висновки, що можливими механізмами виділення водню на поверхнево модифікованому сталевому катоді з лужного розчину є механізми Фольмера–Тафеля, Фольмера–Гейровського або Тафеля–Горіучі [16]. При реалізації механізмів Фольмера–Тафеля і Фольмера–Гейровського швидкість катодного виділення водню визначається швидкістю електрохімічної реакції відновлення іонів водню з води з утворенням адсорбованого на поверхні електрода атомарного водню:

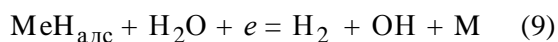


де M — матеріал електрода.

Далі адсорбований атомарний водень швидко рекомбінує за реакцією:



(механізм Фольмера–Тафеля) або десорбує в результаті реакції електрохімічної десорбції:



(механізм Фольмера–Гейровського).

Швидкість утворення адсорбованого атомарного водню з урахуванням того, що активність води фактично дорівнює 1, описується наступним кінетичним рівнянням:

$$i_k = k_k \exp\left(-\frac{\alpha F \eta_k}{RT}\right), \quad (10)$$

де k_k — константа швидкості реакції (7); α — коефіцієнт переносу електрона; F — число Фарадея.

З рівняння (10) випливає, що кутовий тафелевий коефіцієнт b_k визначається за формулою:

$$b_k = -2.303 \frac{RT}{\alpha F} \quad (11)$$

і дорівнює експериментальному його значенням за умови, що $\alpha = 0.45$.

Згідно з роботою [16], якщо швидкість катодного виділення водню лімітується швидкістю реакції рекомбінації (8), рівняння, що зв'язує перенапругу та швидкість електродного процесу, також має форму рівняння Тафеля:

$$\eta_k = a_k + b_k \lg i_k, \quad (12)$$

однак формула для розрахунку коефіцієнта b_k має наступний вигляд:

$$b_k = -2.303 \frac{RT}{2\delta F}, \quad (13)$$

де коефіцієнт δ є величиною, що характеризує природу адсорбції водневих атомів, і відображає тип ізотерми адсорбції ($0 < \delta < 1$). При значеннях δ , які відповідають вказаному діапазону, коефіцієнт b_k також може мати значення, близькі до одержаних експериментально.

Визначені в даній роботі значення кутових коефіцієнтів прямолінійних ділянок поляризаційних кривих виділення водню на немодифікованих сталевих електродах зростали від 132.7 мВ при 25 °С до 145.0 мВ при 55 °С. При цьому електродний процес в області прямолінійних ділянок протікав з кінетичними обмеженнями швидкості ($A = 48.1$ кДж/моль). Такі значення b_k практично співпадають з їх значеннями при виділенні водню на поверхнево модифікованих сталевих катодах, з чого можна зробити висновок, що механізм виділення водню на сталевому електроді після модифікування його поверхні пентаоксидом ніобію не змінюється.

ВИСНОВКИ. Для деполізації катодного виділення водню на сталевих електродах з лужного розчину в даній роботі запропонований метод термічного модифікування поверхні електродів пентаоксидом ніобію. У результаті катодних поляризаційних вимірювань на немодифікованих та на поверхнево модифікованих

сталевих електродах у 30 %-му розчині КОН встановлено, що на величину перенапруги катодного виділення водню на модифікованих електродах суттєвий вплив справляє тривалість електролізу і стан поверхні електрода. Тому для співставлення значень η_k на різних електродах використали дані, одержані на стабілізованих електродах. Значення η_k на сталевих катодах після модифікування їх поверхні пентаоксидом ніобію значно зменшуються. Різниця в значеннях η_k на немодифікованій сталі та на сталі, модифікованій Nb₂O₅, складає 426 мВ при 100 мА/см² і температурі 25 °С.

У результаті аналізу поляризаційних кривих, одержаних на поверхнево модифікованих та на немодифікованих електродах при кількох температурах лужного розчину, розраховані значення реальної енергії активації катодного виділення водню в області прямолінійних ділянок кривих та визначені кутові коефіцієнти прямолінійних ділянок відповідних поляризаційних кривих. Встановлено, що до і після модифікування поверхні сталевих катодів пентаоксидом ніобію швидкість виділення водню на них лімітується кінетичними обмеженнями і відбувається за однаковим стадійним механізмом.

РЕЗЮМЕ. Для деполаризації катодного виділення водороду на сталевих електродах из щелочного раствора предложен метод термического модифицирования поверхности электродов пентаоксидом ниобия. Установлено, что перенапряжение выделения водороду на сталевых катодах после модифицирования их поверхности значительно уменьшается. Показано, что до и после модифицирования поверхности сталевых катодов пентаоксидом ниобия выделение водороду на них происходит по одинаковому стадийному механизму и его скорость лимитируется кинетическими ограничениями.

SUMMARY. A method of thermal modification of electrode surface by niobium pentaoxide has been proposed for depolarization of cathodic hydrogen evolution on steel electrodes. It has been established that hydrogen evolution overvoltage on steel cathodes decreases greatly after modification of their surface. It has been shown that hydrogen evolution on steel electrodes proceeds by the same stepwise mechanism before and after modifi-

cation of their surface by niobium pentaoxide, and evolution rate is limited by kinetic restrictions.

ЛІТЕРАТУРА

1. Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология: проблемы и перспективы. -Киев: Наук. думка, 2006.
2. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. // Рос. хим. журн. -2006. -**50**, № 6. -С. 5—18.
3. Якименко Л.М., Модылевская И.Д., Ткачек З.А. Электролиз воды. -М.: Химия, 1970.
4. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. -М.: Химия, 1977.
5. Кулешов Н.В., Коровин Н.В., Герентьев А.А., Рыжиков А.В. // 1-й Международ. симп. по водородной энергетике, 1–2 ноября 2005 г., МЭИ. -Москва, 2005. -С. 156—163.
6. Крюков Ю.И., Луковцев В.П., Петренко Е.М. // Вестн. МИТХТ. -2010. -**5**, № 1. -С. 47—50.
7. Коровин Н.В. // Журн. общ. химии. -1992. -**62**, № 8. -С. 1688—1696.
8. Nidola A. // Int. J. Hydrogen Energy. -1984. -**9**, № 5. -Р. 367—375.
9. Maximovitch S., Durand R. // J. Electroanal. Chem. -1983. -**149**, № 1–2. -Р. 273—277.
10. Коровин Н.В., Козлова Н.И., Куменко М.В. // Электрохимия. -1985. -**21**, № 3. -С. 383—387.
11. Abouatallah R.M., Kirk D.W., Thorpe S.J., Graydon J.W. // Electrochim. Acta. -2001. -**47**, № 4. -Р. 613—621.
12. Речи Г. Курс неорганической химии. -М.: Мир, 1966. -Т. II.
13. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г., Елютин А.В., Захаров А.М. Ниобий и тантал. -М.: Металлургия, 1990.
14. Краткая химическая энциклопедия / Гл. ред. И.Л.Кнунянц. -М.: Изд-во "Советская энциклопедия", 1961.
15. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. -Киев: Наук. думка, 1974.
16. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. -М.: Высш. шк., 1984.
17. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. -М.: Химия, КолосС, 2008.
18. Городынский А.В. Вольтамперометрия: Кинетика стационарного электролиза. -Киев: Наук. думка, 1988.
19. Soares D.M., Teschke O., Torriani I. // J. Electrochem. Soc. -1992. -**139**, № 1. -Р. 98—105.
20. Майтак Г.П. // Записки Института химии АН УРСР. -1939. -**VI**, № 1. -С. 45—54.
21. Гаврилова Н.В., Шалимов Ю.Н., Харченко Е.Л. // Электротехн. комплексы и системы управления. -2008. -№ 1. -С. 60—65.
22. Томилов Б.И., Лошкарев И.А. // Докл. АН СССР. -1963. -**151**, № 4. -С. 894—897.