

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ СНИЖЕНИЯ ЗАТРАТ ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ВОДОРОДА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

Козин Л.Ф., Манилевич Ф.Д.*, Машкова Н.В., Куций А.В.

Институт общей и неорганической химии НАН Украины,

просп. Палладина, 32/34, Киев-142, 03680 Украина

Факс: 38 (044) 424 3070

E-mail: fedor@ionc.kar.net

Введение

Среди известных методов получения водорода электролиз водных щелочных растворов отличается экологической безвредностью и высокой чистотой получаемого водорода. Расходуемым сырьем при таком получении водорода является вода, которая регенерируется после использования водорода как энергоносителя. Однако для получения водорода электролизом необходимы значительные затраты электроэнергии, поэтому в настоящее время электрохимическое выделение водорода из воды применяется, в основном, только в тех случаях, когда нужен высокочистый водород [1, 2].

Расход электроэнергии на проведение электролиза при заданной величине тока определяется напряжением на электролизере, которое включает несколько основных составляющих в соответствии со следующей формулой:

$$U = E_T + |\eta_k| + |\eta_a| + IR, \quad (1)$$

где E_T – разность термодинамических равновесных потенциалов анода и катода ($E_T = 1.229$ В при 25°C [1]), η_k и η_a – соответственно катодное и анодное перенапряжение, IR – омические потери напряжения. В условиях реального электролиза щелочных растворов с выделением водорода и кислорода напряжение на электролизерах почти в два раза превышает значение E_T . Согласно формуле (1), очевидным путем снижения напряжения на электролизерах является уменьшение перенапряжения катодного и анодного процессов, что и было целью данной работы.

Результаты и обсуждение

Значение перенапряжения выделения водорода на катоде (η_k) при прочих равных условиях электролиза зависит от природы и состояния поверхности электродов. На таких относительно недорогих металлах как Ni, Co, Mo и W катодное выделение водорода происходит при значениях η_k , более высоких, чем на платиновых, но более низких, чем на остальных металлах. В настоящей работе для снижения перенапряжения выделения водорода на никеле и кобальте предложено

модифицировать их поверхность двойными сплавами этих металлов с молибденом или вольфрамом. Исследована также возможность применения в качестве катодной основы титана.

Электрохимическое нанесение сплавов на поверхность катодных основ выполнили из щелочных и слабощелочных электролитов при повышенных температурах. Получили тонкие осадки сплавов Co-Mo с содержанием Mo около 86 %, Ni-W с содержанием W около 33 % и Ni-Mo с содержанием Mo около 25 %. Для усиления сцепления сплавов с титаном помимо механической полировки, обезжиривания и травления титана в смеси HNO_3 и HF применили эффект Роуланда, для чего в раствор электролита добавили трилон Б. При наличии в растворе трилона Б происходит растворение поверхностных оксидов и активирование поверхности титанового электрода.

Как следует из рис. 1, перенапряжение выделения водорода на никеле, модифицированном сплавами Ni-W и Ni-Mo, значительно ниже, чем на немодифицированном, причем сплав Ni-Mo является более эффективным деполяризатором, чем сплав Ni-W.

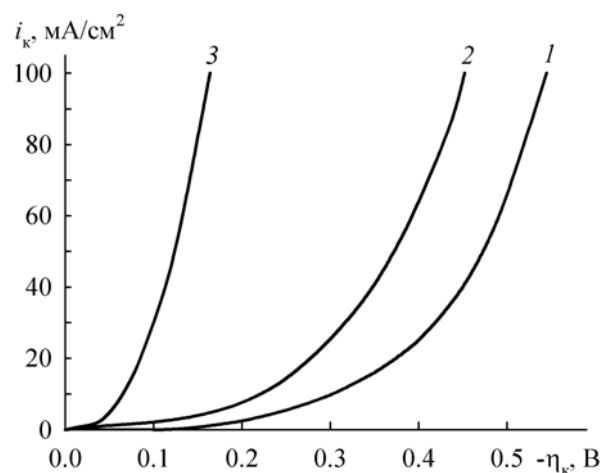


Рис. 1. Потенциодинамические поляризационные (4 мВ/с) кривые выделения водорода из 30 % раствора КОН (65°C) на вращающихся дисковых (980 об/мин) электродах: 1 – Ni, 2 – Ni, модифицированный сплавом Ni-W, 3 – Ni, модифицированный сплавом Ni-Mo.

На рис. 2 сопоставлены зависимости плотности тока выделения водорода от η_k , полученные на активированном в смеси HNO_3 и HF титане и на титане, модифицированном сплавом Co-Mo.

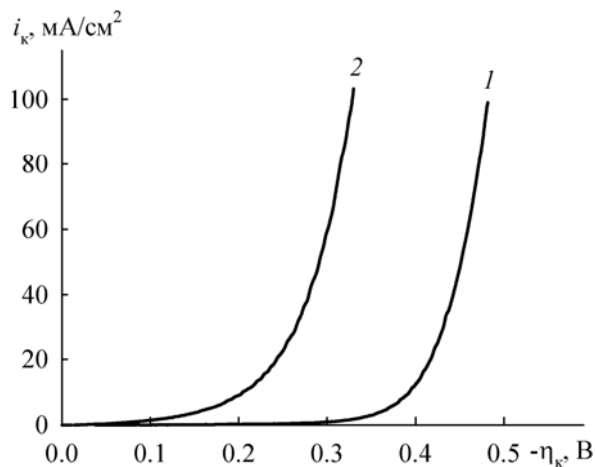


Рис. 2. Потенциодинамические поляризационные (5 мВ/с) кривые выделения водорода из 30 % KOH (20°C) на следующих катодах: 1 – Ti, 2 – Ti, модифицированный сплавом Co-Mo.

Причинами наблюдающейся деполяризации выделения водорода на модифицированном электроде по сравнению с немодифицированным могут быть большая развитость поверхности сплава (см. рис. 3) и его каталитическая активность в реакции выделения водорода.

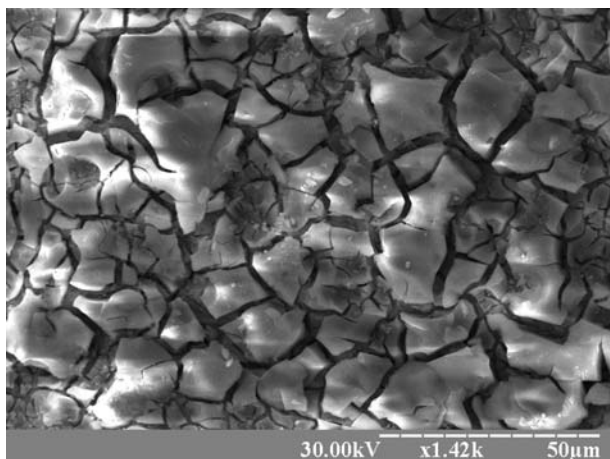


Рис. 3. Микрофотография поверхности сплава Co-Mo на титановом катоде.

Для снижения перенапряжения анодного процесса (η_a) помимо модифицирования поверхности анодов сплавами с низкими значениями η_a использовали газы, окисляющиеся на анодах при перенапряжениях меньших, чем перенапряжение анодного выделения кислорода. Показано, что пропускание вдоль поверхности никелевого анода природного газа приводит к снижению η_a на 65 мВ при плотности тока 10 mA/cm^2 и температуре 65°C.

Для усиления деполяризующего действия водорода при анодном выделении кислорода предложено генерировать водород непосредственно на поверхности электрода, применяя импульсный переменноточковый электролиз.

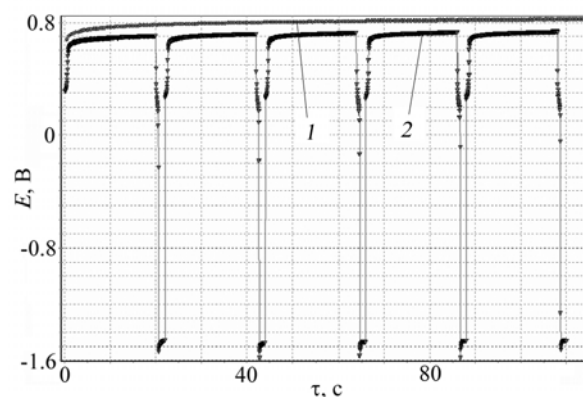


Рис. 4. Хронопотенциограммы никелевого электрода при стационарном ($i_a = 50 \text{ mA}/\text{cm}^2$) (1) и импульсном переменноточковом ($i_a = 50 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $\tau_a = 20 \text{ с}$; $i_k = 50 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $\tau_k = 2 \text{ с}$) (2) электролизе в 30 % растворе KOH (20°C).

Сопоставленные на рис. 4 хронопотенциограммы свидетельствуют, что максимальное перенапряжение каждого анодного импульса на 100-120 мВ меньше перенапряжения при стационарном электролизе, а среднее значение η_a при импульсном электролизе не превышает 70% от η_a при стационарном электролизе.

Выводы

1. Эффективными деполяризаторами катодного выделения водорода из щелочных растворов являются сплавы металлов VIb-подгруппы (Mo, W) с металлами семейства железа, электрохимически нанесенные на поверхность электродов.
2. Значительное уменьшение перенапряжения анодного выделения кислорода из щелочных растворов возможно при использовании газов-деполяризаторов и применении импульсного переменноточкового электролиза.
3. В результате комбинирования различных методов деполяризации электродных процессов может быть достигнута значительная экономия электроэнергии при электрохимическом получении водорода.

Литература

1. Козин Л.Ф., Волков С.В. Водородная энергетика и экология. – Киев: Наукова думка, 2002. –336 с.
2. Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология. Проблемы и перспективы. –Киев: Наукова думка, 2006. –776с.