

УДК: 541.135.5

РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ СПОСОБОВ АКТИВАЦИИ АНОДОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИЗА ВОДЫ

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 01.02.11.

Исследована электрохимическая активность анодов на основе никелевой сетки для электролиза воды. Активация анодов проводилась тремя способами:

- 1) химическим покрытием серосодержащими соединениями никеля и железа;
- 2) погружением в раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (до pH=3);
- 3) погружением в раствор $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (до pH=3).

В качестве электролита при испытании электродов использовали водный раствор 6М КОН. Плотность тока варьировали в диапазоне от 1 до 600 мА/см² при температуре 20, 50 и 70°C. Наибольшей электрохимической активностью обладают аноды, активированные по способу 3. При активации по этому способу потенциал анода при плотности тока 600 мА/см² и температуре 70°C составляет +0.57 В (относительно оксидно-ртутного электрода сравнения).

Ключевые слова: топливный элемент, электрохимическая активность, плотность тока, потенциал, электролиз воды, электрокатализатор.

Electrochemical activity of anodes on the basis of a nickel mesh grid for water electrolysis is investigated. Activation of anodes was made by three ways:

- 1) chemical covering sulfur-containing compounds of nickel and iron;
- 2) immersing in solution $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (till pH=3);
- 3) immersing in solution $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (till pH=3).

The water solution 6M KOH was used as the electrolyte while the electrodes testing. Current density varied in a range from 1 to 600 mA/cm² at temperature 20, 50 and 70°C. The greatest electrochemical activity have anodes activated by the third method. The anode potential at current density 600 mA/cm² and temperature 70°C is equal +0.57 V (concerning Hg/HgO – the comparison electrode).

Key words: fuel cell, electrochemical activity, current density, potential, water electrolysis, electrocatalyst.

Стабильность работы электрохимических генераторов энергии (ЭХГ), например водородно-кислородных топливных элементов, зависит от степени чистоты реагентов. Кислород, который удовлетворяет требованиям стабильной работы такого источника тока, может быть получен электролизом воды на аноде, активированном различными способами.

Проблеме увеличения электрохимической активности электродов путем их активации серосодержащими электрокатализаторами посвящён ряд работ [1–7]. В основном в них рассматривается вопрос об увеличении электрохимической активности катодов. В работе [5] получены результаты, позволяющие считать электрокатализатор, состоящий из химических соединений никеля, кобальта и серы, приемлемым для активации анодов для электролиза воды. В указанной работе предлагается способ активации никелевых электродов, который заключается в многократном погружении электродов в раствор солей никеля и кобальта, содержащий также уксусную кислоту и дитионит натрия.

Настоящая работа посвящена разработке более простых способов активации анодов для электролиза воды. Упрощение заключается в однократном погружении электродов из никелевой сетки в активирующий раствор.

Целью данной работы является разработка эффективных способов активации анодов из никелевой сетки путем химического нанесения покрытий, содержащих серу.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве основы электродов применялась никелевая сетка № 016 (ГОСТ 6613-86). Активация электродов площадью 5 см² проводилась тремя способами:

- 1) погружением в раствор следующего состава: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 200 г/л, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 20 г/л, H_3BO_3 – 20 г/л, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – 20 г/л;
- 2) погружением в раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (10 или 20 г/л) + H_2SO_4 (до pH=3);
- 3) погружением в раствор Na_2S (10 или 20 г/л) + H_2SO_4 (до pH=3).

После обезжиривания содой (Na_2CO_3) и промывки дистиллированной водой неактивирован-

ный электрод из никелевой сетки № 016 погружали в активирующий раствор на различное время (от 2 до 24 ч). После извлечения из раствора, промывки в дистиллированной воде и сушки фильтровальной бумагой определяли электрохимическую активность электродов по отношению к реакции выделения кислорода в водном растворе 6М КОН (марка чда). За меру электрохимической активности принимали потенциал электрода (относительно оксидно-ртутного электрода сравнения) при постоянной плотности тока или плотности тока при постоянном значении потенциала. Исследование электрохимической активности электродов осуществлялось в результате анализа вольтамперограмм, снятых в гальваностатическом режиме в интервале плотностей тока от 1 до 600 мА/см² при температуре 20, 50 и 70°С.

Погрешность измерения силы тока не превышала ±0.5%, а потенциала ±1мВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены значения плотности тока при потенциале +0.6 В для электродов, активированных в растворе с различной концентрацией Na₂S₂O₃, в зависимости от температуры раствора 6М КОН. Время активации электрода 20 ч.

Как следует из данных, приведенных в табл. 1, при увеличении концентрации Na₂S₂O₃ от 10 до 20 г/л плотность тока при одинаковом значении потенциала возрастает в несколько раз. Было установлено, что при концентрации Na₂S₂O₃ больше 20 г/л потенциал электрода при постоянной плотности тока выше, поэтому дальнейшее увеличение концентрации Na₂S₂O₃ нецелесообразно. Оптимальной концентрацией следует считать 20 г/л Na₂S₂O₃.

В табл. 2 приведены значения плотности тока при потенциале +0.6 В для различного времени ак-

Таблица 1

Плотность тока, измеренная при разных температурах 6М КОН, на электродах, активированных в растворах с различной концентрацией Na₂S₂O₃, мА/см²

Концентрация, г/л	Температура, °С		
	20	50	70
10	12	120	250
20	120	600	1000*

Примечание. Данные получены после второго способа активации; * – экстраполированное значение плотности тока.

Таблица 2

Плотность тока, измеренная при разных температурах 6М КОН, на электродах, активированных различное время, мА/см²

Время активации, ч	Температура, °С		
	20	50	70
2	20	120	240
4	25	160	300
8	100	400	600
20	120	600	1000*
24	50	200	400

Примечание. Данные получены после второго способа активации; * – экстраполированное значение плотности тока.

тивации анодов в активирующем растворе с концентрацией Na₂S₂O₃ = 20 г/л при pH = 3 и различной температуре раствора 6М КОН.

Рассмотрение результатов, приведенных в табл. 2, позволяет сделать вывод, что оптимальное время активации составляет 20 ч.

В табл. 3 приведены значения потенциала анодов при различной плотности тока, соответствующие трём способам их активации, которые указаны в методике экспериментов.

Как следует из данных, приведённых в табл. 3, наименьшие значения потенциала при одинаковой плотности тока наблюдаются в случае активации анодов по способу 3. Следовательно, этот способ позволяет получить активированные аноды с наибольшей электрохимической активностью по сравнению со способами 1 и 2.

Ранее на такой способ активации электродов нами был получен патент [8].

Таблица 3

Значение потенциала анода при различной плотности тока и разных способах активации (температура 6М КОН – 70°C; концентрация Na₂S₂O₃ или Na₂S – 20 г/л; время активации – 20 ч; pH=3), В

Способ активации	Плотность тока, мА/см ²				
	1	10	100	400	600
1	+0.48	+0.52	+0.55	+0.59	+0.61
2	+0.46	+0.49	+0.54	+0.57	+0.59
3	+0.44	+0.47	+0.51	+0.55	+0.57

Примечание. Доверительный интервал потенциала ± 2мВ.

ВЫВОДЫ

Совокупность приведённых в настоящем сообщении данных и сопоставление их с литературными источниками, в которых опубликованы аналогичные способы активации анодов для электролиза воды [5, 6], даёт возможность заключить:

1) активация электродов разработанными нами способами значительно проще;

2) получаемая электрохимическая активность анодов для электролиза воды, активированных по способу 3, находится на уровне лучших электрохимических характеристик анодов, изготовленных аналогичными способами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vandenborre H., Vermeizen Ph., Leysen R.* // *Electrochim. Acta.* 1984. Vol. 29, № 3. P. 297–301.

2. *Коровин Н. В., Савельева О. Н., Доганова Т. Л., Удрис Е. Я.* // *Электрохимия.* 1987. Т. 23, № 5. С. 707–709.

3. *Sabela R., Paseka I.* // *J. Appl. Electrochem.* 1990. Vol. 20, № 3. P. 500–505.

4. *Nidola A., Shira R.* // *Intern. J. Hydrogen Energy.* 1986. Vol. 11, № 7. P. 449–454.

5. *Бурштейн Р. Х., Казаринов В. Е., Пишеничников А. Г., Барбашова И. Е., Гафарова О. А., Обрушикова И. В.* // *Электрохимия.* 1987. Т. 23, № 5. С. 711–713.

6. *Бурштейн Р. Х., Астахов И. И., Гафарова О. А., Обрушикова И. В., Суриков В. В.* // *Электрохимия.* 1990. Т. 26, № 3. С. 357–359.

7. *Крюков Ю. И., Чернышов С. Ф., Пишеничников А. Г., Альтенталлер Л. И., Наумов И. П., Ляпин Я. С., Кузнецова Н. П.* // *Электрохимия.* 1993. Т. 29, № 4. С. 504–507.

8. Пат. 2405864 RU, МПК C1 C25B 11/04 (2006.01). Способ изготовления электрода для электрохимических процессов / Крюков Ю. И., Петренко Е. М. № 2009121630/15; заявл. 08.06.09; опубл. 10.12.10, Бюл. № 34. 4с.