

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ ЩЕЛОЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА ВОДЫ

© В. Н. Кулешов, Н. В. Кулешов, С. В. Курочкин

Национальный исследовательский университет «МЭИ»,
111250, г. Москва, Красноказарменная ул., д. 14
E-mail: KuleshovNV@mpei.ru

Поступила в Редакцию 25 сентября 2019 г.

После доработки 12 мая 2020 г.

Принята к публикации 5 июня 2020 г.

В работе представлено новое пористое покрытие электродов для электролизеров воды со щелочным электролитом, а также способы его модифицирования катализаторами реакции выделения водорода и кислорода. Покрытие сформировано из суспензии никель-кобальтового порошка в гальванической ванне для нанесения никель-кобальтового покрытия и характеризуется игольчатой структурой и развитой удельной поверхностью. Никель-кобальтовый порошок получен термическим разложением смешанного формиата никеля-кобальта в среде 1,4-бутандиола, являющегося модифицирующей добавкой гальванических ванн никелирования. Приведены результаты исследований новых электродных материалов физико-химическими и электрохимическими методами.

Ключевые слова: щелочной электролиз; пористое никель-кобальтовое покрытие электродов; термическое разложение формиатов металлов в среде многоатомных спиртов

DOI: 10.31857/S004446182008006X

Электролизеры воды со щелочным электролитом многие десятилетия используются в атомной и тепловой энергетике, в водородном цикле накопления энергии, вырабатываемой возобновляемыми источниками энергии. Основным преимуществом технологии щелочного электролиза перед электролизом с твердополимерным электролитом является отсутствие металлов платиновых группы в составе электрокатализаторов. Кроме того, щелочные электролизеры могут функционировать при температурах окружающей среды ниже -40°C , в то время как твердополимерные электролизеры необратимо теряют работоспособность при отрицательных температурах. Данный фактор позволяет эффективно использовать щелочной электролиз на удаленных энергообъектах, расположенных в условиях Крайнего Севера или на орбитальных космических станциях.

Энергоэффективность электролизера в первую очередь определяется свойствами диафрагменного материала [1, 2] и электрокаталитической активностью катода и анода. Известны работы по применению в щелочном электролизе никелевой пены [3, 4], поверхность которой модифицируют сплавом

Ni–Co–S или платиной [5]. В частности, в работе [6] красный фосфор осадили на металлическую пену (Ni–Fe) при температуре 600°C , однако авторы отмечают, что подобные системы обладают недостаточной стабильностью, вследствие чего каталитическая активность электродов значительно снижается через несколько десятков часов работы.

Другим направлением разработок высокоэффективных электродов является формирование пористого никелевого покрытия на поверхности никелевой сетчатой подложки методом совместного осаждения частиц никеля и электролитического никеля из гальванической ванны никелирования, содержащей суспензию никелевого порошка. Для дополнительного снижения перенапряжения выделения водорода и кислорода пористое никелевое покрытие модифицировали катализаторами катодных процессов Ni–P_x и Ni–Mo, а также катализаторами анодных процессов — никель-кобальтовой шпинелью NiCo₂O₄ [7]. Электроды, полученные данным способом, обладают высокой активностью и стабильностью. Коммерчески доступные никелевые порошки электролитический (ПНЭ) и карбонильный (ПНК-ОТ2) имеют доста-

точно большие размеры частиц: ПНЭ — от 50 до 100 мкм, а порошок ПНК-ОТ — 2 до 20 мкм, что ограничивает дальнейшее развитие электрохимически активной поверхности и размеров активных центров.

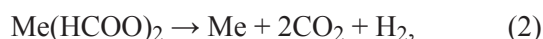
Увеличение активной электрохимической поверхности электрода и снижение размеров активных центров до субмикрометрового уровня возможно за счет применения более мелкодисперсного порошка для формирования пористого никелевого покрытия из гальванической ванны. Известны способы получения каталитических нанопорошков серебра, железа, кобальта, никеля, меди термическим разложением формиатов и оксалатов этих металлов [8–10].

Цель работы — улучшение характеристик электродов с пористым никелевым покрытием, разработанных ранее [7], за счет использования субмикрометрового никель-кобальтового порошка, синтезируемого термическим разложением смешанного формиата никеля-кобальта. Использование в качестве основы порошка с субмикрометровым размером частиц позволяет увеличить удельную рабочую поверхность пористого покрытия, развить пористость и увеличить число активных центров, необходимых для дальнейшего модифицирования катодной реакции выделения водорода и кислорода.

Экспериментальная часть

Смешанный формиат никеля-кобальта осаждали формиатом натрия из водного раствора хлоридов никеля и кобальта, взятых в молярном соотношении 1:1. Формиат натрия брали в избытке по отношению к стехиометрическому молярному количеству хлоридов никеля и кобальта. Отфильтрованный и промытый осадок высушивали при температуре 50°C, затем измельчали с помощью планетарной мельницы SPEX (США) и отсеивали на виброгрохоте Sieve Shaker M100 (Великобритания) с ситом 20 мкм.

В качестве рабочей среды для термического разложения смешанного формиата никеля-кобальта выбран двухосновный спирт — 1,4-бутандиол с температурой кипения 235°C. Термическое разложение проводили в закрытом реакторе при постоянном перемешивании, пропуская через раствор диоксид углерода (CO₂). Разложение формиата никеля-кобальта происходит в восстановительной атмосфере CO и H₂ по реакциям [8]



где Me — Ni и Co.

Получаемый порошок пирофорен и мгновенно окисляется при контакте с воздухом, поэтому его переносили в гальваническую ванну в виде суспензии в 1,4-бутандиоле. 1,4-Бутандиол является одной из стандартных рассеивающих добавок к электролиту для никелирования, позволяющей получать более равномерные покрытия.

Пористое никель-кобальтовое покрытие наносили из электролита состава (г·л⁻¹): NiSO₄·7H₂O — 350, NiCl₂·6H₂O — 60, CoSO₄ — 170, CoCl₂ — 30, H₃BO₃ — 60, суспензия никель-кобальтового порошка — 100. Аноды марки АН-2 расположены с двух сторон покрываемой сетки. Основа электродов с пористым покрытием — никелевая просечно-вытяжная сетка с размером ячейки 1 × 2 мм. Перед началом нанесения покрытия сетку обезжировали, протравливали азотной кислотой и подвергали циклированию в гальванической ванне.

Формирование пористого никель-кобальтового покрытия проводили в течение 1 ч при плотности тока 12.3 мА·см⁻² и рабочей температуре электролита 50°C. В процессе электролиза происходит одновременная адгезия частиц никеля-кобальта и восстановление ионов никеля и кобальта из электролита, что приводит к надежному закреплению порошка на поверхности сетки и его укрупнению до субмикрометровых размеров. Сформированное пористое покрытие непирофорно.

Электроды с пористым покрытием Ni-Co дополнительно модифицировали катализаторами катодных (Ni-Co-P_x) и анодных процессов (NiCo₂O₄). Для химического осаждения Ni-Co-P_x электрод с пористым никель-кобальтовым покрытием погружали в раствор состава (г·л⁻¹): NiCl₂·6H₂O — 20, CoCl₂·6H₂O — 10; NaH₂PO₂·10H₂O — 10. Осаждение проводили при температуре 30°C, время осаждения 1 ч. Формирование никель-кобальтовой шпинели проводили термическим разложением нитратов никеля и кобальта. Сетку с пористым никель-кобальтовым покрытием погружали в раствор Ni(NO₃)₂ и Co(NO₃)₂ в изопропиловом спирте. Нитраты никеля и кобальта брали в молярном соотношении 1:2. Пропитанный раствором нитратов электрод с пористым покрытием помещали в кварцевую трубку, нагревали до температуры 250°C, выдерживали в течение 2 ч, затем повышали температуру со скоростью 1 град/5 мин до 300°C и дополнительно выдерживали еще 3 ч. Для формирования плотного слоя шпинели операцию повторяли 3 раза.

Микрофотографии получены на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6380 LA (Япония). Анализ процентного содержания кобальта

в электроосажденном покрытии на просечно-вытяжной сетке проводили по градуировочной зависимости методом лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии SPEX LAES Matrix (Россия). Удельную площадь поверхности электродов исследовали методом контактно-эталонной порометрии на приборе Porotech (Канада). Исследования электрохимической активности полученных электродов проводили в трехэлектродной ячейке с помощью потенциостата SolartronParstat 1587 (Великобритания) при 80°C в 0.1 М растворе КОН. В качестве электрода сравнения использовали ртутно-оксидный электрод, вспомогательный электрод — платиновый площадью 2 см² и толщиной 1 мм.

Обсуждение результатов

Частицы пористого покрытия имеют игольчатую структуру (рис. 1, *a*) с длиной, значительно превышающей поперечное сечение. Структура катализатора катодных процессов Ni–Co–P_x (рис. 1, *б*) также имеет развитую поверхность и повторяет игольчатую структуру пористого покрытия, но размер частиц уменьшается.

Содержание кобальта в пористом никель-кобальтовом покрытии составляет 17 мас%, на рис. 2 приведены спектры атомной эмиссии, полученные для построения градуировочной зависимости.

Данные микроскопии о развитии поверхности и снижении размера частиц при модифицировании пористого никель-кобальтового покрытия катализатором Ni–Co–P_x хорошо коррелируют с результатами

исследований методом контактно-эталонной порометрии (рис. 3).

Пористое покрытие, полученное осаждением из суспензии порошка Ni–Co, характеризуется относительно узким интервалом распределения пор по радиусам в области 1–2 мкм и удельной пористостью до 2.3 см³·г⁻¹. При модифицировании пористого покрытия катализатором реакции выделения водорода Ni–Co–P_x удельная пористость покрытия изменяется незначительно, но развитие пористости обусловлено нанопорами с радиусами в интервале 40–80 нм. Удельная пористость электродов, модифицированных катализатором реакции выделения кислорода NiCo₂O₄, также незначительно отличается от немодифицированного пористого покрытия. При этом катализатор на основе никель-кобальтовой шпинели характеризуется наиболее широким интервалом распределения пор по радиусам — 1–5 мкм.

Сопоставление поляризационных кривых реакции выделения водорода на никелевой сетке (рис. 4, *a*, кривая 1) и на пористом никель-кобальтовом покрытии (рис. 4, *a*, кривая 2) и реакции выделения кислорода на никелевой сетке (рис. 4, *б*, кривая 1) и на пористом никель-кобальтовом покрытии (рис. 4, *б*, кривая 2) показывает, что электроды с пористым никель-кобальтовым покрытием характеризуются более развитой удельной поверхностью по сравнению с гладкой никелевой сеткой (подложкой электрода без покрытия). Изменение угла наклона поляризационных кривых позволяет судить об изменении механизма реакций выделения водорода и кислорода. В реакциях выделения водорода перенапряжение может быть снижено на 110–120 мВ при 300 мА·см⁻².

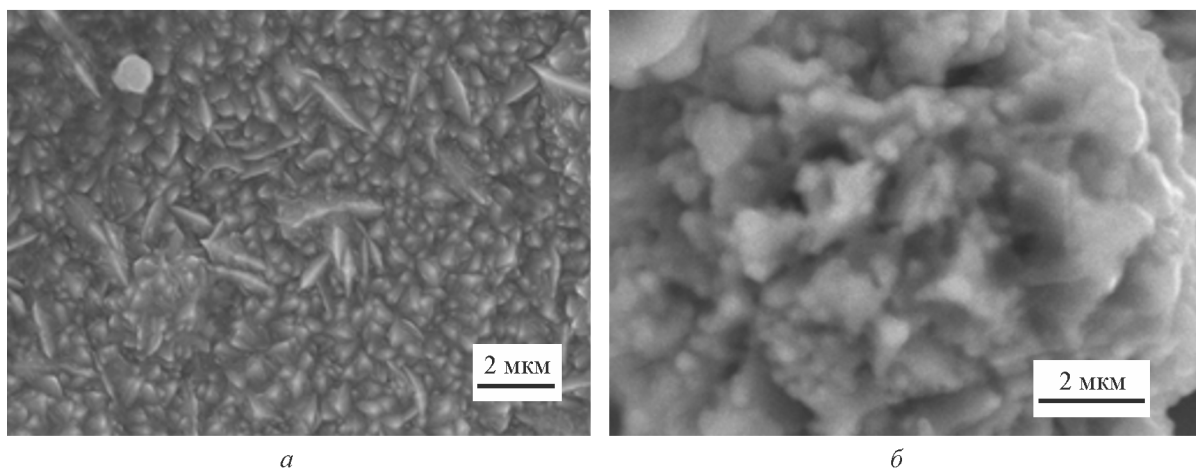


Рис. 1. Микрофотографии электродов.

Пористое покрытие, полученное осаждением никель-кобальтового порошка: *a* — исходное, *б* — модифицированное катализатором Ni–Co–P_x.

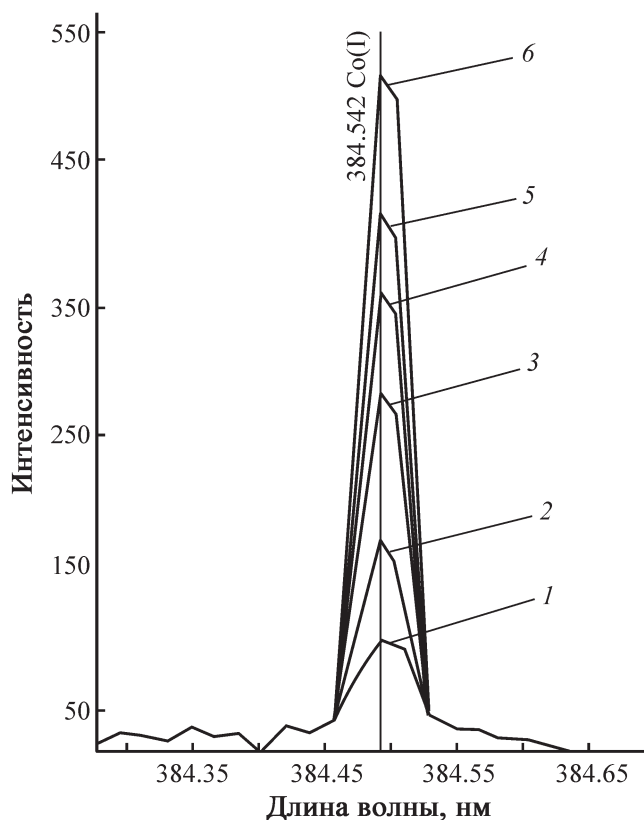


Рис. 2. Атомно-эмиссионный спектр кобальта в составе пористого электрода, полученного электроосаждением смешанного порошка Ni–Co.

Содержание кобальта в образцах, приготовленных для построения градуировочной зависимости (%): 1 — 3, 2 — 7, 3 — 13, 4 — 17, 5 — 20, 6 — 28.

Увеличение активности может быть объяснено формированием кристаллической решетки с более высокой энергией связи атомов Ni–Co с атомами водорода по сравнению с чистым никелем. Использование электродов с никель-кобальтовым покрытием позволяет снизить перенапряжение выделения кислорода на 100–110 мВ при $300 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Из более ранних исследований [11] известно, что снижению перенапряжения выделения кислорода способствует образование переходных оксидов металлов, например Ni_2O_3 . Можно предположить, что снижение перенапряжения может быть связано с образованием развитой структуры поверхностных оксидов на активных центрах пористого никель-кобальтового покрытия.

Модифицирование электродов катализатором Ni–Co–P_x позволяет снизить перенапряжение реакции выделения водорода на 80–100 мВ относительно немодифицированного пористого покрытия и на 200–220 мВ относительно гладкой никелевой сетки без покрытия при $300 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Тангенс угла наклона поляризационных кривых (параметр *b* уравнения Тафеля реакции выделения водорода на пористом никель-кобальтовом покрытии, модифицированном катализатором Ni–Co–P_x) отличается от параметра *b*, рассчитанного для реакции, протекающей на никелевой сетке и электроде с пористым никель-кобальтовым покрытием (см. таблицу). Каталитический эффект катализатора Ni–Co–P_x может быть объяснен образованием поверхностно-полимерных гидроксильных и других активных аморфных пленок.

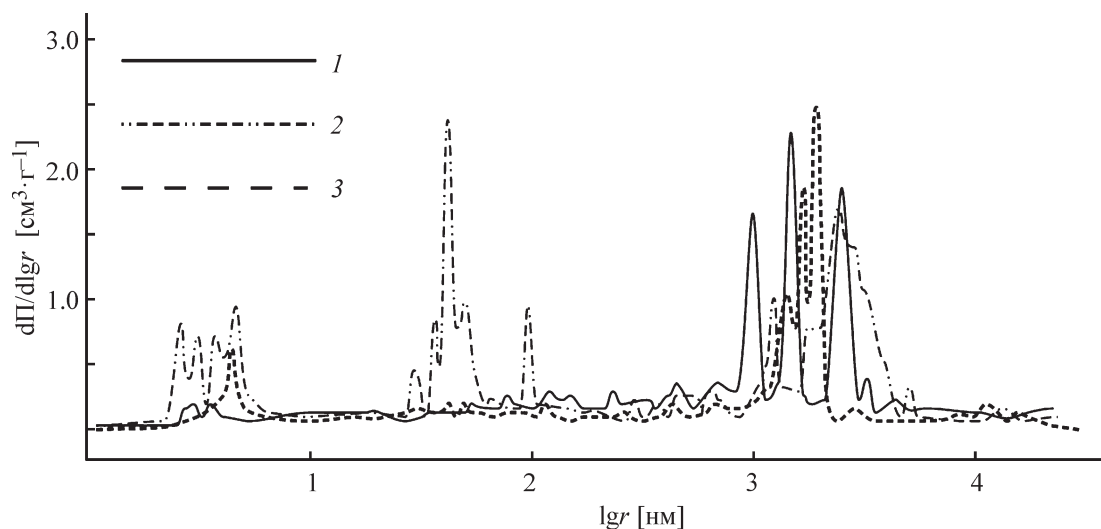


Рис. 3. Дифференциальное распределение пор по радиусам.

Электрод с пористым никель-кобальтовым покрытием: 1 — исходный, 2 — модифицированный Ni–Co–P_x, 3 — модифицированный NiCo₂O₄.

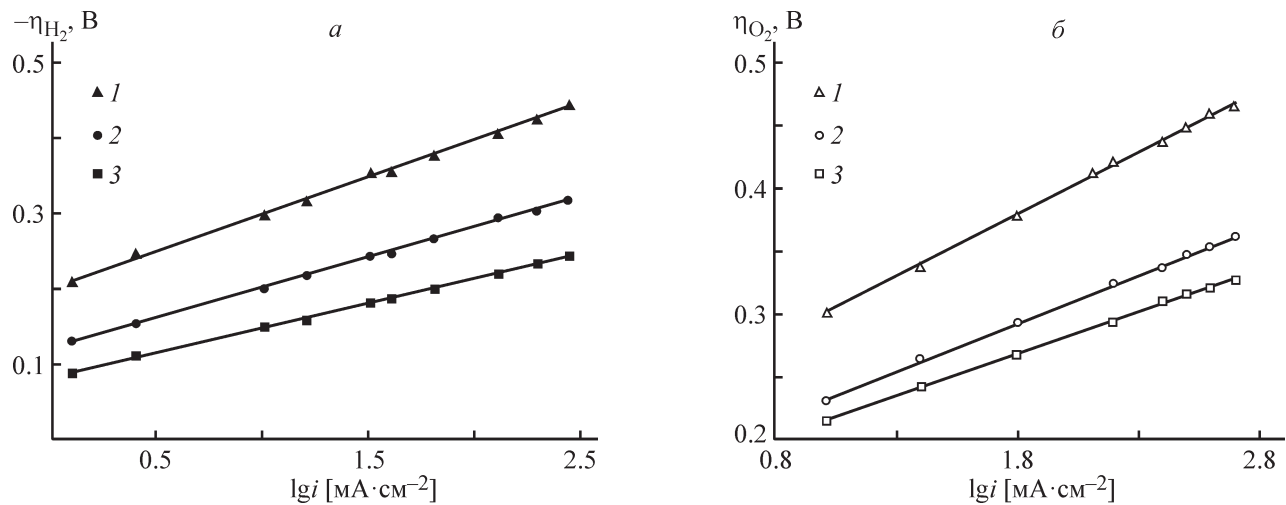


Рис. 4. Поляризационные кривые катализаторов.

a — реакция выделения водорода.

1 — никелевая сетка; 2 — пористое Ni–Co-покрытие; 3 — пористое Ni–Co-покрытие, модифицированное Ni–Co–P_x.

б — реакция выделения кислорода.

1 — никелевая сетка; 2 — пористое Ni–Co-покрытие; 3 — пористое Ni–Co-покрытие, модифицированное NiCo₂O₄.

Параметры уравнения Тафеля реакций выделения водорода и кислорода

Катализаторы катодных процессов			Катализаторы анодных процессов		
катализатор	<i>b</i> , мВ	<i>i</i> ₀ , mA·cm ⁻²	катализатор	<i>b</i> , мВ	<i>i</i> ₀ , mA·cm ⁻²
Ni-Сетка (гладкий никель)	–102	0.008	Ni-Сетка (гладкий никель)	95	9.666·10 ⁻³
Пористое покрытие	–82	0.044	Пористое покрытие	72	3.468·10 ⁻³
Пористое покрытие + Ni–Co–P _x	–55	0.052	Пористое покрытие + NiCo ₂ O ₄	66	3.892·10 ⁻³

Перенапряжение реакции выделения кислорода может быть снижено дополнительным модифицированием пористого электрода катализатором реакции выделения кислорода — никель-кобальтовой шпинелью (рис. 4, б, кривая 3) на 40–50 мВ по сравнению с немодифицированным пористым покрытием (рис. 4, б, кривая 2) и на 210–220 мВ по сравнению с гладкой никелевой сеткой без покрытия (рис. 4, б, кривая 1) при 300 mA·cm⁻². Сравнение параметров *b* уравнения Тафеля может свидетельствовать о том, что механизм реакции выделения кислорода на электродах с пористым никель-кобальтовым покрытием и покрытием, модифицированным никель-кобальтовой шпинелью, имеет схожий характер и отличается от механизма реакции выделения кислорода на гладкой никелевой сетке без покрытия.

Выводы

Разработано пористое никель-кобальтовое покрытие сетчатых никелевых электродов для электролизе-

ров воды со щелочным электролитом. Установлено, что по сравнению с сетчатой никелевой подложкой пористое покрытие позволяет снизить перенапряжение выделения водорода на 100–110 мВ, а перенапряжение выделения кислорода на 100–110 мВ при плотности тока 300 mA·cm⁻². Показано, что дополнительное модифицирование нового пористого покрытия катализатором катодных процессов Ni–Co–P_x позволяет дополнительно снизить перенапряжение выделения водорода на 80–100 мВ при 300 mA·cm⁻². Модифицирование пористого никель-кобальтового покрытия катализаторами анодных процессов NiCo₂O₄ позволяет дополнительно снизить перенапряжение реакции выделения кислорода на 40–50 мВ при 300 mA·cm⁻².

Благодарности

Исследования проведены в рамках госзадания № 13.2052.2017 (проектная часть) Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Кулешов Николай Васильевич, проф., д.т.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8354-5628>

Кулешов Владимир Николаевич, доц., к.т.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9484-2385>

Курочкин Семен Васильевич,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3617-6812>

Список литературы

- [1] Кулешов Н. В., Кулешов В. Н., Довбыш С. А., Курочкин С. В., Удрис Е. Я., Славнов Ю. А. Полимерные диафрагмы на основе полисульфона для электрохимических устройств со щелочным электролитом // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 6. С. 802–805 [Kuleshov N. V., Kuleshov V. N., Dovbysh S. A., Kurochkin S. V., Udris E. Y., Slavnov Y. A. Polysulfone-based polymeric diaphragms for electrochemical devices with alkaline electrolyte // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 6. P. 930–933. <https://doi.org/10.1134/S1070427218060083>].
- [2] Vermeiren Ph., Adriansens W., Moreels JP., Leysen R. Evaluation of the Zirfon separator for use in alkaline water electrolysis and Ni–H₂ batteries // Int. J. Hydrogen Energy. 1998. V. 23. N 5. P. 321–324. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(97\)00069-4](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(97)00069-4)
- [3] Zhang D., He W., Zhang Z., Xu X. Structure-design and synthesis of Nickel-Cobalt-Sulfur arrays on nickel foam for efficient hydrogen evolution // J. Alloys Compd. 2019. V. 785. P. 468–474. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.184>
- [4] Xiong T., Li G., Young D., Tan Z., Yin X., M Y., Hu F. In-situ surface-derivation of Ni–Mo bimetal sulfides nanosheets on Co₃O₄ nanoarrays as an advanced overall water splitting electrocatalyst in alkaline solution // J. Alloys Compd. 2019. V. 791. P. 328–335. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.313>
- [5] Pierozyński B., Mikolajczyk T., Luba M., Zolfaghari A. Kinetics of oxygen evolution reaction on nickel foam and platinum-modified nickel foam materials in alkaline solution // J. Electroanal. Chem. 2019. V. 847. P. 113–194. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113194>
- [6] Ma Z., Li R., Wang M., Meng H., Zhang F., Bao X., Tang B., Wang X. Self-supported porous Ni–Fe–P composite as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction in both acidic and alkaline medium // Electrochim. Acta. 2016. V. 219. P. 194–203. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.004>
- [7] Kuleshov V., Kuleshov N., Grigoriev S., Udris E., Millet P., Grigoriev A. Development and characterization of new nickel coatings for application in alkaline water electrolysis // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 36–45. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.10.141>
- [8] Альмов М., Рубцов Н., Сеплярский Б., Зеленский В., Анкудинов А. Синтез нанопорошков никеля в динамических условиях // Рос. нанотехнологии. 2018. Т. 13. № 11–12. С. 3–7. <https://doi.org/10.30791/978-5-902063-58-2-7-23>
- [9] Shishido T., Takehira K. Preparation of highly dispersed Ni catalysts for H₂ production for polymer electrolyte fuel cells // J. Japan Petrol. Inst. 2015. V. 58. N 6. P. 353–364. <https://doi.org/10.1627/jpi.58.353>
- [10] Шпильрайн Э., Мальшенко С., Кулешов Г. Введение в водородную энергетику. М.: Энергоатомиздат, 1984. С. 82–84.
- [11] Łosiewicz B., Popczyk M. Effect of heat treatment on the structure of Ni–P electrocoatings // Solid State Phenom. 2015. V. 228. P. 148–152. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.228.148>