

Г.Г. ТУЛЬСКИЙ, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
М.А. ПОДУСТОВ, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
И.В. СЕНКЕВИЧ, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»,
А.Г. ТУЛЬСКАЯ, ас., НТУ «ХПИ»

НОВЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Обоснован выбор материала газодиффузионного электрода для реализации деполяризации анодного процесса при реализации сульфатнокислотного цикла производства водорода. В качестве деполяризатора использован SO_2 . Газодиффузионный электрод состоит из пористой основы (графит марки ПГ-50) и покрытия из материалов, показавших каталитическую активность в окислении SO_2 активного углерода (АУ), Pt, RuO_2 , MoO_3 , WO_3 . По каталитической активности исследованные анодные материалы можно расположить в следующий ряд $\text{Pt} > \text{RuO}_2 > \text{MoO}_3 > \text{WO}_3 > \text{АУ}$. Установлен синергетический эффект от использования композиции Pt + АУ, нанесенных на графитовую основу, в сравнении с индивидуальными Pt и АУ.

Ключевые слова: газодиффузионный электрод, активный углерод (АУ), деполяризации анодного процесса, серы оксид (IV).

Введение. Страны Евросоюза и США определили водородную энергетику стратегическим направлением развития. Одним из главных элементов водородной энергетики (наряду с хранением, транспортировкой и использованием водорода) является производство водорода. Применение водорода уже сейчас позволяет осуществить полную замену органического топлива, получаемого из исчерпаемых источников, водородным топливом, что позволяет уменьшить выбросы парниковых газов в окружающую среду. Экономическую целесообразность электрохимическое производство водорода приобретает при использовании для генерации H_2 дешевой энергии атомных электростанций [1].

Водно-щелочной метод электролиза уже исчерпал свой потенциал по снижению удельного расхода электроэнергии. Значительно снизить удельный расход можно лишь за счет изменения природы анодного процесса, что и происходит при реализации сульфатнокислотного цикла с деполяризацией анодного процесса SO_2 . Практическое внедрение сульфатнокислотного цикла сдерживалось из-за отсутствия доступных каталитически активных электродных материалов.

© Г.Г. Тульский, М.А. Подустов, И.В. Сенкевич, А.Г. Тульская, 2015

Результаты исследований сульфатнокислотного цикла с деполяризацией анодного процесса SO_2 являются основой для разработки технологии и конструкции электрохимических генераторов водорода с пониженными, по сравнению с существующими технологиями, удельными затратами электроэнергии для решения энергетических проблем Украины [2, 3].

Методика. Образцы из графита ПГ-50 пропитывали под вакуумом 1,3 – 2,6 кПа. в растворе, содержащем $800 \dots 1000 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ полисахаридов. Затем пропитанные электроды сушили до полного удаления влаги и нагревали в печи до 600 – 700 К. При этой температуре высаженные в порах графита полисахариды превращаются в активный углерод (АУ). Двукратная пропитка графита раствором полисахаридов с последующим обугливанием позволяет получить заготовки с содержанием неактивного углерода в порах графита 15 – 18 % от начального веса электрода.

Активированную графитовую основу пропитывают в растворе для получения каталитически активного слоя платины или оксида металла. Состав растворов приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав растворов для нанесения активного покрытия

Покрытие	Компоненты раствора	Содержание компонентов, (г·дм ⁻³)
Pt	H_2PtCl_6	100...120
RuO_2	$\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$	130...150
	HCl	30...36
	Изопропиловый спирт	3...5
MoO_3	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$	350...400
	NH_4OH	10...16
WO_3	$(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$	350...400
	NH_4OH	10...16

После пропитки графитовый анод снова подвергают термическому разложению без доступа кислорода при температуре 500...600 К. Это позволяет получить в порах анода слой Pt, RuO_2 , MoO_3 или WO_3 , соответствующий раствору, в котором проводилась пропитка.

Для определения кинетических параметров процесса вышеперечисленные каталитические покрытия наносились на электрод из полированной платины с поверхностью 1 см^2 .

Вольтамперные измерения проводили на образцах из пористого графита марки ПГ–50, покрытого композиционным каталитически активным покрытием. Аноды имели форму цилиндра диаметром 20 мм и толщиной 5 мм. Они

вставлялись в специальный токоподвод, состоящий из токоподводящей трубки с приваренным держателем образцов. Образцы в держателе фиксировались накидной гайкой. Материал токоподвода – титан с защитным покрытием из фторопласта.

Экспериментальная часть. Для промышленного производства наибольший интерес представляют неплатиновые электрокатализаторы. Поэтому исследования были направлены на изучение возможности активации графитовой поверхности материалами на основе активного углерода (АУ).

Активированный уголь оказывает каталитическое действие на анодный процесс деполяризации SO_2 . Увеличение количества АУ до $35...39 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$ способствует повышению скорости процесса. Дальнейшее увеличение количества АУ приводит к снижению скорости анодного процесса. Увеличение содержания активированного угля свыше $39 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$ приводит к снижению скорости процесса за счёт забивания мелких пор графитового образца и снижения рабочей поверхности пористого анода.

Активация графитовой основы АУ позволяет достичь плотностей тока $3200...3300 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$. Для выяснения возможности дальнейшей интенсификации анодного процесса после активации АУ изучали влияние добавок другой природы. Циклические вольтамперные зависимости показали, что при использовании платины начиная со второго цикла циклических исследований процесс протекает на окисленной платиновой поверхности. Поэтому для исследования, кроме платины, были выбраны следующие материалы: оксиды рутения, вольфрама и молибдена.

Для исследования кинетики анодного процесса RuO_2 , MoO_3 , WO_3 и АУ наносились на полированную платину. Поляризационные зависимости, полученные в растворе $1 \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$ сульфатной кислоты, при температуре 293 К показывают, что все, использованные в качестве активаторов, вещества катализируют процесс окисления SO_2 в сравнении с графитом. По каталитической активности исследованные анодные материалы можно расположить в следующий ряд $\text{Pt} > \text{RuO}_2 > \text{MoO}_3 > \text{WO}_3 > \text{АУ}$.

Все поляризационные зависимости, полученные на исследуемых анодных материалах, имеют тафелевский участок до $1500 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$. Коэффициент b тафелевского уравнения на этом участке составил $65...70 \text{ мВ}$. Учёт омических составляющих для приведенных поляризационных зависимостей на всем исследованном диапазоне плотностей тока (до $4300 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$) показал, что лимитирующей является электрохимическая стадия. Подтверждением омиче-

ской природы этих составляющих анодного потенциала является их линейная зависимость в координатах ток – падение замеренного напряжения между анодом и электродом сравнения

Был установлен синергетический эффект от использования композиции Pt + АУ, нанесенных на графитовую основу, позволивший снизить анодный потенциал в сравнении с индивидуальными Pt и АУ на 120...130 мВ.

Ход поляризационных зависимостей на Pt + АУ до $E_a \leq 0,6$ В не зависит от содержания платины в покрытии. В этой области потенциалов SO_2 окисляется на поверхности компонентов Pt + АУ композиционного покрытия. При более высоких анодных потенциалах увеличение содержания платины в композиционном покрытии приводит к увеличению анодного потенциала. Таким образом, сказывается конкурентная адсорбция кислородсодержащих частиц на поверхности углеродной и платиновой составляющих композиционного покрытия. Количество платины для активации было выбрано в диапазоне 1,8...2,1 мг·см⁻².

При $E_a \leq 0,6$ В, соответствующих окислению SO_2 на непокрытом кислородсодержащими частицами композиционном покрытии, АУ + RuO_2 показывает более высокую каталитическую активность в сравнении с композицией АУ + Pt. При потенциалах, когда окисление SO_2 протекает с участием кислородсодержащих частиц, покрывающих поверхность композиционного покрытия, анодный потенциал композиционного покрытия с RuO_2 превышает значение потенциала композиционного покрытия с платиной на 100 мВ.

Зависимости, полученные на композиционных покрытиях АУ + Pt и АУ + RuO_2 практически не отличаются при концентрациях 0,5...2,5 моль·дм⁻³ H_2SO_4 . При более высоких концентрациях скорость анодного процесса на АУ + RuO_2 снижается в 2 и более раз.

Композиции АУ + WO_3 и АУ + MoO_3 проявляют более низкую активность в окислении SO_2 в растворах H_2SO_4 , чем композиции АУ + Pt, АУ + RuO_2 . Окончание тафелевского участка поляризационных зависимостей приходится на потенциалы, при которых повышается стехиометричность оксидов молибдена и вольфрама. С ростом стехиометричности этих оксидов резко возрастает их сопротивление, что ограничивает область потенциалов, где применение этих оксидов может быть эффективно.

Повысить каталитическую активность композиций АУ + WO_3 и АУ + MoO_3 возможно путем введения в раствор сульфатной кислоты ионов I^- . Добавка 0,05 моль·дм⁻³ KI позволяет проводить процесс при потенциалах до

0,6 В с плотностями тока порядка 1000...1500 А·м⁻².

Выводы.

По каталитической активности в процессе окисления SO₂ исследованные материалы расположены в следующий ряд Pt > PtO > RuO₂ > MoO₃ > WO₃ > АУ > ПГ-50.

Использование композиций АУ с Pt, RuO₂, MoO₃, WO₃ дало синергетический эффект, позволивший снизить анодный потенциал в сравнении с индивидуальными Pt, RuO₂, MoO₃, WO₃ на 120...130 мВ.

Максимальному значению каталитической активности в деполяризации анодного процесса SO₂ соответствуют следующие количества компонентов композиционного покрытия, (мг·см⁻²): АУ – 35...39; WO₃ – 3,8...4,0; Pt – 1,8...2,0; MoO₃ – 13...15; RuO₂ – 1,8...2,1.

Список литературы: 1. Staser J.A. Quantifying Individual Potential Contributions of the Hybrid Sulfur Electrolyzer. / J.A. Staser, M.B. Gorenssek, J.W. Weidner // Journal of the Electrochemical Society. – 2010. – Vol. 6 (157). – P 952 – 958. 2. Appleby A.J. Electrochemical aspects of the H₂SO₄ – SO₂ thermochemical cycle for hydrogen production. / A.J. Appleby, B. Pinchon // International Journal of Hydrogen Energy. – 1980. – Vol. 5. – P. 253 – 267. 3. Quijada C. Electrochemical behavior of aqueous SO₂ at polycrystalline gold electrodes in acidic media. A voltammetric and in-situ vibrational study. Part II. Oxidation of SO₂ on bare and sulfur-modified electrodes. / [C. Quijada, E. Morallon, J.L. Vazquez, L.E.A. Berlouis] // Electrochimica Acta. – 2000. – Vol. 46. – P. 651 – 659.

References: 1. Staser J.A. Quantifying Individual Potential Contributions of the Hybrid Sulfur Electrolyzer. / J.A. Staser, M.B. Gorenssek, J.W. Weidner // Journal of the Electrochemical Society. – 2010. – Vol. 6 (157). – P 952 – 958. 2. Appleby A.J. Electrochemical aspects of the H₂SO₄ – SO₂ thermochemical cycle for hydrogen production. / A.J. Appleby, B. Pinchon // International Journal of Hydrogen Energy. – 1980. – Vol. 5. – P. 253 – 267. 3. Quijada C. Electrochemical behavior of aqueous SO₂ at polycrystalline gold electrodes in acidic media. A voltammetric and in-situ vibrational study. Part II. Oxidation of SO₂ on bare and sulfur-modified electrodes. / [C. Quijada, E. Morallon, J.L. Vazquez, L.E.A. Berlouis] // Electrochimica Acta. – 2000. – Vol. 46. – P. 651 – 659.

Поступила (Received) 25.11.15