

**Б.И. БАЙРАЧНЫЙ**, д-р техн. наук, проф., НТУ "ХПИ",

**А.Г. ТУЛЬСКАЯ**, асп., НТУ "ХПИ",

**А.А. МИХНО**, магистрант, НТУ "ХПИ"

## **ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ РАСТВОРА КОН ПРИ ВЫСОКИХ ПЛОТНОСТЯХ ТОКА**

Исследована кинетика выделения водорода при водно-щелочном электролизе, изучено влияние температуры, концентрации электролита. Показано, что предельный ток выделения водорода на катодах из никеля, легированной и низкоуглеродистой стали не достигается, даже при высоких плотностях тока ( $40 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$ ). Результаты исследования указывают на электрохимический контроль выделения водорода и значительные перспективы интенсификации водно-щелочного электролиза.

**Ключевые слова:** электролиз воды, катод, водород, плотность тока, предельный ток

Интенсификация водно-щелочного электролиза путем проведения электродных процессов при высоких плотностях тока требует исследований, направленных на выбор материала катода и обоснованию его конструкции. Для электролиза воды со щелочными электролитами, в качестве катодного материала, значительный интерес представляют низкоуглеродистая и легированная стали, никель [1, 2]. В Украине выпускаются проволочные тканые стальные сетки, которые предполагается использовать в качестве выносных газопроницаемых электродов для выделения водорода.

**Методика эксперимента.** В качестве электродов использовали проволоку диаметром 0,25 мм, которая применяется для изготовления ряда тканых стальных сеток. Рабочая поверхность –  $0,0314 \text{ см}^2$ . Поверхность проволочного электрода подвергалась обезжириванию в растворе  $\text{CCl}_4$ . В начале эксперимента электролит продували водородом, а катод поляризовали при плотности тока  $1 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$  в течение 1 часа. Основные исследования проведены в растворах гидроксида калия концентрацией  $5 \dots 10 \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$  при  $T = 343 \text{ К}$ .

Вольтамперные измерения проводили с использованием потенциостата ПИ-50-1. Элиминирование омических составляющих замеренного электродного потенциала проводили при помощи коммутационного метода [3].

**Результаты эксперимента и их обсуждение.** Протекание электродных процессов при высоких плотностях тока сопровождается рядом особенностей.

© Б.И. Байрачный, А.Г. Тульская, А.А. Михно, 2012

На рис. 1 представлены поляризационные зависимости на никелевом катоде в растворе КОН концентрацией 7 моль·дм<sup>-3</sup>.

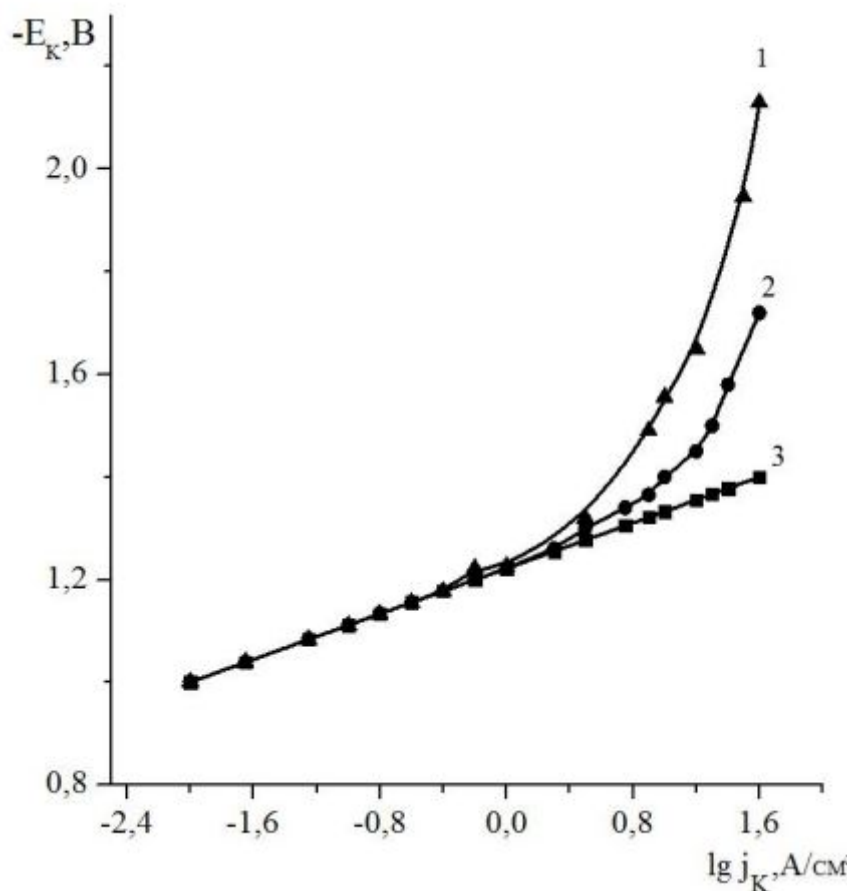


Рис. 1 – Вольтамперная зависимость для никелевого катода: 1 – экспериментальная, 2 – скореллированная на омическое сопротивление электрода, 3 – скореллированная на омическое сопротивление электрода и электролита.

Исследовалась кинетика выделения водорода на проволочных электродах на низкоуглеродистой стали марки 08кп, содержащей примеси (%): С – 0,11, Mn – 0,5, Si – 0,05, P – 0,045, S – 0,05, а также на 12Х18Н10Т. Кривые сняты в растворе КОН концентрацией 7 моль·дм<sup>-3</sup>.

Экспериментальные результаты показывают, что на катодах из низкоуглеродистой и легированной стали зависимость перенапряжения выделения водорода в широком интервале плотностей тока подчиняется уравнению Тафеля, а соответственно лимитируется электрохимической стадией.

Для низкоуглеродистой стали  $\eta_{H_2} = 0,311 + 140 \lg j_k$ , для легированной стали  $\eta_{H_2} = 0,420 + 130 \lg j_k$ .

Активность катодных материалов по отношению к выделению водорода

В области плотностей тока до 1 А·см<sup>-2</sup> влияние омических составляющих (падение напряжения в проволочном электроде и электролите) не превышает 10 – 15 мВ. Значительный рост омических составляющих наблюдается при плотностях тока более 2 А·см<sup>-2</sup>.

Скореллированная поляризационная кривая подчиняется уравнению Тафеля. Для никелевого катода  $\eta_{H_2} = 0,330 + \lg j_k$  при 343 К и диапазоне плотности тока 10<sup>-2</sup>...40 А·см<sup>-2</sup>.

Исследовалась кинетика выделения водорода

уменьшается в ряду: низкоуглеродистая сталь, никель, 12Х18Н9Т.

Для оценки плотности тока обмена, при использовании проволочных электродов, необходимо определить их истинную поверхность с учетом шероховатости. Результаты импедансных измерений показывают, что истинная поверхность проволочных электродов примерно на порядок больше видимой рабочей поверхности (табл. 1).

Таблица 1 – Кинетические показатели катодного выделения водорода при  $T = 343$  К

Материал катода	Емкость ДЭС, мкФ/см <sup>2</sup>	Коэффициент шероховатости	Коэффициенты уравнения Тафеля		Ток обмена, А·см <sup>-2</sup>	Коэффициент переноса, $\alpha$
			$a$ , В	$b$ , В		
Никель	176,2	9,9	0,455	0,125	$2,3 \cdot 10^{-4}$	0,54
12Х18Н10Т	153,2	8,5	0,541	0,130	$6,9 \cdot 10^{-5}$	0,50
08кп	189,0	10,5	0,454	0,140	$5,7 \cdot 10^{-4}$	0,48

Значение коэффициента  $b$  уравнения Тафеля и величина коэффициента переноса  $\alpha$  дают основания полагать, что замедленной стадией во всем исследованном интервале плотностей тока на рассматриваемых катодах является стадия присоединения электрона. Полученные результаты согласуются с представлениями, о механизме выделения водорода, при водно-щелочном электролизе, из молекул воды образующих внешнюю обкладку двойного слоя. Согласно теории замедленного разряда для реакции  $H_2O + e = H_{адс} + OH^-$  скорость процесса определяется уравнением:

$$j = K \cdot C_{H_2O} \exp\left[-\frac{\alpha F (E - \psi_1)}{RT}\right],$$

общее снижение перенапряжения с повышением концентрации щелочи

$$\Delta\eta = -\frac{2RT}{F} \Delta \ln a_{OH^-} - \frac{RT(1-\alpha)}{F \cdot \alpha} \ln a_{H_2O}.$$

Т.е. снижение перенапряжения при  $\alpha = 0,5$  в области концентраций KOH до 5 моль·дм<sup>-3</sup> при изменении pH на единицу должно составлять 0,112...0,130 В в диапазоне температур 298...343 К. Экспериментально при

$T = 343$  К получено  $\frac{\Delta\eta}{\Delta \ln a_{OH^-}} = 0,135$  В, что согласуется с расчетной вели-

чиной.

С повышением концентрации КОН до 7 моль·дм<sup>-3</sup>  $\frac{\Delta\eta}{\Delta \ln a_{OH^-}}$  уменьшается до 0,082 В.

Повышение концентрации КОН приводит к возрастанию перенапряжения выделения водорода (рис. 2).

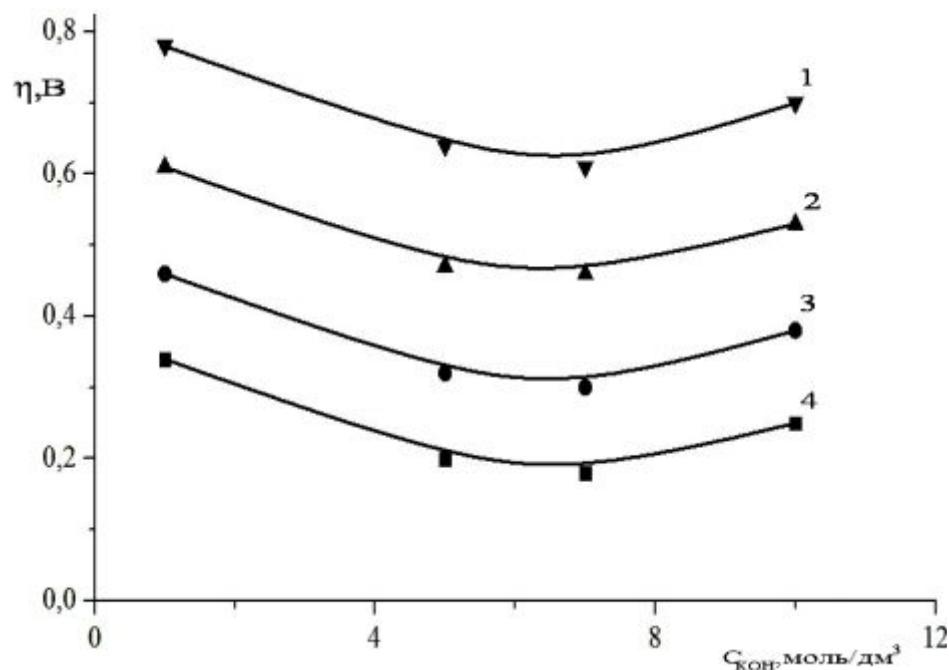


Рис. 2 – Зависимость перенапряжения выделения водорода от концентрации КОН при плотности тока, А·см<sup>-2</sup>: 1 – 25; 2 – 1; 3 – 0,1; 4 – 0,01.

Для объяснения этого явления необходимо учитывать, что падение потенциала в плотной части двойного слоя сосредоточено между металлом и неразряжающимися катионами щелочи. Молекулы воды, участвующие в реакции, находятся между катионами и испытывают воз-

действие только части силовых линий поля двойного слоя.

В концентрированных растворах возможно резкое возрастание  $\psi_1'$ -потенциала с концентрацией щелочи, обусловленное как уменьшением гидратации катионов в двойном слое, так и экранированием молекул воды катионами щелочи.

Таким образом, общее уравнение кинетики процесса выделения водорода в щелочных растворах имеет вид:

$$\eta = const - \psi_1 + \psi_1' - \frac{RT}{F} \ln a_{OH^-} - \frac{RT(1-\alpha)}{\alpha F} \ln a_{H_2O} + \frac{RT}{\alpha F} \ln j$$

В растворах с концентрацией щелочи до 5...7 моль·дм<sup>-3</sup> величина  $\psi_1'$ -потенциала незначительна и перенапряжение выделения водорода умень-

шается с повышением концентрации щелочи в растворе.

Влияние температуры на перенапряжение выделения водорода изучено на стали 12Х18Н10Т в растворе КОН 1 моль·дм<sup>-3</sup> (табл. 2). Во всем диапазоне температур зависимость перенапряжения выделения водорода от плотности тока подчиняется уравнению Тафеля. Величина температурного коэффициента  $d\eta/dT$  находится в пределах 3,8 – 4,0 мВ/К и имеет значение, характерное для металлов с замедленной электрохимической стадией.

Таблица 2 – Влияние температуры на коэффициенты уравнения Тафеля

T, К	a, В	b, В	Ток обмена, А·см <sup>-2</sup>
293	0,630	0,118	$5,0 \cdot 10^{-7}$
313	0,530	0,125	$6,8 \cdot 10^{-6}$
343	0,420	0,130	$5,9 \cdot 10^{-5}$

Зависимость  $\lg j - \frac{1}{T}$ , для исследованных условий, носит линейный характер. С изменением перенапряжения от 0,3 до 0,6 В наклон прямых изменяется незначительно. Рассчитанные значения энергии активации (63,2...68,7 кДж·моль<sup>-1</sup>) показывают, что она незначительно уменьшается с ростом перенапряжения выделения водорода и сохраняет довольно высокое значение, свидетельствующее в пользу замедленного разряда процесса выделения водорода на стали 12Х18Н10Т во всем интервале плотностей тока.

### Выводы:

Предельный ток выделения водорода на катодах из никеля, легированной и низкоуглеродистой стали не достигается, даже при высоких плотностях тока (40 А·см<sup>-2</sup>).

Основные кинетические закономерности выделения водорода в концентрированных растворах щелочей соблюдаются в широком интервале плотностей тока (0,01...2 А·см<sup>-2</sup>).

Полученные результаты указывают на электрохимический контроль выделения водорода и значительные перспективы интенсификации водно-щелочного электролиза.

**Список литературы:** 1. Горбачов А.К. Технічна електрохімія: підручник у 5-ти ч. / А.К. Горбачов; за ред. д-ра техн. наук, проф. Б.І. Байрачного. – Х.: ВАТ "Видавництво "Прапор", 2002. – Ч.1: Електрохімічні виробництва хімічних продуктів. – 2002. – 258 с. 2. Козин Л.Ф. Наноструктурированные и модифицированные катоды для водородных электролизеров / Л.Ф. Козин, А.И. Лисогор,

*В.И. Ковалевский* // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 4 (1). – С. 250–252.  
**З. Тульський Г.Г.** Анодні процеси на оксидах неблагородних металів в електрохімічному синтезі неорганічних речовин: дис. ... доктора техн. наук: спеціальність 05.17.03 "Технічна електрохімія" / Геннадій Георгійович Тульський. – Х, 2007. – 303 с.

*Поступила в редколлегию 05.12.12*

УДК 621.357.12

**Перенапряжение выделения водорода из раствора и КОН при высоких плотностях тока** / **Б.И. БАЙРАЧНЫЙ, А.Г. ТУЛЬСКАЯ, А.А. МИХНО** // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 63 (969). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 153 – 158. – Бібліогр.: 3 назв.

Досліджена кінетика виділення водню у водно-лужному електролізі, досліджено вплив температури, концентрації електроліту. Показано, що граничний струм виділення водню на катодах з нікелю, легваної та низьковуглецевої сталі не досягається, навіть при значних густинах струму ( $40 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Результати досліджень вказують на електрохімічний контроль виділення водню та значні перспективи інтенсифікації водно-лужного електролізу.

**Ключові слова:** електроліз води, катод, водень, густина струму, граничний струм

The kinetics of hydrogen extraction from an alkaline electrolyte was investigated. Influence of temperature and concentration of the electrolyte was established. The work of the nickel cathode, non-rusting steel and mild steel can be at high current densities. Hydrogen flows with electrochemical control. The possibility of an intensification of water-alkali electrolysis was shown.

**Keywords:** water electrolysis, the cathode, the hydrogen, the current density, the limiting current