

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

**ВОРОНІНА ОЛЕНА ВОЛОДИМИРІВНА**



УДК 621.35

**ЕЛЕКТРОДНІ ПРОЦЕСИ НА СПЛАВАХ ТА СПОЛУКАХ ВАНАДІЮ В  
ВОДНЕВІЙ ЕНЕРГЕТИЦІ**

Спеціальність 05.17.03 – технічна електрохімія

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Харків – 2018

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі технічної електрохімії Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України.

**Науковий керівник** доктор технічних наук, професор  
**Байрачний Борис Іванович**,  
Національний технічний університет  
“Харківський політехнічний інститут”,  
професор кафедри технічної електрохімії .

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук,  
старший науковий співробітник  
**Берсірова Оксана Леонідівна**,  
Інститут загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І. Вернадського Національної академії  
наук України, м. Київ,  
провідний науковий співробітник;

кандидат технічних наук, доцент  
**Самойленко Сергій Олексійович**,  
Харківський державний університет харчування та  
торгівлі,  
доцент кафедри загальної та неорганічної хімії.

Захист відбудеться 6 грудня 2018 р. о 12 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 в Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, Харків, вул. Кирпичова, 2.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, Харків, вул. Кирпичова, 2.

Автореферат розісланий 1 листопада 2018 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

Шабанова Г.М.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Недостатня кількість енергоактивних джерел в даний час викликає необхідність пошуку нових, недорогих, доступних, екологічно чистих і безпечних енергоносіїв. Переваги водню визначаються можливістю екологічно чистими способами його отримання і можливістю перетворення окисненням в теплову і електричну енергію з достатньо високим коефіцієнтом корисної дії.

Висока вартість водню, незадовільні електродні матеріали, створення інфраструктури для його транспортування і розподілу стримують розвиток водневих енергоносіїв. Для зменшення енергетичних та матеріальних витрат запропоновані нові електродні матеріали з сплавів заліза та нікелю, які мають більш високу хімічну стійкість та каталітичну активність при проведенні та тривалій експлуатації електролізерів виробництва водню.

Використання анодів з сплавів алюмінію в алюмодеполяризаційних циклах (АДЦ) електросинтезу водню шляхом їх електрохімічної корозії та анодного розчинення дозволяє радикально вирішити вказані вище проблеми. Крім того, реалізація електросинтезу водню шляхом розчинення алюмінієвих сплавів в лужних розчинах не потребує складних конструктивних рішень електрохімічних реакторів, пов'язаних з використанням мембранних електролізерів тому, що при використанні АДЦ відсутні розділові пристрої електролізерів, а водень виділяється на аноді і катоді електрохімічного генератора. Конструктивні особливості генераторів АДЦ та синтез тепла з водню суттєво змінює й спрощує технологію його отримання і реалізації в технологічних процесах та виробництвах невеликої потужності. Водень при спаленні утворює тільки воду. в системах виробництва теплової енергії.

Таким чином, створення екологічно безпечного, енергозощадного технологічного процесу виробництва водню з використанням нових електродних матеріалів на основі сплавів та сполук ванадію та сплавів алюмінію вітчизняного виробництва для систем тепlopостачання в побуті є актуальною науково-практичною задачею, яка визначила напрям дисертаційних досліджень.

**Зв'язок роботи з науковими програмами.** Дисертаційну роботу виконано на кафедрі технічної електрохімії НТУ «ХПІ» в рамках завдань держбюджетної теми МОН України «Функціональні матеріали в екологічно безпечних електрохімічних процесах відновлювальної енергетики та машинобудування для об'єктів подвійного призначення» (ДР № 0117U004886), де здобувач приймала участь у виконанні окремих етапів.

**Мета і задачі досліджень.** *Мета досліджень* – розробка технологічного процесу електросинтезу водню з використанням електрокаталітичних матеріалів на основі сплавів ванадію та анодних матеріалів зі сплавів алюмінію в лужних розчинах без виділення кисню при електролізі.

Для досягнення зазначеної мети поставлені задачі:

- дослідити використання вуглецевих сталей та покриттів з домішками ванадію з метою виключення утворення феритів в процесі воднолужного електролізу;
- запропонувати удосконалені анодні та катодні матеріали на основі хромованадієвої сталі, та покриттів Ni-V;

- дослідити механізм та кінетичні залежності анодного розчинення алюмінієвого сплаву АМЦ в лужних і лужнохлоридних розчинах;
- визначити основні кінетичні параметри на питомі об'єми виділення водню в лужних і лужнохлоридних розчинах в безкисневому алюмодеполяризуючому циклі електролізу;
- розробити технологічний процес виробництва водню з використанням катодів з сплавами ванадію, анодів з алюмінієвого сплаву АМЦ в безмембранних електролізерах;
- визначити оптимальні властивості електродних матеріалів в безмембранних електролізерах та провести дослідно-промислові випробування виробництва водню для отримання тепла при його окисненні.

*Об'єкт дослідження* – електродні процеси на матеріалах у воднолужному електролізі та безкисневому електросинтезі водню.

*Предмет дослідження* – кінетичні закономірності електродних матеріалів ванадієвих сталей та покриттів Ni-V воднолужного електролізу водню. Алюмодеполяризаційний цикл безкисневого електросинтезу водню.

**Методи дослідження.** Виконання дисертаційної роботи забезпечено використанням сучасних фізико-хімічних та електрохімічних методів. Кінетичні залежності та механізми електродних реакцій досліджували методом лінійної вольтамперометрії за допомогою потенціостату III – 50.1, II – 45 та імпульсного джерела струму RVP 15V 15A timer/ampere RS-485. Морфологію, поверхню і товщину синтезованих покриттів та анодне розчинення алюмінієвих сплавів аналізували методом скануючої електронної мікроскопії.

Елементний склад покриттів та продуктів електродних реакцій за даними рентгеноструктурного аналізу. Розчинення анодних матеріалів оцінювали методами корозійних вимірювань шляхом поляризації та гравіметрії. Аналітична обробка результатів досліджень вивчалась сучасними методами інформаційних технологій.

Експериментальну частину дисертаційної роботи виконано на кафедрі технічної електрохімії НТУ «ХП».

**Наукова новизна одержаних результатів.** Теоретично обґрунтована та експериментально підтверджена можливість синтезу водню на електродних матеріалах з сплавів і сполук ванадію, алюмінію з високими фізико-хімічними властивостями.

*Вперше:*

- встановлено електрокаталітичну активність сплавів заліза та нікелю з ванадієм, яка забезпечує зменшення перенапруги виділення водню на катодах з хромованадієвої сталі та покриттів нікель-ванадій при катодній поляризації в лужних та лужнохлоридних розчинах;
- виключене утворення феритів на анодах з хромованадієвих сполук заліза за рахунок окиснення молекул води в лужних розчинах при позитивних потенціалах в порівнянні з утворенням їх на сталевих анодах, що забезпечує імовірність їх відновлення на катодах в умовах лужного електролізу води;

– уточнені залежності самостійного процесу виділення водню в лужних розчинах за механізмом водневої деполяризації від природи сплаву алюмінію та домішок хлоридів в електроліті, що дозволило виключити виділення кисню за рахунок розчинення алюмінію;

– визначені особливості виділення водню на анодах з алюмінієвих сплавів в лужнохлоридних розчинах та вплив на його кінетичні характеристики природи сплаву та режиму електролізу, що дозволило рекомендувати параметри реалізації електролізу, в якому на електродах виділяється водень;

– обґрунтовано послідовності етапів проведення технологічного процесу електросинтезу водню без виділення кисню за рахунок деполяризуючої дії анодного матеріалу зі сплавів алюмінію, які дозволяють розширити об'єми виробництва водню.

**Практичне значення отриманих результатів** для інтенсифікації серійного лужного електролізу води, використання електродних матеріалів з хромованадієвих сталей та покриттів нікель-ванадій, яке забезпечує зменшення енергетичних витрат на електроліз на 15 %, виключає утворення феритів на анодах та їх вплив на працездатність катодів.

Розроблений технологічний процес безкисневого електросинтезу водню, який в значній мірі спрощує процес електролізу та будову електролізерів, виключає використання мембран, що забезпечує широке використання електросинтезу в промисловості та побуті і зменшення матеріаловмісності процесу в 1,4 рази [7].

Запропонований технологічний процес пройшов успішні випробування в НПП «Електромонтаж» і рекомендований для використання в пристроях отримання тепла в побуті .

Теоретичні матеріали та практичні результати наукових досліджень використані в навчальному процесі кафедри технічної електрохімії НТУ «ХП» в дисциплінах «технічна електрохімія» та «новітні системи електрохімічної енергетики» під час навчальних та факультативних занять.

**Особистий внесок здобувача.** Положення і результати, що виносяться на захист дисертаційної роботи, отримані здобувачем особисто. До цих результатів слід віднести : аналітичний огляд науково – технічних джерел за темою роботи, теоретичне обґрунтування електродних матеріалів з хромованадієвих сталей та сплавів алюмінію і проведення експериментальних досліджень кінетичних залежностей катодних реакцій виділення водню, анодного окиснення сплавів ванадію та розчинення алюмінієвих сплавів АМЦ; тривалий електросинтез водню з використанням алюмодеполяризуючих циклів, обробка та узагальнення результатів вольт амперних динамічних, хроноамперометричних та корозійних вимірювань; розробка експериментального без мембранного електролізера синтезу водню, участь в дослідно-промислових випробуваннях; узагальнення та оформлення одержаних даних .

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення та результати роботи доповідались та обговорювались на Всеукраїнських та Міжнародних науково-практичних конференціях: «Хімія та сучасні технології» (Дніпропетровськ, 2015);

VII Українському з'їзді електрохімії (Харків, 2015), «Strategy of Quality in Industry and Education» (Варна, Болгарія, 2017), студентській конференції магістрантів (Харків, 2012, 2013) науково-практичній конференції (Харків, 2014, 2016, 2017); научно-технической конференции, (Минск, 2016).

**Публікації.** Основний зміст дисертації відображено у 17 наукових публікаціях, з них : 4 статті у наукових виданнях України, 2 – у іноземних фахових виданнях, 2 патенти України на корисні моделі, 9 – у матеріалах конференцій.

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається з анотації двома мовами, вступу, п'яти розділів, висновків, списку джерел інформації, додатків. Загальний обсяг дисертації становить 139 сторінок, з них 59 рисунків по тексту, 14 таблиць по тексту, список використаних джерел становить 108 найменувань на 13 сторінках, додатки 2 на 6 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

**У вступі** висвітлена актуальність та доцільність дисертації, сформульовано її мету і задачі, визначено об'єкт, предмет і методи дослідження, наукову новизну та практичну значимість роботи .

**У першому розділі** узагальнений системний аналіз використання нових матеріалів, які можливо запропонувати в виробництві водню як воднолужним електролізом так і іншими системами, з метою удосконалення електросинтезу і зменшення матеріальних та енергетичних витрат на отримання водню.

На основі детального аналізу електродних рівноваг реакцій на залізному електроді в лужному розчині з  $\text{pH} > 12$  та впливу на їх проходження домішок хрому, ванадію, молібдену, нікелю та кобальту обґрунтовано можливість використання залізних електродів з домішками хрому, ванадію та молібдену як перспективних електродних матеріалів в воднолужному електролізі води, що забезпечують удосконалення електролізу, виключають утворення феритів заліза і зменшують перенапругу виділення газів на електродах. Приведений також аналіз алюмоводневого циклу отримання водню шляхом широкого використання сплавів та порошків алюмінію в реакціях його розчинення в лужних та лужнохлоридних розчинах.

На основі цих даних зроблено висновок про перспективність електросинтезу водню шляхом розчинення алюмінієвого анодного матеріалу. Визначено невирішені проблеми алюмодеполяризаційного електросинтезу водню та шляхи їх вирішення і пов'язані з ними основні завдання даної роботи.

**Другий розділ** висвітлює перелік матеріалів, реактивів та методи проведення дослідів з обґрунтуванням використаних приладів, розроблених схем, описані алгоритми обробки отриманих даних. Тривалі та дослідно-промислові вимірювання проводили за допомогою універсального стенду (рис. 1), який включає дослідний електролізер виділення водню на електродах та пристрій подачі електроліту і відведення водню.

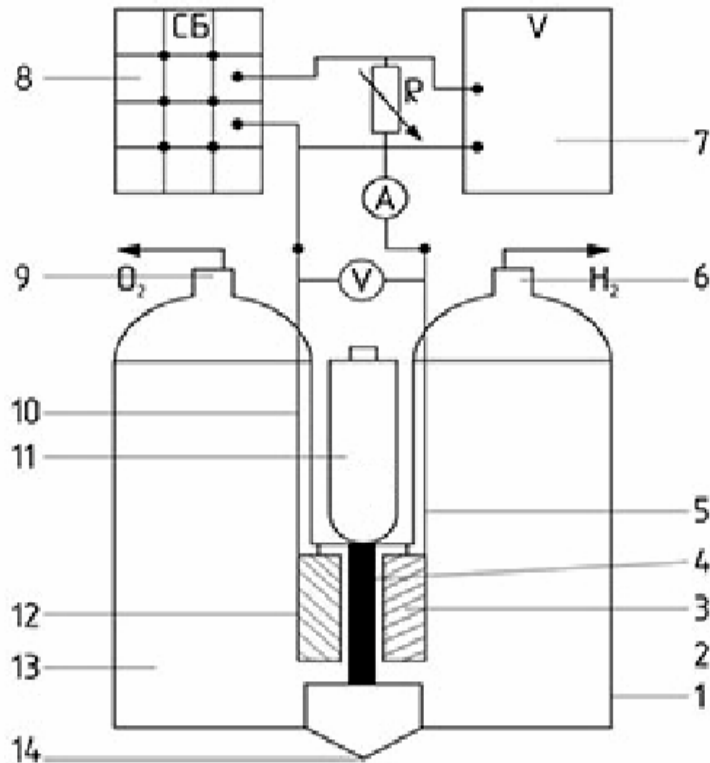


Рисунок 1 – Універсальний стенд електрохімічних вимірювань параметрів електролізу водних розчинів: 1 – корпус; 2 – катодна камера; 3 – катод; 4 – змінна діафрагма (мембрана); 5 – струмовідвід катоду; 6 – трубопровід водню; 7 – джерело струму; 8- сонячна батарея; 9 – трубопровід кисню; 10 – струмопровід кисню; 11 – камера з електролітом; 12 – анод; 13 – анодна камера; 14 – резервуар відпрацьованого електроліту

Катодні матеріали виготовлялись з вуглецевої сталі Ст20 та хромованадієвої сталі 12Х1МФ. Покриття сплавом Ni-V проводили електролізом з хлоридного електроліту на зразки сталі Ст20. Для анодних матеріалів брали промислові сплави АМЦ та АК-8. Для приготування електролітів використані хімічні реактиви марок «Ч» та «ЧДА». Вольтамперні дослідження проводили за допомогою комплексної схеми електролізу та поляризації, яка включала потенціостати Р45х та ПІ-50.1.1, імпульсне стабілізоване джерело живлення постійного струму RVP 15V 15A timer/ampere RS-485. Кінетичні закономірності катодних та анодних реакцій виділення водню і розчинення алюмінію визначали методом лінійної вольтамперметрії (ЛВА) з регулюванням швидкості розгортки потенціостатів 0,001÷0,1 В/с. морфологію покриттів та поверхні розчинення досліджували методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) на мікроскопі JSM-700 IF з використанням наукового устаткування в НТК «Інститут монокристалів». Максимальне зображення досягало  $\times 20000$ . Хімічний склад покриттів нікель-ванадій проводили на рентгенівському флуоресцентному спектрометрі СПРУТ «СЕФ-1» по стандартним методикам на кафедрі фізики металів НТУ «ХП». Корозійні дослідження сталевих та алюмінієвих електродів оцінювали за результатами

гравіметричних та поляризаційних вимірювань. Вимірювання електрорушійних сил та потенціалів в лужних електролітах проводили із застосуванням хлорид срібного та ніобій оксидного електродів порівняння за допомогою високоомного цифрового вольтметра. Значення потенціалів перераховували на нормальну водневу шкалу.

**Третій розділ** дисертації включає дослідження кінетичних залежностей електродних реакцій на сталевих електродах з домішками хрому, ванадію, молібдену та покриттях сплавом нікель – ванадій. В мембранному електролізі води катодні матеріали експлуатуються при підвищеній густині струму в агресивному лужному електроліті та високій температурі. В цих умовах на вуглецевих сталевих катодах за рахунок зміни поверхні електрода в результаті осадження губчатого заліза з феритів, які дифундують з анодних камер, поверхня катоду збільшується, що впливає на напругу електролізу. Крім того сталеві серійні катода мають порівняно високу перенапругу виділення водню. Враховуючи ці недоліки були досліджені нові катодні матеріали на основі сплавів заліза з ванадієм, які унеможливають утворення феритів та їх відновлення на катодах. До таких матеріалів відноситься хромованадієва сталь 12Х1МФ, яка в своєму складі має домішки ванадію та молібдену. За даними вольтамперних залежностей на цій сталі було встановлено, що в лужних розчинах NaOH (1–5 моль/дм<sup>3</sup>) в широкому діапазоні густин струму іони феритів не відновлюються за рахунок зміни механізму катодних реакцій, які протікають на домішках карбідів ванадію та молібдену розташованих на катодах з хромонікелевої сталі. Крім того за даними напівлогарифмічних катодних залежностей показано зменшення перенапруги виділення водню на сталевих катодах та покриттях з домішками ванадію (рис. 2, кр. 2, 3).

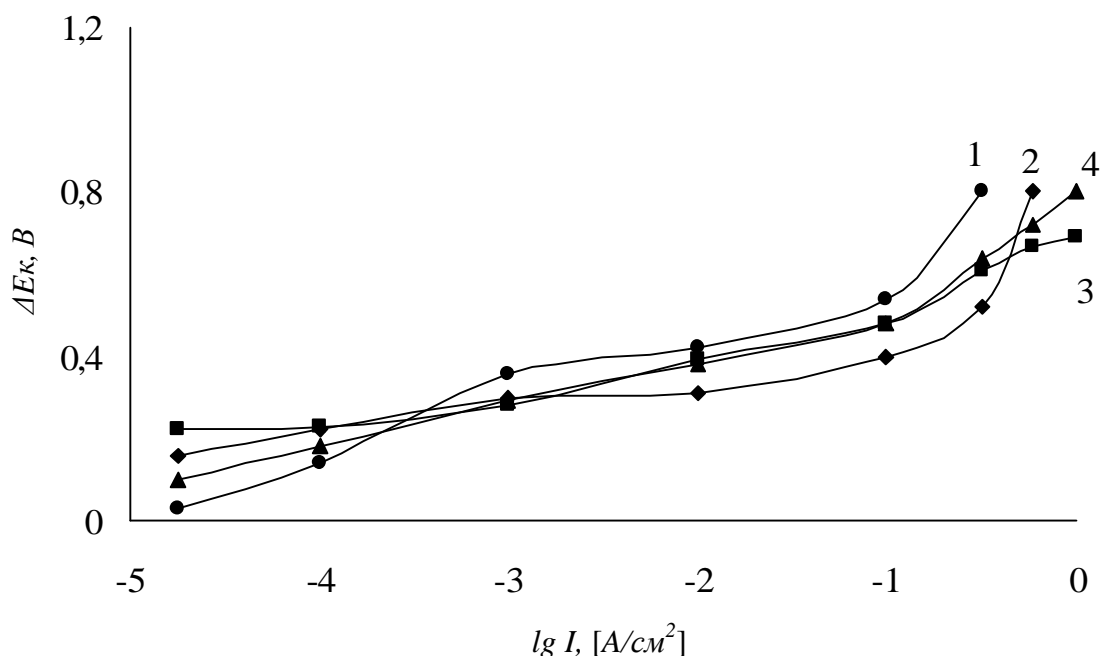


Рисунок 2 – Катодні напівлогарифмічні залежності на сталях в 1 моль/дм<sup>3</sup> розчині для сплавів: 1 – сталь 20; 2 – сталь 12Х1МФ; 3 – сталь 20 з покриттям Ni – V; 4 – ферованадій (Fe–V 40)

Моделювання цих залежностей в 1 моль/дм<sup>3</sup> NaOH в діапазоні густин струму  $j_k = 10^{-3} - 10^{-1}$  А/см<sup>2</sup> виражається емпіричними рівняннями:

- для сталі 20  $\eta = -0,7 - 0,15 \lg i$ ;
- для сталі 12Х1МФ  $\eta = -0,66 - 0,127 \lg i$ ;
- для сталі 20 з покриттям Ni-V  $\eta = -0,65 - 0,13 \lg i$ ;
- для сталі Fe-V  $\eta = -0,64 - 0,18 \lg i$ .

Струм обміну для цих електродів має діапазон  $i_0 = 10^{-4,6} \div 10^{-5,28}$  А/см<sup>2</sup>. На основі приведених даних запропоновано механізм виділення водню на сталевих електродах з домішками ванадію, який включає адсорбцію іонів водню катодом, їх відновлення до атомів, рекомбінацію атомів водню з утворенням молекул H<sub>2</sub>, каталітичну десорбцію молекул H<sub>2</sub> з катоду та дифузію їх з катодного простору. Отже механізм виділення водню є багатостадійним, а його виділення залежить від стадій розряду протонів та їх каталітичної рекомбінації. На рис. 3 приведена схема механізму розряду молекул води.

Дослідження катодних процесів електрода з домішками ванадію визначили умови проведення довготривалого електролізу в гальваностатичних умовах. На цих сплавах електроліз протікає стабільно в діапазоні густин струму  $j_k = 0,1 \div 5$  А/см<sup>2</sup> і потенціалів катодів  $E_k = -0,5 \div -1,3$  В.

H <sub>2</sub> O		в розчині
⊖ 1	Поляризація	
H <sub>2</sub> O на електроді ⊖		утворення $H_{адс}^+$
2	Розряд	
$H_{адс}^+ e^-$	→	адсорбція атому Н
3	Каталітична десорбція	
$H_{адс} + H_{адс}$		рекомбінація H <sub>2</sub>
4	H <sub>2</sub> в зоні електрода	
H <sub>2</sub>	→	Вихід H <sub>2</sub> з при катодної зони
5	Дифузія H <sub>2</sub> з катодного простору	
Транспорт H <sub>2</sub>	→	в газову фазу

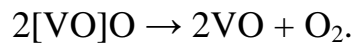
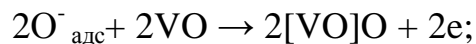
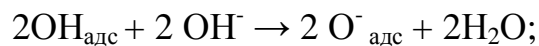
Рисунок 3 – Схема механізму розряду молекул води

В лужному електролізі води анодними матеріалами є вуглецеві сталі з нікелевим покриттям. В процесі електролізу ці матеріали локально розчиняються з утворенням змішаних оксидних сполук Fe(OH)<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>, [HFeO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>.

Особливо негативно впливають на режим електролізу іони феритів, які дифундують в катодні камери і відновлюються у вигляді дендритних покриттів, що приводить до зміни режиму електролізу. З метою не допущення виділення феритів використані хромонікелева сталь 12Х1МФ та покриття сталі 20 сплавом нікель-ванадій.

Системні вольтамперні дослідження анодних реакцій на цих матеріалах показали відсутність виділення феритів за рахунок утворення ванадатів та молібдатів на поверхневих дислокаціях молібдену та ванадію. Крім того використання хромованадієвої сталі та покриттів Ni-V зменшує перенапругу виділення кисню завдяки каталітичній активності сполук ванадію (рис.4, кр. 2, 3).

Приведені дослідження дозволили отримати механізми виділення кисню на анодах з домішками ванадію, який визначається реакціями:



Кисень на аноді виділяється шляхом окиснення гідроксильних іонів з переносом електронів на анод утворенням радикалів  $\text{OH}_{\text{адс}}$  та  $\text{O}^-$  на аноді, каталітичну рекомбінацію іонів  $\text{O}^-$  з подальшим утворенням молекул кисню. Швидкість загальної реакції виділення кисню залежить від стадії переносу електронів з гідроксидних іонів на поверхню аноду та рекомбінації атомів кисню на каталітично активних дислокаціях карбідів ванадію та його сполуках в сталі 12Х1МФ та покриттях Ni-V.

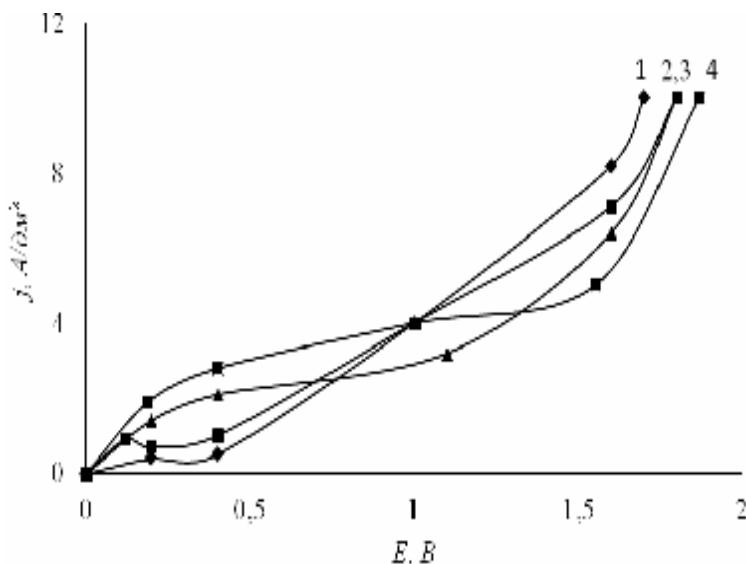


Рисунок 4 – Анодні V-A залежності в 5М розчині NaOH, t = 60 °С: 1 – сталь 20 (Fe); 2 – 12Х1МФ; 3 – сталь 20 (Fe – Ni); 4 – ферованадій (Fe–V 40)

Таким чином приведені експериментальні дані та запропоновані механізми виділення водню та кисню на електродах з домішками ванадію свідчать про їх реальну імовірність і перспективність при використанні в сучасному воднолужному електролізі води, та алюмодеполяризаційному електросинтезі водню.

**В четвертому розділі** наведені результати досліджень корозійної та анодної поведінки алюмінію та його сплаву АМЦ в лужних розчинах. Сплави алюмінію активно реагують з

лужними розчинами за механізмом водневої деполяризації. Стаціонарний потенціал алюмінію в 1–5 моль/дм<sup>3</sup> розчинах NaOH має значення  $E_c = -1,55$  В, а сплаву АМЦ  $E_c = -1,3$  В, а водневого електрода  $E_{H_2O/H_2} = -0,6 \div -0,5$  В.

Контактна різниця потенціалів між алюмінієвим та водневим електродами в цих розчинах в залежності від рН досягає  $0,8 \div 1$  В. А тому алюміній та його сплави інтенсивно розчиняються в розчинах NaOH з виділенням водню та утворенням оксидних сполук алюмінію. На швидкість корозії алюмінієвих сплавів впливають домішки мангану, магнію, міді та інших металів присутніх в сплаві, а також поверхневі оксидні сполуки, які зміщують реальні потенціали сплаву в позитивну область.

В умовах анодної поляризації розчинення алюмінію прискорюється за рахунок дії окремих стадій поляризації. Аналіз потенціодинамічних анодних кривих на сплавах алюмінію АМЦ, АК-7 свідчить, що алюміній активно розчиняється при потенціалах  $E_i = -1 \div -0,2$  В з виділенням водню на аноді. Анодні густини струму досягають  $j_a = 0,1 \div 0,15$  А/см<sup>2</sup> при швидкості зміни потенціалів 1 мВ/с. Домішки мангану, магнію та міді в сплаві АМЦ незначно впливають на швидкість анодного розчинення алюмінію, утворюючи на його поверхні пористі оксидні плівки, які поступово переходять в анодний простір. В умовах тривалої поляризації швидкість розчинення сплаву АМЦ залежить від густини струму, складу і концентрації електроліту, температури, шорсткості поверхні анодного матеріалу.

Дані залежностей приведені на рис. 5 та 6 свідчать про стабільне розчинення алюмінієвого сплаву при густинах струму 1–3 А/дм<sup>2</sup>. Потенціали анодів мають величини  $E_a = -1,1 \div -0,8$  В. В цих умовах на аноді виділяється об'єм водню в інтервалі  $4 \div 5$  дм<sup>3</sup> з поверхні 1 дм<sup>2</sup>. При підвищенні температури до 30–35 °С на аноді виділяється водню в 2 рази більше. Густина струму 5 А/дм<sup>2</sup> є критичною при розчиненні сплаву (рис. 5, кр. 4). При такій густині струму потенціал анодного матеріалу поступово змінюється в позитивну область з утворенням на його поверхні оксидних сполук.

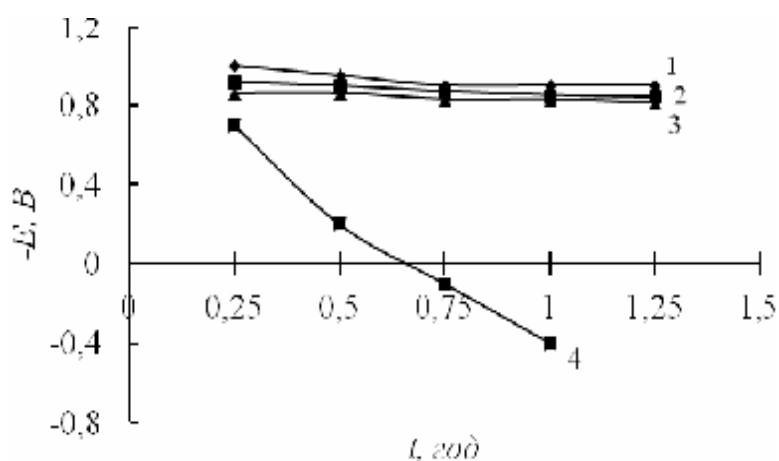


Рисунок 5 – Хромопотенціограми анодного розчинення сплаву АМЦ в 1 моль NaOH при температурі 20-25 °С. Криві: 1 – 1 А/дм<sup>2</sup>; 2 – 2 А/дм<sup>2</sup>; 3 – 3 А/дм<sup>2</sup>; 4 – 5 А/дм<sup>2</sup>

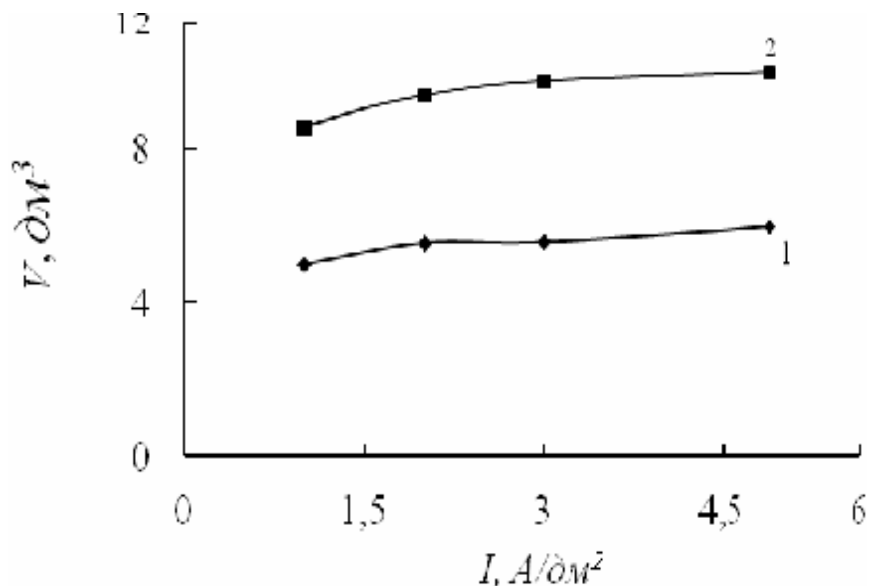
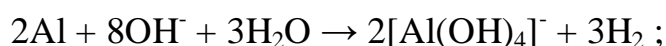
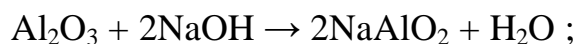


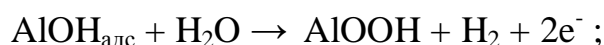
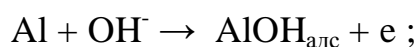
Рисунок 6 – Залежність об'єму  $H_2$  від густини струму при розчиненні АМЦ, криві:  
1 – 25 °С; 2 – 35 °С

На основі проведених досліджень запропонований механізм протікання реакцій на сплаві АМЦ в умовах його розчинення в гідроксиді натрію, який передбачає стадії:

– А. Хімічне розчинення:



– В. Електрохімічне розчинення:



Хімічна взаємодія (стадія А) включає реакцію поверхневого оксиду  $Al_2O_3$  з  $NaOH$ . Оксид розчинюється з утворенням алюмінату натрію, а алюміній реагує з гідроксидними іонами утворюючи алюмінат натрію і комплексний іон  $[Al(OH)_4]^-$ . Протони з молекул води відновлюються з виділенням водню.

Електрохімічна взаємодія (стадія В) супроводжується адсорбцією гідроксильних іонів алюмінієм з утворенням активованого алюмінію, алюмінату і відновленням протонів в атоми, які рекомбінують в молекули, а потім дифундують з поверхні електрода.

Вивчення кінетичних залежностей хімічного та електрохімічного розчинення алюмінію та його сплавів залежить від природи, концентрації NaOH, температури, активуючих домішок (NaCl), складу сплаву, стану його поверхні та густини струму анодної поляризації.

На основі досліджень залежностей зміни потенціалів робочих електродів, їх маси та об'єму водню, який виділяється в процесі розчинення шляхом моделювання зміни цих показників були визначені оптимальні характеристики та їх вплив на кількісні показники зменшення маси алюмінієвого електрода і об'ємів виділення водню на аноді.

Оптимальними кількісними параметрами анодних процесів з одночасним хімічним (деполяризуючим) розчиненням сплаву АМЦ визначені густини струму 1–3 А/дм<sup>2</sup> при температурах 20–25 °С, а при 25–30 °С вони збільшуються до 2–5 А/дм<sup>2</sup>.

Значний вплив на кінетичні залежності відіграють концентрація гідроксиду натрію та іони хлору. Оптимальними концентраціями NaOH визначені розчини (1–5) моль/дм<sup>3</sup> NaOH. Вони забезпечують тривале розчинення сплаву АМЦ при  $t = 20\text{--}25\text{ }^{\circ}\text{C}$  густинами струму 1–3 А/дм<sup>2</sup>. Потенціали анодів негативні  $E_i = -1\div-0,1\text{ В}$ . Швидкість виділення водню досягає  $4\div6\text{ дм}^3/\text{см}^2\cdot\text{с}$ . При підвищенні температури до 30 °С швидкість розчинення збільшується майже в 2 рази.

При введенні в електроліт іонів хлору в межах (0,01–0,1) моль/дм<sup>3</sup> швидкість розчинення збільшується також в 2 рази, а питомий об'єм отриманого водню досягає  $16\div20\text{ дм}^3/\text{см}^2\cdot\text{с}$ . При температурі 20–25 °С активуюча дія Cl<sup>-</sup> пов'язана з їх адсорбцією поверхнею аноду, який перешкоджає його пасивації і забезпечує іонізацію алюмінію.

Враховуючи досліджені кінетичні параметри розчинення сплаву АМЦ в NaOH з домішками іонів хлору визначені найбільш діючі показники розчинення, які включають густину струму, температуру, склад сплаву алюмінію та його шорсткість, концентрацію NaOH і NaCl та її зміну в анодному шарі.

**П'ятий розділ** присвячено встановленню технологічних характеристик алюмодеполяризуючого електросинтезу водню та воднолужного електролізу з дослідженими сполуками з домішками ванадію.

В розділах 3 та 4 доведено, що при використанні хромованадієвої сталі 12Х1МФ та покриття вуглецевих сталей сплавом Ni-V в серійному воднолужному електролізі забезпечується зниженням напруги електролізу на 200–400 мВ за рахунок зменшення перенапруги виділення водню на катодних матеріалах, унеможливлення утворення феритів на анодах, а також анодів з алюмінієвих сплавів в безкисневому деполяризаційному синтезі водню.

Визначення технологічних параметрів електролізу водню проводилось шляхом тривалого електролізу за допомогою експериментального стенду (рис. 1) на оптимальних типах електродів з ванадієвої сталі 12Х1МФ, покриття Ni-V та алюмінієвих сплавів АМЦ та АК-7.

Узагальнені експлуатаційні показники для мембранного, або діафрагменного електролізу (вар. 2, 3) розчинів NaOH та анодів Al сплавів АМЦ та АК7 (вар. 4,6) в розчинах NaOH з NaCl приведені в табл. 1.

Таблиця 1 – Електрохімічні показники тривалого електролізу води

Вар.	Електроліз. Тип електродів		Густина струму $D_a$ , А/дм <sup>2</sup>	Напру-га електролізу, В	Темпе-ратура електролізу, °С	Пере-нап-руга $H_2$ , В	Наяв-ність феритів С, моль. [FeO <sub>2</sub> ]	ККД, %
	катод	анод						
1	З діафрагмою		1–5	2,4	25	-0,42	$2 \cdot 10^{-3}$	24
	Сталь20	Сталь20						
2	Сталь 12Х1МФ	Сталь20 покр. Ni	1–3	2,3	25	-0,35	–	28
3	Сталь12Х1МФ	Сталь20 покр.(Ni-V)	1–3	2,2	28	-0,32	–	30
4	Без діафрагми		3–5	0,35	25	0,31	–	41
	Сталь20	Al сплав АМЦ						
5	Сталь 12Х1МФ	Al сплав АМЦ	3–5	0,32	25	0,32	–	42
6	Сталь20 покр. (Ni-V)	Al сплав АК-7	3–5	0,5	23	0,4	–	39

Табл. 1 свідчить, що діафрагмовий електроліз на електродних матеріалах з участю сполук ванадію (вар.2,3) забезпечує зменшення робочою напруги електролізу на 200–400 мВ, відсутність утворення феритів та підвищення енергетичного ККД синтезу водню, в порівнянні з серійним електролізом. Відсутність зміни поверхні катодів в електролізі зумовлена блокуванням поверхні анодів сполуками ванадію та молібдену, які унеможливають утворення іонів [FeO<sub>2</sub>].

Таке явище в серійному електролізі стабілізує його експлуатаційні показники. Другим важливим удосконаленням електролізу води є використання сплаву алюмінію АМЦ, який де поляризує анодну реакцію і зменшує напругу електролізу до 0,1÷0,8 В. В табл. 2 представлена карта технологічного процесу електрохімічного отримання водню.

Головним технологічним показником удосконалення електросинтезу водню є використання анодної деполаризації алюмінію, його негативних значень і як наслідок виділення водню на обох електродах. На основі відпрацьованих показників стабільного розчинення сплаву АМЦ, до яких відносяться стан його поверхні, густина струму, склад електроліту, температуру електролізу, перемішування електроліту визначені технологічні параметри отримання водню з високим матеріальним ККД виробництва водню з величинами 90–92 %.

Таблиця 2 – Карта технологічного процесу електросинтезу водню

№	Найменування операцій	Матеріали	Концен-трація, г/дм <sup>3</sup>	Режим			Тер-мін, хв.
				D, А/дм <sup>2</sup>	Темпе-ратура °С	Нап-руга, В	
1	Підготовка електродів 1.1 Механічна обробка електродів, шліфування	Сталь20 12Х1МФ Сплав Al	–	–	–	–	–
	1.2 Знежирення розчинниками		хладон		20 – 25		1 – 2
	1.3 Знежирення		NaOH 5-15 Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 5-35 Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> 10-15	1 – 2	40 – 50	4 – 5	3 – 5
2	Активация електродів	Сталь20 12Х1МФ Сплав АМЦ	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> - розпл	–	150		2 – 3
3	Монтаж електродів	–	–	–	–	–	–
4	Приготування електроліту	NaOH NaCl	20 – 200 5 – 10	– –	20 – 30 –	– –	– –
5	Монтаж трубопроводів, відведення водню та елктроліта	–	–	–	20	–	–
6	Заповнення електролізера електролітом	NaOH	20 – 200	–	20	–	–
7	Електроліз	–	–	3 – 5	25 – 30	0,3 – 1	дов-готр.
8	Транспорт H <sub>2</sub>	–	–	–	–	–	–
9	Окиснення H <sub>2</sub> Отримання тепла	–	–	–	500 – 600	–	дов-готр.
10	Конденсація води	–	–	–	15 – 20	–	–
11	Демонтаж електролізера, ізоляція анода	–	–	–	–	–	–
12	Утилізація відпрацьованого електроліту	NaOH AlOOH NaCl	–	–	20 – 50	–	30 - 60
13	Фільтрація осадів Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–	–	18 – 20	–	60
14	Сушіння Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–	–	120 – 130	–	30
15	Переробка Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–	–	–	–	–

На основі проведених досліджень та дослідно-промислових випробувань розроблено безмембранний (бездіафрагмовий) технологічний процес виробництва водню, з використанням серійних сталевих та алюмінієвих сплавів, який в змозі забезпечити отримання водню продуктивністю до 10 м<sup>3</sup>/годину для потреб енергетики, харчової та хімічної техніки собівартість якого не перевищує собівартість природного газу.

В **додатках** наведено протокол дослідно-промислових випробувань розробленого технологічного процесу виробництва водню з використанням сполук ванадію та сплавів алюмінію, а також список публікацій за темою роботи.

## ВИСНОВКИ

В результаті проведених досліджень та науково-дослідних випробувань виконаних в дисертаційній роботі вирішено науково-практичну задачу створення технологічного процесу виробництва водню з лужних розчинів алюмодеполяризуючим розчиненням сплавів алюмінію, використанням залізо-ванадієвих сплавів та сполук в безмембранних електрохімічних реакторах.

1. Досліджено механізм та кінетику анодних реакцій на сплавах ванадію в лужно-мембранному електролізі води. Визначені потенціали утворення феритів на сталевих анодах і відсутності їх виділення на сполуках ванадію при рН 12–14 та густинах струму 1÷5 А/дм<sup>2</sup>. Виділення водню на хромованадієвій вуглецевій сталі, пов'язаний з впливом на швидкість реакції стадій переносу заряду та рекомендації атомів водню на електрокаталітичному сплаві заліза з ванадієм.

2. Запропоновані електродні матеріали на основі сплавів залізо-ванадій та покриття нікель-ванадій, які стабілізують електроліз без утворення феритів на аноді, зменшують перенапругу виділення водню на 150-200 мВ в воднолужному електролізі води.

3. Досліджена анодна поведінка алюмінієвого сплаву АМЦ в лужних та лужнохлоридних розчинах. Встановлений механізм розчинення сплавів з урахуванням впливу домішок в сплаві на процес анодного розчинення. Визначені умови прискорення анодного розчинення сплаву АМЦ в присутності іонів хлору за умов дії «негативного диференц ефекту». Хлоридні іони прискорюють активне розчинення алюмінію при густинах струму 5 А/дм<sup>2</sup> замість 3 А/дм<sup>2</sup> при кімнатних температурах та шорсткості поверхні 5 класу (≈5 мкм).

4. Встановлені умови безкисневого електросинтезу водню з використанням розчинних анодів в безмембранних електролізерах, який супроводжується виділенням водню на катоді та аноді при напрузі 0,3–1 В.

5. Запропонована схема технологічного процесу електросинтезу водню з використанням катодів з хромованадієвої сталі 12Х1МФ, анодів з алюмінієвого сплаву АМЦ в електролізерах без мембрани, які працюють при напругах 0,3–1 В та густинах струму 3–5 А/дм<sup>2</sup>.

6. Проведені дослідно-промислові випробування безкисневого електросинтезу водню, які підтверджують економічну перевагу цього електросинтезу для пристроїв

невеликої потужності 0,5–1 м<sup>3</sup>/водню на годину для отримання тепла та фізико-хімічних досліджень. Собівартість носія тепла (водню) для таких процесів можливо зменшити в 2–5 разів в порівнянні з собівартістю електрохімічного виробництва водню.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Воронина Е.В. Электрокаталитические свойства сплавов железа / Ю.И. Коваленко, Е.В. Воронина, Б.И. Байрачный / Вісник НТУ «ХП». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Харків: НТУ «ХП». – 2012. – № 32. – С.170-174.

*Здобувачем обґрунтований вибір сплавів заліза, в яких домішки мають електрокаталітичну активність до відновлення іонів водню та окиснення іонів кисню.*

2. Воронина Е.В. Проводимость анодных оксидных пленок на титане / Б.И. Байрачный, А.А. Ковалева, Е.В. Воронина, Ю.И. Коваленко / Вісник НТУ «ХП». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Харків: НТУ «ХП». – 2013. – № 64. – С.8-12.

*Здобувач визначив електропровідність анодних оксидних плівок в сульфатно-хлоридному електроліті.*

3. Voronina O.V. Corrosion of Aluminum in Contact with Oxidized Titanium and Zirconium / V.V. Shtefan, B.I. Bairachnyi, G.V. Lisachuk, O.Yu. Smyrnova, V.A. Zuyok, R.O. Rud', O.V. Voronina // Material Science. – Volume 51 (Issue 5), 2016. – P. 711-718.

*Здобувачем досліджений механізм та швидкість корозії алюмінію в контакті з оксидом титану.*

4. Вороніна О.В. Дослідження впливу природи електродного матеріалу на параметри електросинтезу водню / Б.І. Байрачний, Ю.А. Желавська, О.В. Вороніна // Вісник НТУ «ХП». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХП», 2016. – № 35 (1207). – С. 19-23.

*Здобувачем визначено вплив електродних матеріалів на основі сплавів заліза та ванадію на експлуатаційні показники електролізу води.*

5. Вороніна О.В. Корозійна поведінка електродних матеріалів синтезу водню / Б. І. Байрачний, С. Г. Желавський, А. О. Майзеліс, О. В. Вороніна // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – Львів: Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України. – 2017. – Том 53. – №3. – С. 32-42.

*Здобувачем досліджена швидкість корозії алюмінієвих сплавів в лужних розчинах з виділенням водню.*

6. Пат. на кор. мод. № 79481 Україна, МПК G01N 27/30 (2006.01), C25C 7/02 (2006.01). Срібно-сульфатний електрод порівняння неполяризований / Байрачний Б.І., Булавін В.І., Коваленко Ю.І., Вороніна О.В.; заявник та патентовласник НТУ "ХП". – № u201211846, заяв. 15.10.2012; опубл. 25.04.2013, Бюл. № 8. – 4 с.

*Здобувачем проведені польові дослідження срібно-сульфатного електрода порівняння в сульфатних розчинах.*

7. Пат. на кор. модель №107400 Україна, МПК С25В 1/04 (2006.01), С25D 9/04 (2006.01), С25В 11/04 (2006.01), С25В 13/04 (2006.01). Електролізер для одержання водню з води / Байрачний Б.І., Майзеліс А.О., Тульський Г.Г., Желавська Ю.А., Вороніна О.В.; заявник та патентовласник НТУ "ХП". – № u201509555; заяв. 05.10.2015; опубл. 10.06.2016, Бюл. №11. – 4 с.

*Здобувачем визначені критичні електродні показники на отримання  $O_2$  та  $H_2$  на ванадієвих сплавах.*

8. Вороніна О. В. Дослідження кінетичних параметрів електросинтезу кисню / Вороніна О. В. Байрачний Б.І / VI Університетська науково – практична студентська конференція магістрантів 27 – 29 березня 2012 року: матеріали конференції: у 4-х ч. – Ч. 3 – Харків : НТУ «ХП», 2012. – С.63–64.

*Здобувачем проведені дослідження анодних та катодних вольт амперних залежностей. Визначено механізм відновлення іонів водню та іонів кисню з урахуванням переносу заряду на досліджуваних електродах.*

9. Воронина Е.В. Эффективность превращения энергии в системах солнечная батарея-аккумулятор-электросинтез кислорода и водорода / Р. Э. Мнацаканян, Е. В. Воронина, Б. И. Байрачный // Тези доп. студ. конф. "Сучасна хімія та хімічна технологія: теорія та практика", 2013 р. – Харків : НТУ "ХП", 2013. – С. 28-29.

*Здобувач визначив параметри сонячної батареї для проведення електрохімічного виділення водню.*

10. Вороніна О.В. Електричні параметри оксидних систем титану та міді / Ю.А. Желавська, Б.І. Байрачний, О.А. Майзеліс, С.Г. Желавський, О.В. Вороніна // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XIX Міжнар. наук.-практ. конф., 15–17 жовтня 2014 р.: тези доп. – Харків: НТУ «ХП», 2014. – Ч. II. – С. 282.

*Здобувач провів дослідження металоксидних електродів  $TiO_2$  та  $SiO_2$  в лужних та нейтральних розчинах.*

11. Воронина Е.В. Анодные процессы на сплавах титана, ванадия и сурьмы / Е.В. Воронина, Б.И. Байрачный, Ю.А. Желавская, А.А. Олейник // VII Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології», (27-29 квітня 2015 р.), тези доповідей, Дніпропетровськ, 2015. – С.17.

*Здобувач визначила вплив складу та структури оксидів ванадію, титану та сурми на параметри окиснення води.*

12. Вороніна О.В. Мембранний електроліз води з використанням твердого електроліту / О.В. Вороніна, Б.І. Байрачний, А.О. Майзеліс, Ю.А. Желавська, І.А. Токарева, О.А. Олійник / Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво: збірник наукових праць. – Харків: НТУ «ХП», 2015. – С. 240.

*Здобувачем досліджені мембранні іонообмінні матеріали з твердих електролітів для електролізу води.*

13. Вороніна О.В. Влияние природы электродного материала на электросинтез водорода в щелочных хлоридных растворах / [Б.И. Байрачный, Ю.А. Желавская, Е.В. Воронина, А.А. Ковалева] // Современные электрохимические технологии и

оборудование: материалы докладов Международной научно-технической конференции, 24-25 ноября 2016 г., Минск: БГТУ, 2016. – С. 279 –282.

*Здобувачем проведені системні дослідження анодних процесів на алюмінієвих сплавах в лужнохлоридних розчинах.*

14. Вороніна О.В. Електросинтез водню з деполяризацією анодного процесу сплавами цинку / Б.І. Байрачний, Ю.А. Желавська, О.В. Вороніна // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: тези доповідей XXIV Міжнар. наук.-практ. конф., Ч.ІІ, 18–20 травня 2016 р. – Харків: НТУ «ХП», 2016. – С. 201.

*Здобувачем досліджені кінетичні параметри на відновлення іонів водню з деполяризацією алюмінієвим сплавом АМЦ.*

15. Voronina O.V Cathode processes of hydrogen evolution on vanadium-containing materials / A.A. Maizelis, N.O. Rudenko, O.V. Voronina, O.M. Finogenov, B.I. Bairachniy in: Promosing materials and processes in Applied Electrochemistry: monograph. – Kyev: KNUTD, 2017. – Chapter 1.7. – P. 56-60.

*Здобувачем проведені дослідження швидкості розчинення алюмінієвого сплаву АМЦ та ванадієвої сталі 12Х1МФ в лужних розчинах.*

16. Вороніна О.В. Електродні процеси на алюмінієвих та ванадієвих сплавах в лужно-сульфатних електролітах / Б.І. Байрачний, Ю.А. Желавська, О.В. Вороніна, Н.В. Руденко // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XXV міжнар. наук.-практ. конф., 17-19 травня 2017 р.: тези доп. – Харків: НТУ «ХП», 2017. – С. 263.

*Здобувачем визначені кінетичні показники ванадієвих та алюмінієвих сплавів в лужно-хлоридних розчинах в умовах електролізу води з анодною деполяризацією реакції виділення кисню.*

17. Вороніна Е.В. Использование солнечных батарей в безкислородном электролизе / Е.В. Воронина, Б.И. Байрачный, Ю.А. Желавская, // XIII Международная конференция «Стратегия качества в промышленности и образовании», (5-8 июня 2017 г.), тезисы докладов. – Варна, Болгария, 2017. – С.49 – 52.

*Здобувачем встановлена можливість використання сонячних батарей в безкисневому електросинтезі водню.*

## АНОТАЦІЇ

**Вороніна О.В. Електродні процеси на сплавах та сполуках ванадію в водневій енергетиці.** На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2018 р.

Дисертація присвячена розробці технологічного процесу виробництва водню з використанням нових електродних матеріалів на основі ванадієвих сплавів і алюмінієвих сплавів. Матеріал електрода на основі ванадію виключає утворення

феритів при лужному електролізі. Алюмінієві сплави виключають виділення кисню на анодах через корозійний процес з деполяризацією водню. Тому на обох електродах можна виділяти водень на електролізерах без мембрани при електролізі лужної води.

Досліджені основні показники анодних процесів на сплаві алюмінію АМЦ в лужних розчинах з домішками хлоридів. В інтервалах густин струму  $1-5 \text{ А/дм}^2$  та температурах  $18-20 \text{ }^\circ\text{C}$  розчинення сплаву забезпечується негативними потенціалами. При збільшенні швидкості розчинення в умовах анодної поляризації потенціал аноду зміщується в позитивну область на  $150-200 \text{ мВ}$ . Керування гальваностатичним режимом електролізу в досліджуваних розчинах дозволяє збільшити швидкість виділення водню при розчиненні сплаву за рахунок прискорення дифузійних процесів в анодному просторі та забезпечення відведення продуктів електролізу в прианодному шарі.

Визначено кінетичні залежності і механізми виділення водню на алюмінієвих сплавах, що призводить до зменшення перенапруги реакції виділення водню на катодах і утворення водню на анодах шляхом розчинення алюмінію. Наведено дослідно-промислові випробування безкисневого електросинтезу на вдосконалених електролізерах при напругах електролізу  $0,3-1 \text{ В}$ . Це дозволяє знизити матеріальні та енергетичні витрати на електроліз.

*Ключові слова:* електрохімічний синтез, перенапруга виділення водню та кисню, анодна деполяризація, лужнохлоридний електроліт, електрохімічні сплави залізо-ванадій.

**Воронина О.В. Электродные процессы на сплавах и соединениях ванадия в водородной энергетике.** На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 - техническая электрохимия. - Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт", Харьков, 2018.

Диссертация посвящена разработке технологического процесса производства водорода с использованием новых электродных материалов на основе ванадиевых сплавов и алюминиевых сплавов. Материал электрода на основе ванадия исключает образование ферритов при щелочном электролизе. В мембранном электролизе воды катодные материалы работают при повышенных плотностях тока и высокой температуре. В этих условиях на углеродистых стальных катодах осаждается губчатое железо из ферритов, которые дифундируют с анодных камер и поверхность катодов увеличивается, что влияет на напряжение электролиза. Увеличивается также перенапряжение выделения водорода.

Моделирование поляризационных зависимостей позволило получить эмпирические зависимости перенапряжения выделения водорода на стальных электродных материалах в щелочных электролитах с добавками хлоридов. Предложен механизм выделения водорода на катодах с хромованадиевой стали, который исключает адсорбцию ионов водорода катодом, их восстановление до атомов, рекомбинацию атомов с образованием молекул  $\text{H}_2$ , каталитическую десорбцию  $\text{H}_2$  с катода и их диффузию в катодное пространство. В этом механизме

ванадий играет важную роль в снижении энергетических потерь в процессе превращения протонов в молекулы  $H_2$ . С учетом влияния указанных факторов исследованы новые материалы из железа-ванадиевых сплавов, в которых отсутствует образование ферритов при анодной поляризации и следовательно не осаждаются губчатое железо. На основе данных вольтамперных зависимостей были определены условия проведения электролиза, обеспечивающего снижение затрат энергии на электролиз на 15-20 %.

В работе изучены условия использования анодных материалов из сплавов алюминия. В растворах  $NaOH$  1-5 моль/дм<sup>3</sup> протекает растворение алюминиевых сплавов за счет коррозии с водородной деполяризацией и анодного растворения. Установлены условия обеспечивающие выделение 5 дм<sup>3</sup> водорода с поверхности анода 1 дм<sup>2</sup>. Предложен механизм протекания реакций обеспечивающих химическое и электрохимическое растворение алюминиевых сплавов с выделением водорода.

Алюминиевые сплавы исключают выделение кислорода на анодах из-за коррозионного процесса с деполяризацией водорода. Поэтому на обоих электродах можно производить водород на электролизерах без мембраны при электролизе щелочной воды.

Изучены кинетические параметры анодных процессов на сплаве алюминия АМЦ в щелочных растворах с добавками хлоридов. При плотностях тока 1-5 А/дм<sup>2</sup> и температурах 18-20 °С потенциалы алюминия остаются отрицательными. С увеличением плотности тока свыше 5 А/дм<sup>2</sup> потенциалы алюминия смещаются в положительную область на 150-200 мВ.

Гальваностатический режим электролиза в указанных растворах и плотностях тока позволяет увеличить скорость выделения водорода при растворении сплава за счёт ускорения диффузионных процессов в приэлектродном слое, обеспечивая отвод ионов алюминия из приэлектродного слоя.

Определены кинетические зависимости и механизмы получения водорода на алюминиевых сплавах, что приводит к уменьшению перенапряжения реакции выделения водорода на катодах и образованию водорода на анодах путем растворения алюминия. Изучены условия растворения сплавов АМЦ в присутствии ионов хлора за счет «отрицательного дифференц эффекта». Определены условия безкислородного выделения водорода с использованием растворимых анодов в безмембранных электролизерах при напряжении 0,3-1 В, и плотностях тока 3-5 А/дм<sup>2</sup>.

Технологические параметры электролиза водорода устанавливались путем длительного электролиза на опытно-промышленных установках в электролизерах с катодами на основе хромованадиевой стали, стальных катодах покрытых сплавом Ni-V. Установлено, что использование этих электродов обеспечивает уменьшение рабочего напряжения электролиза на 200-400 мВ. Отсутствие выделения ферритов на ванадиевых сплавах обусловлено образованием соединений ванадия взамен ферритов. Приведенные данные позволили создать технологический процесс производства водорода в безмембранных электролизерах с выделением на катодах и анодах водорода.

Установлены условия проведения электролиза включающие изготовление и утилизацию рабочих электролитов, переработку и использование продуктов реакций окисление водорода и получение тепла в бытовых устройствах производительностью  $H_2$  до  $10\text{ м}^3$  в сутки. Учитывая доступность и широкое распространение сплавов алюминия создаются реальные условия снижения затрат на тепло в 2 раза и более.

Предложена схема технологического процесса с использованием катодов хромованадиевой стали и сплава АМЦ. Приведены опытно промышленные испытания безкислородного электросинтеза на усовершенствованных электролизерах при напряжениях электролиза 0,3-1 В. Это позволяет снизить материальные и энергетические затраты на электролиз.

*Ключевые слова:* электрохимический синтез, перенапряжение выделения водорода и кислорода, анодная деполяризация, щелочно-хлоридный электролит, электрохимические сплавы железо-ванадий.

**Voronina O.V. Electrode processes on alloys and compounds of vanadium in hydrogen power engineering. Manuscript.**

Thesis for granting the Degree of Candidate of Technical sciences in speciality 05.17.03 – Technical Electrochemistry. – National Technical University “Kharkiv Polytechnical Institute”, Kharkiv, 2018.

The thesis deals with the development of the technological process of hydrogen production using new electrode materials based on vanadium alloys and aluminum alloys. The vanadium based electrode material exclude the formation of ferrites in alkaline electrolysis. Aluminum alloys exclude the oxygen evolution on the anodes due to the corrosion process with hydrogen depolarization. Therefore it is possible to produce hydrogen on both electrodes in electrolyzers without membrane in alkaline water electrolysis.

The kinetic dependences and mechanisms of hydrogen evolution on aluminum alloys have been determined, which leads to the reduce of overvoltage of hydrogen evolution reaction on cathodes and produce hydrogen on anodes by aluminum dissolving. Experimental-industrial tests of oxygen-free hydrogen production in developed electrolyzers at cell voltages of 0.3-1 V are presented. This allows to reduce the material and energy costs of electrolysis.

*Key words:* electrochemical production, overvoltage of oxygen evolution reaction, overvoltage of hydrogen evolution reaction, anode depolarization, alkaline chloride electrolyte, electrochemical iron-vanadium alloys.