

DOI 10.36074/grail-of-science.17.02.2023.047

ПІДВИЩЕННЯ ЕНЕРГОЕФЕКТИВНОСТІ ПРОЦЕСІВ ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНОГО ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ

НАУКОВО-ДОСЛІДНА ГРУПА:

Сахненко Микола Дмитрович

д-р. техн. наук, проф., завідувач кафедри фізичної хімії

Національний технічний університет

«Харківський політехнічний інститут», Україна

Єрмоленко Ірина Юріївна

д-р. техн. наук, старший дослідник, доцент кафедри фізичної хімії

Національний технічний університет

«Харківський політехнічний інститут», Україна

Корогодська Алла Миколаївна

д-р. техн. наук, завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії

Національний технічний університет

«Харківський політехнічний інститут», Україна

Тур Юлія Іванівна

канд. техн. наук, старший науковий співробітник

науково-дослідної лабораторії

Військового інституту танкових військ

Національний технічний університет

«Харківський політехнічний інститут», Україна

Анотація. Тестуванням каталітичних властивостей тернарних сплавів Fe-Co-Mo в реакціях електрохімічного виділення водню встановлено високі значення густини струму обміну водню для металевих покривів, порівняно із значеннями для індивідуальних сплавотвірних компонентів. Від'ємний логарифм густини струму обміну в розчинах різної кислотності становить, A/cm^2 : в кислих $2,80 \div 3,52$, нейтральних $2,39 \div 3,76$, лужних $3,25 \div 4,10$. Електрокаталітична поведінка покривів різного складу може бути пояснена відмінністю у співвідношенні інтерметалічних сполук, кількості молібдену у металевому стані або у складі оксидів, а також підвищеною адсорбцією атомарного водню на поверхні молібденвмісної фази в покриві.

Ключові слова: електроліз, імпульсний режим, каталітичні властивості, реакція виділення водню, густина струму обміну, сплавотвірні компоненти.

Перехід до екологічно чистої енергетики – це перспективний стратегічний вибір України, який визначить головні тренди та напрямки

розвитку національної економіки протягом наступних 30 років. Однією з найбільш ефективних сучасних технологій відновлюваної енергії є воднева, завдяки унікальним хімічним властивостям водню як носія енергії. У поєднанні з комплексними заходами з енергоефективності та розвитком відновлюваних джерел енергії, масштабне виробництво та використання водню в Україні дозволить декарбонізувати її енергетичний сектор, транспорт та багато інших галузей. Це сприятиме зміцненню міжгалузевих зв'язків та формуванню кластерів сталого розвитку в економіці, посиленню інноваційної та інвестиційної діяльності, створенню нових можливостей для працевлаштування, підвищенню конкурентоспроможності українських підприємств, просуванню України у світових рейтингах для значного покращення інвестиційного клімату. Враховуючи розмір та очікуване зростання існуючого водневого ринку, розробка проектів з відновлюваного водню може представити значні інвестиційні можливості для України.

У теперішній час одним з найбільш ефективних методів отримання водню є електроліз води або водних розчинів електролітів, який має наступні переваги: це усталена та комерційно доступна технологія; детально вивчений промисловий процес, що припускає модуляцію; висока чистота кінцевого продукту; метод зручний для отримання водню від відтворюваних енергоджерел.

Значною мірою висока вартість існуючих електролізерів для лужного електролізу води, що застосовуються, зумовлена використанням коштовних платинових електродів і високим енергоспоживанням. Постійно зростаюча кількість публікацій у вітчизняній та закордонній науково-технічній літературі, присвячена розробці низькокоштовних і ефективних каталітично-активних матеріалів для електрохімічного синтезу водню, як альтернативним матеріалам на заміну коштовних платинових електродів, свідчить про актуальність досліджень у цьому напрямку. Значна увага дослідників зосереджена на удосконаленні технологій осадження бінарних композицій на основі металів родини заліза та вивченню їх електрокаталітичних властивостей. Автори [1] відмічають більшу каталітичну активність, порівняно з індивідуальними металами Mo і Pt, осаджених гальванічних сплавів Ni-Mo, Co-Mo і Fe-Mo. За результатами досліджень [2] встановлено, що покриття Co-Mo з більшим коефіцієнтом шорсткості доцільно розглядати як електроди для реакції виділення водню (РВВ) в лужному середовищі. На думку авторів [3] систему Co-Mo можна вважати перспективною для електрокаталізу водню в кислому середовищі, а в лужному середовищі високу каталітичну активність і стабільність в умовах електролізу виявляють покриття Re-Ni. Висвітлено умови одержання та вплив складу і морфології поверхні покриттів Co-W, Fe-W і Ni-W [4] і показано, що найбільшу каталітичну активність у РВВ виявляє система Ni-W. Дослідження бінарних Co-Re і потрійних Co-W-Re покриттів довели, що використання тернарних сплавів дозволяє збільшити майже на порядок величини густину струму обміну та зменшити перенапругу водню на 150-170 мВ, порівняно з кобальтом [5]. У роботі [6] запропоновано нанодропи із гідроксидів CuO, інкапсульованих гідроксидами Ni/NiFe, з підвищеною питомою поверхнею, як біфункціональні каталізатори для загального електролізу води. Авторами [7] показано, що модифікація мережевих електродів з нержавіючої

сталі покриттям Ni-Mo дозволяє зменшити перенапругу виділення водню на 310-340 мВ, порівняно з немодифікованою сіткою; запропоновано методику виготовлення діафрагмових матеріалів на основі органічних полімерів та TiO₂, яка дозволяє знизити напругу на комірці на 20-60 мВ, порівняно з конструкцією комірки з «нульовим зазором» [8].

Таким чином, використання електродних матеріалів на основі тернарних сплавів Fe-Co-Mo дозволяє створити ефективну усталену технологію отримання екологічно чистого водню з мінімальними енергетичними та капітальними витратами.

Нахил лінійних ділянок поляризаційних залежностей змінюється зі зміною природи металу і складу сплаву, що свідчить про зміну механізму виділення водню [9]. Значення універсальної кінетичної характеристики процесу – густини струму обміну (i_0) і коефіцієнтів Тафеля (a, b) відображають вплив природи електрода на кінетику реакцій (табл. 1).

Таблиця 1

Електрокаталітичні характеристики металів [10, 11] у РВВ

Метал	Середовище					
	кисле			лужне		
	-a, В	-b, В	$-\lg i_H^0$ [А/см ²]	-a, В	-b, В	$-\lg i_H^0$ [А/см ²]
Fe	0,7	0,12	5,83	0,76	0,11	6,91
Co	0,62	0,14	4,43	0,6	0,14	4,29
Mo	0,66	0,08	8,25	0,67	0,14	4,79

Спираючись на позитивний досвід застосування покриттів Fe-Co-Mo в каталітичних реакціях перетворення спиртів [10 – 12], вирішено дослідити їх поведінку й в РВВ. Тестування покриттів, отриманих постійним струмом, проводили для осадів різного складу із наступним зіставленням кінетичних параметрів зазначеної реакції для індивідуальних металів (табл. 1) і синтезованих сплавів (рис. 1, табл. 2).

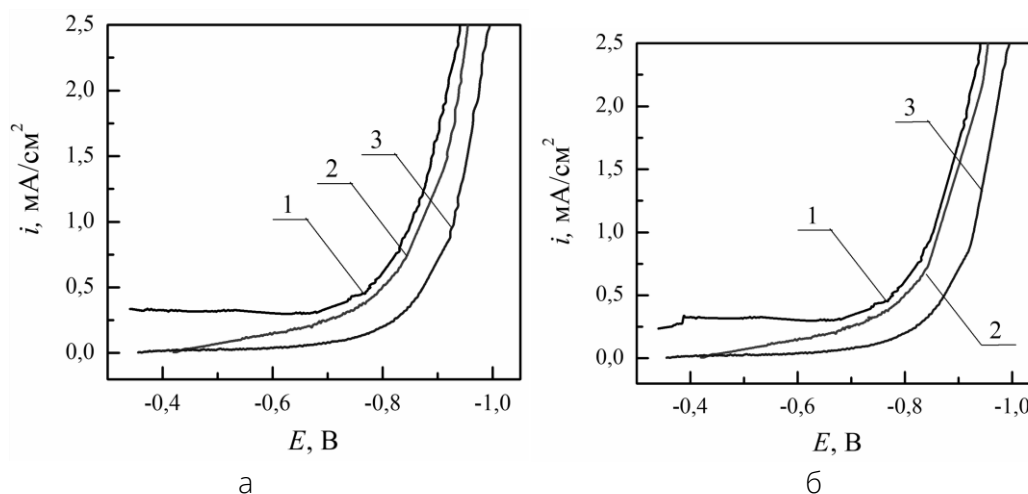


Рис. 1 Поляризаційні залежності, отримані для сплавів складу, ат. %:
а – Fe45Co37Mo18, б – Fe51Co45Mo14 при рН 3 (1), 5,25 (2), 9,5 (3)

За результатами аналізу вольтамперограм визначені коефіцієнти Тафеля та густина струму обміну. Залежності у логарифмічних координатах мають лінійний характер, а отримані коефіцієнти наведені в табл. 2. Результати експериментів свідчать про високі значення густини струму обміну водню на тернарному сплаві Fe-Co-Mo як в кислому, так і в лужному середовищах.

Таблиця 2

Електрокаталітичні характеристики металевих покривів у РВВ

Вміст металу, ат. %	Середовище								
	кисле			нейтральне			лужне		
	-a, В	-b, В	$-\lg i_{\text{H}}^0$ [A/cm ²]	-a, В	-b, В	$-\lg i_{\text{H}}^0$ [A/cm ²]	-a, В	-b, В	$-\lg i_{\text{H}}^0$ [A/cm ²]
Fe – 45 Co – 37 Mo – 18	0,74	0,21	3,52	0,79	0,22	3,60	0,52	0,16	3,25
Fe – 51 Co – 45 Mo – 14	0,78	0,23	2,8	0,50	0,21	2,39	0,86	0,22	3,9

Відомо [13], що кінетичний коефіцієнт Тафеля a знижується в разі розвинення поверхні електродного матеріалу та/або при звільненні їх від поверхневих оксидів. В свою чергу, легуючий компонент – молібден – виділяється з високою перенапругою. Для сплавів, отриманих як постійним струмом, так і імпульсним електролізом, встановлено характерне підвищення густини струму обміну зі збільшенням вмісту тугоплавкого компоненту.

Електрокаталітична поведінка покривів із відмінним співвідношенням сплавотвірних компонентів може бути пояснена різним співвідношенням інтерметалевих сполук, наявністю молібдену, відновленого до металевого стану або у складі оксидів, а також підвищеною адсорбцією атомарного водню на поверхні молібденвмісної фази в покриві.

Таким чином, встановлено високу електрокаталітичну активність покривів досліджених систем Fe-Co-Mo(MoO_x) в катодних реакціях виділення водню з лужних і кислих середовищ, яка внаслідок реалізації синергетичного ефекту вища порівняно із індивідуальними металами. Встановлено залежність між складом сплаву і каталітичними властивостями – більший вміст молібдену в цілому покращує якість покривів. Водночас, густина струму обміну реакції виділення водню на композитних покривах в усіх модельних розчинах вище, ніж для металевих покривів.

З використанням отриманих електродних покривів можуть бути розроблені зразки паливних елементів для оборонної та цивільної промисловості країни, що буде затребувано як у воєнний, так і у повоєнні часи.

Список використаних джерел:

- [1] Vernickaitė, E., Bersirova, O., Cesiulis, H., & Tsyntsaru, N. (2019). Design of Highly Active Electrodes for Hydrogen Evolution Reaction Based on Mo-Rich Alloys Electrodeposited from Ammonium Acetate Bath. *Coatings*, 9(2), 85. <https://doi.org/10.3390/coatings9020085>

- [2] Casciano, P.N.S., Benevides, R.L., Santana, R.A.C., Correia, A.N., Lima-Neto, P. (2017). Factorial Design in the Electrodeposition of Co-Mo Coatings and their Evaluations for Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, (723), 164-171. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.282>.
- [3] Kuznetsov, V.V., Gamburg, Yu.D., Zhulikov, V.V., Krutskikh, V.M., Filatova, E.A., Trigub, A.L., Belyakova, O.A. (2020). Electrodeposited NiMo, CoMo, ReNi, and Electroless NiReP Alloys as Cathode Materials for Hydrogen Evolution Reaction. *Electrochimica Acta*, (354), 136610. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136610>
- [4] Yapontseva, Y., Maltseva, T., & Kublanovsky, V. (2020). Electrocatalysis of the Hydrogen Evolution Reaction on CoRe, CoWRe Superalloys Deposited from Citrate Electrolyte. *Ukrainian Chemistry Journal*, 86(9), 28-38. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.86.9.2020.28-38>
- [5] Vernickaite, E., Tsyntsaru, N., Sobczak, K., Cesiulis, H. (2019). Electrodeposited Tungsten-Rich Ni-W, Co-W and Fe-W Cathodes for Efficient Hydrogen Evolution in Alkaline Medium. *Electrochimica Acta*, (318), 597-606. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.06.087>.
- [6] Yunhua Liu, Zhaoyu Jin, Xianqing Tian, Xiaoqing Li, Qian Zhao, Dan Xiao. (2019). Core-Shell Copper Oxide@Nickel/Nickel-Iron Hydroxides Nanoarrays Enabled Efficient Bifunctional Electrode for Overall Water Splitting. *Electrochimica Acta*, (318), 695-702. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.06.067>.
- [7] Kuleshov, V.N., Kuleshov, N.V., Grigoriev, S.A., Udris, E.Ya., Millet, P., Grigoriev, A.S. (2016). Development and Characterization of New Nickel Coatings for Application in Alkaline Water Electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(1), 36-45. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.10.141>.
- [8] Kuleshov, N.V., Kuleshov V.N., Dovbysh S.A., Udris, E.Ya., Grigoriev, S.A., Slavnov, Yu.A., Korneeva, L.A. (2016). Polymeric Composite Diaphragms for Water Electrolysis with Alkaline Electrolyte. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 89(4), 618-621. <https://doi.org/10.1134/S1070427216040157>
- [9] Фрумкин, А.Н. (1988). *Избранные труды: Перенапряжение водорода*. Москва: Наука.
- [10] Brenner, A. (1963). *Electrodeposition of Alloys: Principles and Practice*. New York: Technology & Engineering.
- [11] Ved', M.V., Sakhnenko, N.D., Karakurkchi, A.V., Yermolenko, I.Yu. (2014). Electroplating and Functional Properties of Fe-Mo and Fe-Mo-W Coatings. *Issues of Chemistry and Chemical Technology*, 5-6(98), 53-60.
- [12] Громова, В.А., Японцева, Ю.С., Кублановский, В.С., Дикусар, А.И. (2008). Электроосаждение сплавов Со-Мо из цитратно-пирофосфатного электролита. *Украинский химический журнал*, 74(3), 44-48.
- [13] Yermolenko, I.Yu., Sachanova, Yu.I., Ved', M.V. & Sakhnenko, M.D. The Phase Composition of the Galvanic Fe-Co-Mo Alloys. *Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2019) : Proceedings of the International Scientific and Practical Conference* (p. 459). August 27–30, 2019, Lviv, UA : Institute of Physic.