

Руденко Н.О., аспірант, Лещенко С.А., к.техн.н., доцент, Коваленко Ю.І., к.техн.н.

## КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТЯ Ni–V В ПРОЦЕСІ ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ

*Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", Харків*

**Ключові слова:** водень, електроліз води, каталітична активність, катодний матеріал, покриття нікель-ванадій.

**Вступ.** Каталітична активність та стабільність роботи електродних матеріалів в значній мірі впливають на енергетичну ефективність електролізу води. [1–3].

З метою підвищення ефективності катодного процесу виділення водню замість недостатньо стійких вуглецевих сталей використовують сталеві електроди, модифіковані домішками хрому, ванадію, молібдену. Такі електроди є більш стійкими в лужних електролітах в присутності хлоридних та сульфатних іонів [4–6].

Катодні матеріали з таких сталей, виявляючи електрокаталітичну активність, забезпечують зменшення катодної перенапруги виділення водню, яка дозволяє зменшити напругу електролізу і енергетичні затрати на електроліз в цілому [7–12].

Виходячи з цього, було вирішено перевірити ефективність використання як катодного матеріалу сталі 20 з нанесеним на нього електрохімічним покриттям нікелем та сплавом Ni–V.

**Методика експерименту.** Покриття нікелем та сплавом нікель-ванадій осаджували на основу зі сталі 20 товщиною 12 мкм. Для осадження нікелевого покриття використовували стандартний сульфатний електроліт нікелювання такого складу (г/дм<sup>3</sup>): NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 250–300, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 25–30, NaCl 15–20. Для осадження покриття Ni–V додатково вводили 0,1–0,3 г/дм<sup>3</sup> ванадат-іону (в перерахунку на метал). Вміст ванадію в сплаві в залежності від густини струму визначали методом рентгеноструктурного аналізу за допомогою рентгенівського флуоресцентного спектрометра «СПРУТ» СЕФ–1.

Каталітичні властивості покриття Ni–V визначались за даними реакції відновлення водню у розчині 2,5 моль/дм<sup>3</sup> NaOH + 0,02 моль/дм<sup>3</sup> NaCl. Такі катоди розроблялися для використання в електрохімічному отриманні водню з алюмодеполяризуючим циклом.

**Експериментальна частина.** На рис. 1 наведені катодні потенціодінамічні залежності виділення водню на електродах зі сталі 20 без покриття, з нікелевим покриттям та покриттям сплавом Ni–V з середнім вмістом ванадію 0,45 %.

Характер отриманих залежностей свідчить, що виділення водню відбувається при потенціалах від –1,2 В до –1,4 В в діапазоні густин струму від 0,01 – 0,1 А/см<sup>2</sup>. Від-

новлення водню на електроді з покриттям Ni-V починається при  $E = -1,2$  В (рис. 1, кр. 3), з поляризацією на 50 мВ меншою в порівнянні з електродами зі сталі 20 без покриття та з нікелевим покриттям, на яких відновлення водню розпочинається при  $E = -1,4$  В (рис. 1, кр. 1, 2). Стационарний потенціал виділення водню у розчині  $2,5$  моль/дм<sup>3</sup> NaOH +  $0,02$  моль/дм<sup>3</sup> NaCl (pH = 12) становить  $-0,8$  В.

Значення потенціалу електроду з покриттям Ni-V залишається стабільним протягом всього часу електролізу при робочих густинах струму  $j = 0,01 - 0,1$  А/см<sup>2</sup> та температурі  $20-25$  °С так само, як і для електродів, що використовуються і в промисловому водно-лужному електролізі, і в процесі електрохімічного отримання водню з алюмодеполяризуючим циклом.

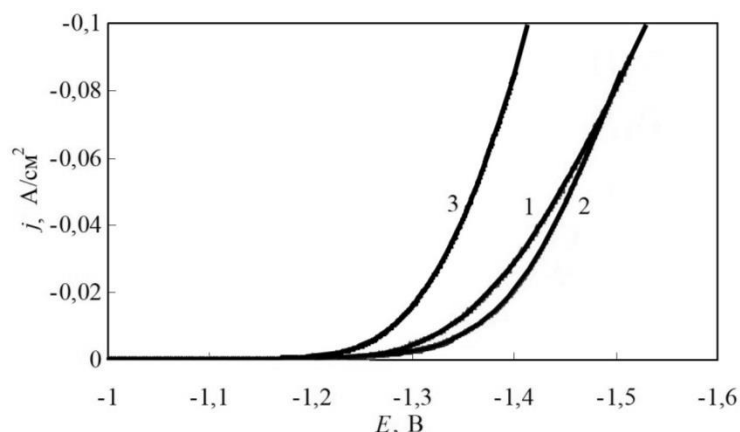


Рисунок 1 – Катодні потенціодинамічні залежності виділення водню у  $2,5$  моль/ дм<sup>3</sup> NaOH +  $0,02$  моль/ дм<sup>3</sup> NaCl на електродах зі сталі 20: 1 – без покриття; 2 – з нікелевим покриттям, 3 – з покриттям сплавом Ni-V

На рис. 2 наведені залежності виділення водню в координатах електрохімічної кінетики на електродах з покриттям Ni-V з вмістом ванадію  $0,2$  % та  $0,45$  %.

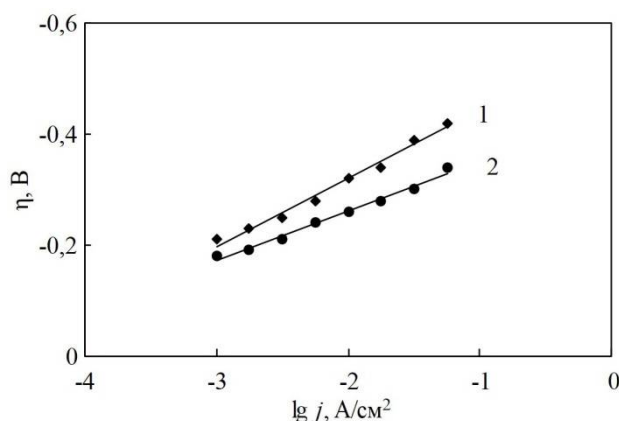


Рисунок 2 – Напівлогарифмічні залежності виділення водню у  $2,5$  моль/ дм<sup>3</sup> NaOH +  $0,02$  моль/ дм<sup>3</sup> NaCl на електродах з покриттям Ni-V, з вмістом ванадію, %: 1 –  $0,2$ , 2 –  $0,45$

Емпіричні рівняння Тафеля для отриманих залежностей мають наступний вигляд:  $\eta = -0,58 - 0,13 \cdot \lg j$  (рис.2, кр.1),  $\eta = -0,47 - 0,1 \cdot \lg j$  (рис. 2, кр. 2), з яких видно, що збільшення вмісту ванадію в покритті призводить до зменшення перенапруги виділення водню і підвищення каталітичної активності електроду.

Подальше збільшення вмісту ванадію у сплаві призводить до порушення мікрокристалічності структури і збільшення внутрішніх напружень одержаних осадів. Тому, для досліджень використовували електроди з покриттям Ni-V, вміст ванадію в яких складає 0,45 %.

Перенапруга виділення водню на електродах з електрокаталітичним покриттям Ni-V при стаціонарному електролізі з катодною густиною струму  $j = 0,01-0,1 \text{ А/см}^2$  на 70–100 мВ нижча у порівнянні зі сталевими та нікельованими електродами. Тому електроди з покриттям сплавом Ni-V можна рекомендувати в якості катодного матеріалу при електрохімічному отриманні водню з метою зменшення енергетичних витрат на електроліз.

**Висновки.** Встановлено каталітичну активність електроду зі сталі 20 з покриттям сплавом Ni-V з вмістом ванадію 0,45 % по відношенню до реакції відновлення водню на катоді. Використання таких електродів призводить до зменшення перенапруги реакції на 70–100 мВ у порівнянні з перенапругою на електродах зі сталі 20 без покриття та з покриттям нікелем, що свідчить про доцільність використання електроду з покриттям Ni-V в якості катоду у водно-лужному електролізі. Робочий діапазон катодної густини струму складає  $j = 0,01-0,1 \text{ А/см}^2$ .

#### Література

1. Коваленко Ю.И., Байрачный Б.И., Мишина Е.Б. Электродные процессы на каталитических сплавах – железа с никелем, кобальтом, ванадием и титана с никелем // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 4 – С. 44–46.
2. Коваленко Ю. И., Воронина Е.В., Байрачный Б.И. Электродокаталитические свойства сплавов железа // Вестник НТУ "ХПИ": сб. науч. тр. Темат. вып.: Химия, химическая технология и экология. – Х.: НТУ "ХПИ". – 2012. – № 32. – С. 170–174.
3. Козін Л.Ф., Манілевич Ф.Д., Куций А.В. Дослідження залежності перенапруги виділення водню і кисню на різних металах від їх фізико-хімічних властивостей та вибір оптимальних деполяризаторів виділення водню та кисню з лужних розчинів //Тези доповідей наукової звітної сесії «Фундаментальні проблеми водневої енергетики».– К.: НАН України, 2010. С.1.
4. Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология. Проблемы и перспективы // Київ. “Наукова думка” НАН України. – 2006. – 272 с.
5. Ведь М.В., Сахненко М.Д. Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей : монографія/ – Харків : НТУ «ХП», 2010. – 272 с.

6. Байрачний Б.І., Тульський Г.Г., Штефан В.В., Токарева І.А. Технічна електрохімія : Підручник: у 5 ч. – Ч 5 : Сучасні хімічні джерела струму, електроліз розплавів, електросинтез хімічних речовин / Харків : Вид-во «Підручник НТУ «ХПІ»», 2016. – С. 199–225.

7. Воронина Е.В., Коваленко Ю.И., Байрачний Б.И. Электродокаталитические свойства сплавов железа // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2012. – № 32. – С. 170–174.

8. Shen T.F.R., Lai M.H., Yang T.C.K., Fu I.P., Liang N.Y., Chen W.T. Photocatalytic production of hydrogen by vanadium oxides under visible light irradiation // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2012. – Vol. 43. – Iss. 1. – P. 95–101.

9. Galloni P., Conte V., Floris B. A journey into the electrochemistry of vanadium compounds // Coordination Chemistry Reviews. – 2015. – Vol. 301–302. – P. 240–299.

10. Santos D.M.F., Sequeira C.A.C. Hydrogen production by alkaline water electrolysis // Quimica Nova. – 2013. – Vol. 36. – No. 8. – P. 1176–1193.

11. Gala J., Małachowski A., Nawrat G. Electrolytic nickel-molybdenum-vanadium alloy coatings as a material with a decreased hydrogen overvoltage // Journal of Applied Electrochemistry. – 1983. – Vol. 14. – Iss. 2. – P. 221–230.

12. Herraiz-Cardona I., Ortega E., Garcia-Anton J., Perez-Herranz V. Assessment of the roughness factor effect and the intrinsic catalytic activity for hydrogen evolution reaction on Ni-based electrodeposits // Int. J. Hydrogen. – 2011. – Vol. 36. – Iss. 16. – P. 9428–9438.

#### Bibliography (transliterated)

1. Kovalenko Yu.I., Bajrachnyj B.I., Mishina E.B. Ehlektrodnye processy na kataliticheskikh splavakh – zheleza s nikel'm, kobal'tom, vanadiem i titana s nikel'm // Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii. – 2011. – № 4 – P. 44–46.

2. Kovalenko Yu. I., Voronina E.V., Bajrachnyj B.I. Ehlektrokataliticheskie svoystva splavov zheleza // Vestnik NTU "KHPI": sb. nauch. tr. Temat. vyp.: Khimiya, khimicheskaya tekhnologiya i ehkologiya. – KH.: NTU "KHPI". – 2012. – № 32. – P. 170–174.

3. Kozin L.F., Manilevych F.D., Kutsyi A.V. Doslidzhennia zalezhnosti perenapruhy vydilennia vodniu i kysniu na riznykh metalakh vid yikh fizyko-khimichnykh vlastyvostei ta vybir optymalnykh depoliaryzatoriv vydilennia vodniu ta kysniu z luzhnykh rozchyniv // Tezy dopovidei naukovoї zvitnoi sesii «Fundamentalni problemy vodnevoi enerhetyky». – K.: NAN Ukrainy, 2010. – P.1.

4. Kozyn L.F., Volkov S.V. Sovremennaia enerhetyka y ekolohiya. Problemi y perspektyvi // Kyiv. “Naukova dumka” NAN Ukrainy. – 2006. – 272 p.

5. Ved M.V., Sakhnenko M.D. Katalitychni ta zakhysni pokryttia splavamy i skladnymy oksydamy: elektrokhimichnyi syntez, prohnozuvannia vlastyvostei : monohrafiia / – Kharkiv : NTU «KhPI», 2010. – 272 p.

6. Bairachnyi B.I., Tul'skiy H.H., Shtefan V.V., Tokareva I.A. Tekhnichna elektrokhimiia : Pidruchnyk: u 5 ch. – Ch 5 : Suchasni khimichni dzherela strumu, elektroliz rozplaviv, elektrosyntez khimichnykh rehovyn / Kharkiv : Vyd-vo «Pidruchnyk NTU

“KhPI”», 2016. – P. 199–225.

7. Voronina E.V., Kovalenko Yu.I., Bajrachnyj B.I. Ehlektrokataliticheskie svojstva splavov zheleza // Visnik NTU «KHPI». – Kharkiv: NTU «KHPI». – 2012. – № 32. – P. 170–174.

8. Shen T.F.R., Lai M.H., Yang T.C.K., Fu I.P., Liang N.Y., Chen W.T. Photocatalytic production of hydrogen by vanadium oxides under visible light irradiation // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2012. – Vol. 43. – Iss. 1. – P. 95–101.

9. Galloni P., Conte V., Floris B. A journey into the electrochemistry of vanadium compounds // Coordination Chemistry Reviews. – 2015. – Vol. 301–302. – P. 240–299.

10. Santos D.M.F., Sequeira C.A.C. Hydrogen production by alkaline water electrolysis // Quimica Nova. – 2013. – Vol. 36. – No. 8. – P. 1176–1193.

11. Gala J., Małachowski A., Nawrat G. Electrolytic nickel-molybdenum-vanadium alloy coatings as a material with a decreased hydrogen overvoltage // Journal of Applied Electrochemistry. – 1983. – Vol. 14. – Iss. 2. – P. 221–230.

12. Herraiz-Cardona I., Ortega E., Garcia-Anton J., Perez-Herranz V. Assessment of the roughness factor effect and the intrinsic catalytic activity for hydrogen evolution reaction on Ni-based electrodeposits // Int. J. Hydrogen. – 2011. – Vol. 36. – Iss. 16. – P. 9428–9438.

УДК 661.96 : 621. 357; 621.35

Руденко Н.О., аспірант, Лещенко С.А., к.техн.н., доцент, Коваленко Ю.І., к.техн.н.

## КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТЯ Ni-V В ПРОЦЕСІ ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ

Сонячна та воднева енергетика відіграють важливу роль в забезпеченні різноманітних об'єктів промисловості електричною та тепловою енергією. Одним з пріоритетних напрямів сучасної промисловості є зростання об'ємів виробництва екологічно-безпечного джерела енергії – електрохімічного синтезу водню. Сучасні методи електролізу води не задовольняють потреби в його використанні, через високу собівартість електросинтезу водно-лужного електролізу, яка залежить від матеріало- та енергоємності електролізу.

Корисні витрати електроенергії для отримання енергоносія – водню на катоді і "непотрібні" витрати - на виділення кисню на аноді, залежать від перенапруги відповідних реакцій. Тому найважливішою проблемою водневої енергетики є синтез електродних матеріалів з малим перенапруженням виділення  $O_2$  і  $H_2$ . Електродні матеріали з низькою перенапругою дозволяють зменшити питомі витрати електроенергії при отриманні водню "класичним" електролізом.

Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено перспективність зниження катодної і анодної перенапруги, яка становить значну частину напруги на клеммах електролізера, для розробки високоефективних і конкурентоспроможних техно-

логій отримання водню низькотемпературним електролізом лужного розчину. Для зниження перенапруги катодного виділення водню запропоновано модифікувати поверхню катодів. Нанесення незначної кількості електролітичних сплавів металів сімейства заліза з молибденом і вольфрамом на нікелеві, кобальтові, титанові і сталеві електроди суттєво (на 40–50 %) знижує перенапругу катодного виділення на них водню з розчину лугу.

Використання сталевих електродів, поверхня яких модифікована ванадієм і кобальтом, дозволяє знизити падіння напругу на електролізері при електросинтезі  $H_2$  і  $O_2$  на 0,2–0,3 В, що створює умови зниження енергетичних витрат і економії електроенергії.

**Ключові слова:** водень, електроліз води, каталітична активність, катодний матеріал, покриття нікель-ванадій.

Руденко Н.А., аспірант, Лещенко С.А., к.техн.н., доцент, Коваленко Ю.И., к.техн.н.

### **КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЯ Ni-V В ПРОЦЕССЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА**

Солнечная и водородная энергетика играют важную роль в обеспечении различных объектов промышленности электрической и тепловой энергией. Одним из приоритетных направлений современной промышленности является рост объемов производства экологически безопасного источника энергии – электрохимического синтеза водорода. Современные методы электролиза воды не удовлетворяют потребности в его использовании из-за высокой себестоимости электросинтеза водно-щелочного электролиза, которая зависит от материалоемкости и энергоемкости электролиза.

Полезные расходы электроэнергии для получения энергоносителя - водорода на катоде и "ненужные" затраты - на выделение кислорода на аноде, зависят от перенапряжения соответствующих реакций. Поэтому важнейшей проблемой водородной энергетики является синтез электродных материалов с малым перенапряжением выделения  $O_2$  и  $H_2$ . Электродные материалы с низкой перенапряжением позволяют снизить удельные затраты электроэнергии при получении водорода "классическим" электролизом.

Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено перспективность снижения катодного и анодного перенапряжения, которая составляет значительную часть напряжения на клеммах электролизера, для разработки высокоэффективных и конкурентоспособных технологий получения водорода низкотемпературным электролизом щелочного раствора. Для снижения перенапряжения катодного выделения водорода предложено модифицировать поверхность катодов. Нанесение незначительного количества электролитических сплавов металлов семейства железа с молибденом и вольфрамом на никелевые, кобальтовые, титановые и стальные электроды существенно (на 40–50 %) снижает перенапряжение катодного выделения на них водорода из раствора щелочи.

Использование стальных электродов, поверхность которых модифицирована ва-

надием и никелем, позволяет снизить падение напряжение на электролизере при электросинтезе  $H_2$  и  $O_2$  на 0,2–0,3 В, создает условия снижения энергетических затрат и экономии электроэнергии.

**Ключевые слова:** водород, электролиз воды, каталитическая активность, катодный материал, покрытие никель-ванадий.

Rudenko N.A., , Leshchenko S.A., Kovalenko Yu.I.

## CATALYTIC PROPERTIES OF Ni-V COATING IN THE PROCESS OF HYDROGEN RELEASE

Solar and hydrogen energy play an important role in providing a variety of industrial facilities with electricity and heat. One of the priorities of modern industry is to increase the production of environmentally friendly energy source – electrochemical synthesis of hydrogen. Modern methods of electrolysis of water do not meet the need for its use, due to the high cost of electrosynthesis of water-alkaline electrolysis, which depends on the material and energy consumption of electrolysis.

The useful energy consumption for the production of energy – hydrogen at the cathode and "unnecessary" costs - for the release of oxygen at the anode, depend on the overvoltage of the respective reactions. Therefore, the most important problem of hydrogen energy is the synthesis of electrode materials with low overvoltage of  $O_2$  and  $H_2$ . Electrode materials with low overvoltage will reduce the specific consumption of electricity in obtaining hydrogen by "classical" electrolysis.

The prospects of reducing the cathodic and anodic overvoltage, which is a significant part of the voltage at the terminals of the cell, for the development of highly efficient and competitive technologies for hydrogen production by low-temperature electrolysis of an alkaline solution have been theoretically substantiated and experimentally confirmed. To reduce the overvoltage of the cathodic hydrogen evolution, it is proposed to modify the surface of the cathodes. The application of a small amount of electrolytic alloys of metals of the iron family with molybdenum and tungsten on nickel, cobalt, titanium and steel electrodes significantly (by 40–50 %) reduces the overvoltage of cathodic release of hydrogen from alkali solution.

The use of steel electrodes, the surface of which is modified with vanadium and nickel, reduces the voltage drop on the cell during the synthesis of  $H_2$  and  $O_2$  by 0.2–0.3 V, which creates conditions for reducing energy costs and energy savings.

**Keywords:** hydrogen, water electrolysis, catalytic activity, cathode material, nickel-vanadium coating.