

Ю.И. КОВАЛЕНКО, канд. техн. наук, научн. сотр., НТУ «ХПИ»,
Е.В. ВОРОНИНА, студент, НТУ «ХПИ»,
Б.И. БАЙРАЧНЫЙ, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА

Вивчено кінетичні параметри електросинтезу кисню і водню на сплавах заліза з нікелем, кобальтом та ванадієм. Показано, що величина перенапруги виділення кисню менше на сплаві ферованадій на $300 \div 400$ мВ і водню на сплаві Fe-Co на $150 \div 200$ мВ в порівнянні зі сталлю і сплавом ферум-нікель. Використання ферованадієвого та Fe-Co сплаву в технічному електролізі води дозволяє знизити енергетичні витрати на електросинтез кисню і водню.

Изучены кинетические параметры электросинтеза кислорода и водорода на сплавах железа с никелем, кобальтом и ванадием. Показано, что величина перенапряжения выделения кислорода меньше на сплаве феррованадий на $300 \div 400$ мВ и водорода на сплаве Fe-Co на $150 \div 200$ мВ по сравнению со сталью и сплавом ферум-никель. Использование ферованадиевого и Fe-Co сплава в техническом электролизе воды позволяет снизить энергетические затраты на электросинтез кислорода и водорода.

The kinetic parameters of electrosynthesis of oxygen and hydrogen are studied on the alloys of iron with a nickel, cobalt and vanadium. It is noted that size of overstrain of selection of oxygen on an alloy ferrovandium on $300 \div 400$ mV and hydrogen on an alloy Fe-Co on $150 \div 200$ mV less than as compared to steel and alloy of ferum is a nickel. The use of ferrovandievogo and Fe-Co alloy in the technical electrolysis of water allows to reduce power expenses on the electrosynthesis of oxygen and hydrogen.

Металлы и сплавы, обладающие электрокаталитическими свойствами, широко используются в химической промышленности, водородной и солнечной энергетике. Преимущественное использование в производстве водорода и кислорода в техническом электролизе находят сплавы железа с никелем [1]. Однако на этих материалах перенапряжение водорода и кислорода составляет значительную величину ($350 \div 500$ мВ), что отрицательно влияет на баланс перенапряжения электролиза и как следствие повышения электропотребления при электролизе воды [2]. Одним из реальных направлений снижения перенапряжения при электролизе воды является применение модифицированных электродных материалов в виде покрытий железа с добавками никеля, кобальта, ванадия, серебра и редкоземельных металлов. Осо-

бенно эти процессы актуальны для анодных материалов при электросинтезе кислорода.

Механизм выделения кислорода зависит от состава поверхностного слоя анода и образования молекул кислорода. Он включает непосредственное окисление ионов OH^- , и формирования на аноде оксидных слоёв [3].

В данной работе изучены механизм и кинетические параметры выделения кислорода и водорода на электролитических сплавах железа с никелем, кобальтом, композиционным покрытием Fe-Ni с включениями оксидов редкоземельных металлов (La, Ce) и сплаве Fe-V (феррованадий).

Сплавы Fe-Ni, Fe-Co и Fe-Ni (La, Ce) получали электролизом из сульфаминовокислых электролитов, а Fe-V термически составом 50 % Fe и 50 % V.

Покрyтия толщиной $15 \div 20$ мкм наносили электролизом на стальные пластины (сталь 08КП), которые в дальнейшем подвергали поляризации в 20 % растворе KOH при температуре 20 – 25 °С в стандартной ячейке с разделенным анодным и катодным пространством.

Потенциалы измерялись с помощью хлоридносеребряного электрода сравнения и пересчитывались на водородную шкалу.

На рис. 1 показаны вольтамперные зависимости формирования покрытий Fe-Ni (кр. 1), Fe-Co (кр. 2) и Fe-Ni (La, Ce) (кр. 3) на стальных электродах.

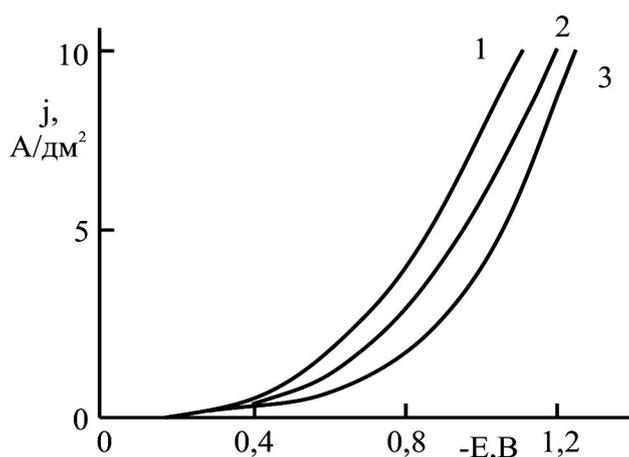


Рис. 1. Вольтамперные кривые осаждения сплавов Fe-Ni (1), Fe-Co (2) и композиционного покрытия Fe-Ni (La, Ce) (3)

Из характера приведенных зависимостей видно, что при смещении потенциалов в отрицательную область от стационарных до $E_i = -1,2$ В растет

скорость катодных реакций совместного восстановления железа, легирующих добавок и ионов водорода. В интервале плотностей тока $0,5 \div 10 \text{ А/см}^2$ при осаждении сплавов Fe-Ni и Fe-Co предельная плотность тока отсутствует. Выход по току осаждения сплава с ростом плотностей тока выше 5 А/дм^2 снижается, что обусловлено преимущественным восстановлением протонов.

Катодные реакции при формировании покрытий имеют электрохимическую природу, что подтверждается линейной зависимостью поляризации от $\lg j_k$.

По данным анализа сплавов и покрытий, полученных из сульфаминовокислых электролитов, содержащих $250 - 300 \text{ г/дм}^3$ сульфата основной соли, $50 - 100 \text{ г/дм}^3$ сульфаминовокислых никеля или кобальта, осаждаются сплавы, содержащие $75 - 80 \%$ железа, $20 - 25 \%$ никеля или кобальта, а композиционные покрытия – $5 - 8 \%$ редкоземельных металлов. В зависимости от режима электролиза возможно формировать крупнокристаллические покрытия с развитой поверхностью или блестящие мелкокристаллические.

Электрокаталитические свойства указанных сплавов определялись по величинам перенапряжения кислорода и водорода при электролизе воды.

На рис. 2 показаны зависимости анодного перенапряжения выделения кислорода от логарифма плотности тока.

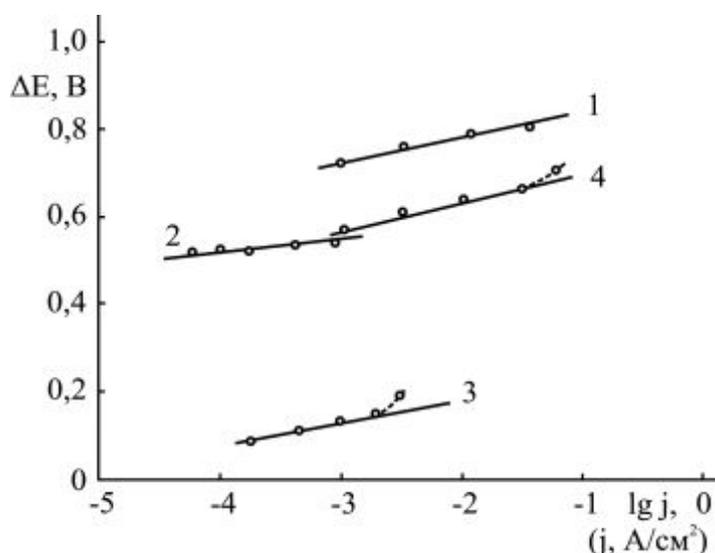
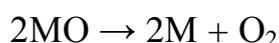
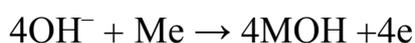


Рис. 2. Анодные зависимости поляризации от плотности тока в растворе KOH (3,57M) на металлах и сплавах:

1 – Fe-Ni, 2 – Fe-Co, 3 – Fe-V; 4 – Fe-Ni (La, Ce).

Из приведённых зависимостей видно, что в интервале плотностей тока $1 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-1} \text{ А/см}^2$ перенапряжение выделения кислорода в значительной

степени зависит от легирующей добавки в железе. Так на сплаве Fe-Ni $\Delta E_a = 700 \div 800$ мВ, а на Fe-V $\Delta E_a = 100 \div 180$ мВ. Такое различие перенапряжений на этих сплавах связано с механизмом разряда гидроксильных ионов и образованием молекул кислорода через промежуточное образование поверхностного гидроксида легирующего металла и последующего его разложения по предположительным реакциям [2]:



Величина коэффициента b в уравнении Тафеля для стадий 1 ÷ 3 соответствует 0,1 и выше.

Кислородное перенапряжение зависит от проводимости поверхностного оксидного слоя, который содержит оксиды ванадия с более высокой проводимостью по сравнению с оксидами никеля и кобальта.

На рис. 3 показаны тафелевские зависимости водородного перенапряжения от плотности тока, которые также свидетельствуют о влиянии природы легирующей добавки на величину перенапряжения. В отличие от кислородного водородное перенапряжение минимальное для сплава Fe-Co (кр.2), что обусловлено более высокой каталитической активностью кобальта в реакции восстановления протонов.

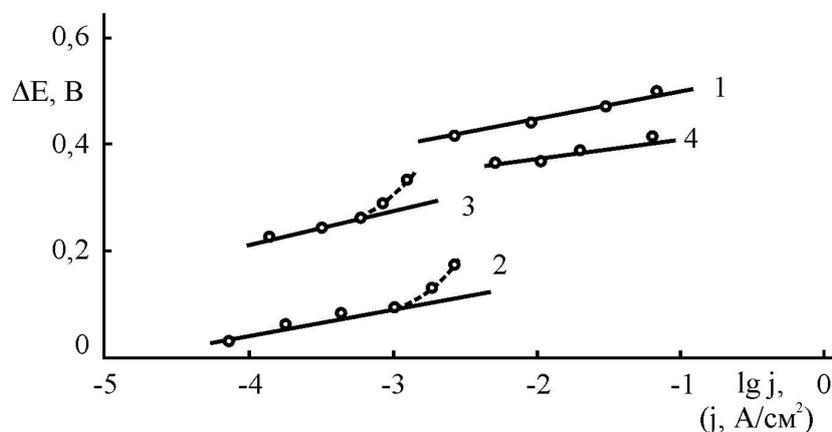


Рис. 3. Катодные зависимости поляризации от плотности тока в растворе KOH (3,57M) на металлах и сплавах:
1 – Fe-Ni, 2 – Fe-Co, 3 – Fe-V, 4 – Fe-Ni (La, Ce).

В таблице приведены эмпирические уравнения зависимости перенапряжений H_2 и O_2 от плотности тока, с помощью которых возможно вычислить их значения в заданном интервале плотностей тока.

Таблица

Электролитические зависимости перенапряжений H_2 и O_2 от плотности тока

№	Сплав	Способ получения	Перенапряжение	
			водорода, В	кислорода, В
1	Fe-Ni	электрохимический	$-\Delta E = 0,54 + 0,13 \lg j^*$	$\Delta E = 0,92 + 0,23 \lg j^*$
2	Fe-Co	электрохимический	$-\Delta E = 0,22 + 0,18 \lg j$	$\Delta E = 0,63 + 0,10 \lg j$
3	Fe-V	термический	$-\Delta E = 0,40 + 0,2 \lg j$	$\Delta E = 0,1 + 0,2 \lg j$
4	Fe-Ni (La, Ce)	электрохимический	$-\Delta E = 0,45 + 0,12 \lg j$	$\Delta E = 0,7 + 0,24 \lg j$

j^* интервал плотностей тока $1 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-1} \text{ А/см}^2$

В реальных условиях при синтезе водорода и кислорода электролиз, как правило, ведут при плотностях тока $1 \div 10 \text{ А/дм}^2$. В балансе напряжения на стальных электродах перенапряжение составляет для O_2 $0,5 \div 0,68 \text{ В}$, для H_2 $0,45 \div 0,5 \text{ В}$. На используемых электродах из Fe-V $\Delta E_{O_2} = 0,2 \div 0,3 \text{ В}$, для Fe-Co $\Delta E_{H_2} = 0,25 \div 0,3 \text{ В}$ и Fe-Ni (La, Ce) $\Delta E_{H_2} = 0,08 \div 0,1 \text{ В}$. Из этих данных следует, что при использовании модифицированных электродов из Fe-V и Fe-Co сплавов напряжение на электролизёре снижается на $0,2 \div 0,3 \text{ В}$.

Вывод.

Использование стальных электродов, поверхность которых модифицирована ванадием и кобальтом, позволяет снизить падение напряжения на электролизёре при электросинтезе H_2 и O_2 на $0,2 \div 0,3 \text{ В}$, что создаёт условия снижения энергетических затрат и экономии электроэнергии.

Список литературы: 1. Якименко Г.Я. Электролиз воды / Г.Я. Якименко. – М.: Химия, 1990. – 262 с. 2. Антропов Л.И. Теоретична електрохімія: підручник / Л.И. Антропов; [пер. з рос. В.П. Ріжко]. – К.: Либідь, 1993. – 544 с. 3. Феттер К. Электрохимическая кинетика: монография / К. Феттер; [пер. с нем. под ред. Я.М. Колотыркина]. – М.: Химия, 1967. – 857 с. 4. Байрачный Б.И. Электродные процессы на каталитических сплавах – железа с никелем, кобальтом, ванадием и титана с никелем / [Б.И. Байрачный, Е.Б. Мишина, Ю.И. Коваленко, А.Г. Тульская] // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 4 (1). – С. 44 – 46

Поступила в редколлегию 25.10.11