



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 104121

(13) U

(51) МПК

C22C 29/08 (2006.01)

C25B 1/04 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

<b>(21)</b> Номер заявки: <b>u 2015 07075</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и): <b>Козін Леонід Хомич (UA),</b> <b>Манілевич Федір Дмитрович (UA),</b> <b>Лісогор Олександр Іванович (UA),</b> <b>Куций Андрій Васильович (UA)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки: <b>16.07.2015</b>	
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>12.01.2016</b>	
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту: <b>12.01.2016, Бюл.№ 1</b>	<b>(73)</b> Власник(и): <b>ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ІМ. В.І. ВЕРНАДСЬКОГО НАН УКРАЇНИ,</b> пр. Палладіна, 32/34, м. Київ-142, 03680 (UA)

**(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ЕЛЕКТРОДІВ НА ОСНОВІ КАРБІДУ ВОЛЬФРАМУ ДЛЯ КАТОДНОГО ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ З ВОДИ**

**(57) Реферат:**

Спосіб виготовлення електродів на основі порошку карбіду вольфраму для катодного виділення водню з води шляхом електролізу водного розчину сірчаної кислоти. Використовують суміш порошоків карбіду вольфраму (90 % мас.) і срібла (10 % мас.), яку змішують з полівініловим спиртом, наносять на нікелеву сітку, висушують при 200 °C і спікають при 1000 °C в атмосфері аргону.

UA 104121 U



Корисна модель належить до галузі одержання водню, зокрема до одержання водню з води шляхом електролізу водного розчину сірчаної кислоти.

Затрати електроенергії при електролізі водного розчину сірчаної кислоти визначаються напругою на клеммах електролізера, яка складається з різниці теоретичних рівноважних потенціалів анода і катода ( $E_T$ , напруга розкладання води), катодної ( $\eta_k$ ) і анодної ( $\eta_a$ ) перенапруг та омичних втрат напруги  $IR$ :

$$U = E_T + |\eta_k| + |\eta_a| + IR.$$

При температурі 25 °C напруга розкладання води складає 1.229 В [1]. Омичні втрати в сучасних електролізерах зведені до мінімальних значень за рахунок вдосконалення їх конструкцій та використання провідників та контактних матеріалів з низьким омичним опором. Однак в умовах реального електролізу водних розчинів величина  $U$  майже у два рази перевищують значення  $E_T$ . Очевидним шляхом зменшення напруги на клеммах електролізера, а відповідно і затрат електричної енергії при електрохімічному одержанні водню електролізом водних розчинів є зниження перенапруги катодного та анодного процесів.

Відомо, що катодне виділення водню з кислих водних розчинів на карбіді вольфраму (WC) відбувається при перенапрузі меншій, ніж його виділення на більшості неблагородних металів, в тому числі, на металах сімейства заліза [2, 3]. Це дає право говорити про високу каталітичну активність WC в даній електродній реакції, яка однак нижча, ніж у платини. Крім того, карбід вольфраму має достатньо високу корозійну стійкість в кислих розчинах і зберігає каталітичну активність у присутності багатьох каталітичних отрут [2, 3]. Тому він може розглядатись як перспективний матеріал для модифікування та виготовлення катодів, призначених для виділення водню з води шляхом електролізу кислих розчинів. Вдосконалення електродних матеріалів на основі карбіду вольфраму з метою наближення значень перенапруги катодного виділення водню на них до значень  $\eta_k$  на платині дозволить запропонувати конкурентноздатні електродні матеріали, які не будуть містити дорогої платини.

Окрім природи електродного матеріалу на величину перенапруги електродного процесу при заданій густині струму у розрахунку на геометричну площу поверхні електрода впливає морфологія поверхні. На електродах з розвиненою мікро- та наноструктурованою поверхнею, реальна площа якої значно перевищує геометричну площу електродів, перенапруга електродного процесу буде нижчою, ніж на гладкому електроді з однаковими геометричними розмірами. Очевидно, що при виготовленні електродів з порошку карбіду вольфраму шляхом пресування та/або спікання можна сформувати розвинену поверхню електродів.

Порошковий карбід вольфраму широко використовується для виготовлення різноманітних електродних матеріалів. При цьому для збільшення міцності і зносостійкості одержуваних матеріалів, покращення електричного контакту між частинками карбіду вольфраму та інших експлуатаційних характеристик використовують зв'язуючі та легуючі елементи. Аналогами запропонованого способу виготовлення електродів на основі карбіду вольфраму є заявлені в патентах [4, 5] способи одержання електродних матеріалів для зміцнення робочих поверхонь деталей машин та інструментів методом електроіскрового легування, які окрім порошку карбіду вольфраму містили добавки кобальту, міді, хрому та вуглецю. Виготовлення таких матеріалів включає змішування порошків WC та добавок з 5 % розчином синтетичного каучуку в бензині, пресування на гідравлічному пресі при тиску 100 МПа, сушіння заготовок при 150 °C та спікання спочатку при 800 °C в середовищі водню, потім при 1380-1400 °C у вакуумі ( $6.66 \cdot 10^{-3}$  Па). Недоліками цього методу виготовлення електродів на основі карбіду вольфраму є необхідність застосування складного і енергоємного устаткування, а також використання вибухонебезпечного водню на першій стадії спікання та високих температур і вакууму на другій стадії спікання.

Крім того, при виготовленні електродів на основі порошку карбіду вольфраму для катодного виділення водню з кислих водних розчинів зв'язуючі та легуючі елементи слід вибирати таким чином, щоб одержуваний композитний матеріал окрім високих механічних характеристик мав електрокаталітичну активність в даному електродному процесі не нижчу, ніж сам карбід вольфраму, та був достатньо корозійно стійким в розчині електроліту.

Прототипом запропонованого в даній заявці способу є описаний в [6] спосіб виготовлення електродів для анодного окислення водню, в яких як каталізатор використаний карбід вольфраму з добавкою срібла. Срібло дешевше платини, при цьому воно корозійностійке, пластичне і має достатньо низьку температуру плавлення (962 °C [7]) та високу електропровідність. Інтерметалевих сполук з вольфрамом срібло не утворює. Тому авторами [6] срібло було вибрано як придатне зв'язуюче, яке забезпечило надійний електричний контакт між частками карбіду вольфраму і механічну міцність одержаного композитного матеріалу на основі WC.

Застосований в [6] метод виготовлення композитного матеріалу Ag-WC включав наступні стадії: одержання розчину метавольфрамату натрію шляхом змішування вольфрамової кислоти та вольфрамату натрію; осадження метавольфрамату срібла ( $\text{Ag}_2\text{O} \cdot 4\text{WO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) при доданні нітрату срібла до розчину метавольфрамату натрію; фільтрування, промивання та сушіння метавольфрамату срібла; відновлення вольфрамату срібла в потоці водню (4 години при 500 °C і 2 години при 700 °C) та карбонізація за допомогою CO при 820 °C до утворення порошкового матеріалу Ag-WC з розмірами часток 20-80 мкм. Срібло знаходилось на поверхні часток WC.

Для виготовлення електродів на основі одержаного матеріалу шар порошку Ag-WC осаджували шляхом седиментації на азбестовий папір, переплетений латексом, а позаду паперу прикріплювали вуглеграфітову тканину, яка слугувала струмовідводом.

Виконані в [6] детальні дослідження закономірностей анодного окислення водню в 1M розчині  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (22-70 °C) на приготовлених електродах на основі матеріалу Ag-WC показали високу каталітичну активність даного матеріалу в цьому електродному процесі, яка зберігалась протягом 1000 годин експлуатації електрода. Тому такий електрод на основі матеріалу Ag-WC є перспективним для використання як анода у водневих паливних елементах.

Недоліками даного способу одержання електродів на основі композитного матеріалу Ag-WC є його багатостадійність та використання вибухонебезпечного водню при одержанні Ag-WC. Крім того, очевидно, що електрод, одержаний шляхом седиментації порошку Ag-WC на азбестовий папір не забезпечить тривалого надійного зчеплення порошку з електродною основою при використанні такого електрода як катода, на якому буде виділятися газоподібний водень. Дані про активність електродного матеріалу на основі порошку карбіду вольфраму з добавкою срібла в реакції катодного виділення водню з розчину сірчаної кислоти в науковій та патентній літературі не виявлені.

В основі даної корисної моделі стояла задача розробити простий і безпечний спосіб виготовлення компактних, механічно міцних, корозійно і зносостійких електродів на основі порошку карбіду вольфраму з каталітичною активністю в реакції катодного виділення водню з водного розчину сірчаної кислоти вищою, ніж активність самого карбіду вольфраму.

Така технічна задача вирішена шляхом введення в порошок карбіду вольфраму перед його спіканням порошку срібла. Детальніше розроблений спосіб виготовлення запропонованих електродів на основі карбіду вольфраму описаний нижче.

Використали готовий порошок карбіду вольфраму WC, ідентичність якого підтвердили за допомогою рентгеноструктурного аналізу на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-УМ1. Рентгенограма порошку карбіду вольфраму приведена на рисунку. Середній розмір часток карбіду, виміряний за допомогою лазерного мікроаналізатора SK, складав 6.0 мкм.

До порошку WC добавили порошок срібла із середнім розміром часток 19.1 мкм. Частка срібла в суміші порошоків складала 0-20 % мас. Змішали суміш порошоків з водним розчином полівінілового спирту. Одержану сметаноподібну масу нанесли на нікелеву сітку з розміром отворів  $0.5 \times 0.5 \text{ мм}^2$  при товщині нікелевого дроту 0.15 мм, потім сушили 5 годин при 200 °C в сушильній шафі і спікали 2 години при 1000 °C у вертикальній печі в атмосфері високочистого аргону. Висушування протягом 5 годин при 200 °C забезпечувало наступне спікання нанесеної суміші без розтріскування матеріалу. Спікання протягом 2 годин при 1000 °C було достатнім для розплавлення срібла та утворення надійного контакту срібла з частками карбіду вольфраму. Товщина електродів після спікання складала  $0.70 \pm 0.02 \text{ мм}$ . Геометрична площа робочої поверхні готових електродів становила 2 см, неробочу поверхню ізолювали епоксидним лаком.

Приклади здійснення запропонованого способу виготовлення композитного матеріалу WC-Ag та використання його як електрода для катодного виділення водню з водного розчину сірчаної кислоти наведені нижче.

Приклад 1. Виготовили електроди як описано вище, однак в порошок карбіду вольфраму добавку срібла не вносили. Одержали електроди, які складалися з порошку WC, спеченого на нікелевій сітці.

На таких електродах виконали катодні поляризаційні вимірювання в 1 M розчині  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (25-85 °C) за допомогою потенціостата ПИ-50-1.1 та програматора ПР-8 при швидкості розгортки поляризації  $2 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ . Застосували скляну електрохімічну комірку з двома допоміжними електродами і термостатуючим кожухом. Виготовлені з платинової фольги допоміжні електроди були розташовані по одному проти обох плоских поверхонь робочого електрода. Загальна площа поверхні допоміжних електродів складала  $16 \text{ см}^2$ . Камери допоміжних електродів були відділені від камери робочого електрода пористими скляними діафрагмами. Потенціал робочого електрода вимірювали відносно насиченого хлоридсрібного електрода порівняння. Розчин кислоти деаерували високочистим аргonom, необхідну температуру розчину підтримували за допомогою термостата U-4.

Таблиця 1

Значення перенапруги катодного виділення водню на електродах на основі порошку карбіду вольфраму без добавки срібла з 1 М розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при густині струму  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  і кількох температурах

Температура, °C	25	40	55	70	85
Перенапруга, В	0.323	0.309	0.290	0.253	0.211

В табл. 1 приведені значення перенапруги катодного виділення водню на приготовлених електродах з 1М розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при густині струму  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  і кількох температурах розчину кислоти. Густину струму розраховували, виходячи з геометричної площі поверхні електродів. Видно, що перенапруга  $\eta_k$  має невеликі значення і суттєво зменшується при підвищенні температури.

Візуальний огляд електродів після катодних поляризаційних вимірювань не виявив значних змін поверхні електродів, однак на дні електрохімічної комірки були виявлені частки карбіду вольфраму, які викришилися з робочого електрода. Вимірювання товщини електродів за допомогою мікрометра показали, що проведення поляризаційних вимірювань привело до зменшення товщини електродів від  $0.70 \pm 0.02$  мм до  $0.66 \pm 0.02$  мм. Отже спікання порошку карбіду вольфраму без добавки срібла при температурі  $1000^\circ\text{C}$  не забезпечує одержання електродів достатньо міцних і зносостійких для катодного виділення на них водню.

Приклад 2. Виготовили електроди як описано вище, причому добавка срібла в суміші порошоків складала 5 % мас. Катодні поляризаційні вимірювання виконали як описано в прикладі 1.

В табл. 2 приведені значення перенапруги катодного виділення водню на приготовлених електродах з 1М розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при густині струму  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  і кількох температурах розчину кислоти. Видно, що перенапруга  $\eta_k$  також має невеликі значення, які, однак, мало відрізняються від значень, приведених в табл. 1. При підвищенні температури значення  $\eta_k$  також суттєво зменшуються.

Таблиця 2

Значення перенапруги катодного виділення водню на електродах на основі порошку карбіду вольфраму з 5 %-ю добавкою срібла з 1М розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при густині струму  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  і кількох температурах

Температура, °C	25	40	55	70	85
Перенапруга, В	0.320	0.308	0.288	0.251	0.208

Візуальний огляд електродів після поляризаційних вимірювань не виявив помітних змін поверхні електродів, і на дні електрохімічної комірки не було виявлено часток карбіду вольфраму. Вимірювання товщини електродів за допомогою мікрометра показали, що проведення поляризаційних вимірювань не привело до зменшення товщини електродів. Отже 5 %-а добавка порошку срібла до порошку карбіду вольфраму забезпечує одержання електродів достатньо корозійно і зносостійких для катодного виділення на них водню. Однак, введення 5 % мас. порошку срібла до порошку карбіду вольфраму не привело до суттєвого зменшення перенапруги катодного виділення водню на одержаних електродах.

Приклад 3. Виготовили електроди як описано вище, причому добавка срібла в суміші порошоків складала 10 % мас. Катодні поляризаційні вимірювання виконали як описано в прикладі 1.

В табл. 3 приведені значення перенапруги катодного виділення водню на приготовлених електродах з 1 М розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при густині струму  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  і кількох температурах розчину кислоти. Видно, що перенапруга  $\eta_k$  має значення, суттєво менші, ніж значення, приведені в табл. 1 і 2. При підвищенні температури значення  $\eta_k$  також зменшуються.

Таблиця 3

- Значення перенапруги катодного виділення водню на електродах на основі порошку карбіду вольфраму з 10 %-ю добавкою срібла з 1 М розчину  $H_2SO_4$  при густині струму  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  і кількох температурах

Температура, °C	25	40	55	70	85
Перенапруга, В	0.313	0.297	0.276	0.237	0.194

Візуальний огляд електродів після поляризаційних вимірювань не виявив помітних змін поверхні електродів, і на дні електрохімічної комірки не було виявлено часток карбіду вольфраму. Вимірювання товщини електродів за допомогою мікрометра показали, що проведення поляризаційних вимірювань не привело до зменшення товщини електродів. Отже 10 %-а добавка порошку срібла до порошку карбіду вольфраму забезпечує одержання електродів достатньо корозійно і зносостійких для катодного виділення на них водню, і перенапруга катодного виділення водню на таких електродах суттєво менша, ніж на електродах без добавки та з 5 %-ю добавкою срібла.

Приклад 4. Виготовили електроди як описано вище, причому добавка срібла в суміші порошоків складала 20 % мас. Катодні поляризаційні вимірювання виконали як описано в прикладі 1.

В табл. 4 приведені значення перенапруги катодного виділення водню на приготовлених електродах з 1 М розчину  $H_2SO_4$  при густині струму  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  і кількох температурах розчину кислоти. Видно, що перенапруга  $\eta_k$  має значення, які не менші значень, приведених в табл. 3.

Таблиця 4

- Значення перенапруги катодного виділення водню на електродах на основі порошку карбіду вольфраму з 20 %-ю добавкою срібла з 1 М розчину  $H_2SO_4$  при густині струму  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  і кількох температурах

Температура, °C	25	40	55	70	85
Перенапруга, В	0.314	0.297	0.277	0.237	0.195

Візуальний огляд електродів після поляризаційних вимірювань не виявив помітних змін поверхні електродів, і на дні електрохімічної комірки не було виявлено часток карбіду вольфраму. Вимірювання товщини електродів за допомогою мікрометра показали, що проведення поляризаційних вимірювань не привело до зменшення товщини електродів. Отже 20 %-а добавка порошку срібла до порошку карбіду вольфраму забезпечує одержання електродів достатньо корозійно і зносостійких для катодного виділення на них водню, однак перенапруга катодного виділення водню на таких електродах не менша перенапруги при виділенні водню на електродах з 10 %-ю добавкою срібла.

Таким чином, оптимальна величина добавки порошку срібла до порошку карбіду вольфраму, яка забезпечує одержання достатньо корозійно і зносостійких електродів з найбільш високою електрокаталітичною активністю в реакції катодного виділення водню, складає 10 % мас. Збільшення вмісту срібла у вихідній суміші порошоків не є доцільним, оскільки це не приводить до зниження перенапруги виділення водню і збільшує вартість електродів.

Джерела, прийняті до уваги при написанні заявки:

1. Козин Л.Ф., Волков СВ. Современная энергетика и экология: проблемы и перспективы. - Киев: Наукова думка, 2006. - 775 с.

2. Цирлина Г.А., Петрий О.А. Электрохимия карбидов // Итоги науки и техники. Серия "Электрохимия". - М.: ВИНТИ, 1987. - Т.24. - С. 154-206.

3. Тарасевич М.Р., Жутаева Г.В. Электрокатализ тугоплавкими соединениями // Итоги науки и техники. Серия "Электрохимия". - М.: ВИНТИ, 1985. - Т.22. - С. 140-204.

4. Пат. 52900 Україна, МПК<sup>7</sup> C22C 29/08, B23H 7/24 Електродний матеріал на основі карбіду вольфраму // О.В. Паустовський, В.П. Ботвинко -№2001106993. Заявл. 15.10.2001. Опубл. 15.01.2003, Бюл. № 1.

5. Пат. 64429, Україна, МПК<sup>7</sup> C22C 29/06, B23H 7/26 Електродний матеріал на основі карбіду вольфраму // О.В.Паустовський, С.М.Кириленко, М.П.Бережницька - № 2003054943. Заявл. 29.05.2003. Опубл. 16.02.2004, Бюл. № 2.

6. Mund K., Richter G., v.Sturm F. Aktivitätsvergleich an katalysatoren für saure brennstoffzellen und entwicklung einer Ag-WC-elektrode für die H<sub>2</sub>-oxydation // Collection Czechoslov. Chem. Commun. - 1971. -Vol. 36. -P. 439-453.

7. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. - СПб.: "Иван Федоров", 2003. - 240 с.

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

10. Спосіб виготовлення електродів на основі порошку карбіду вольфраму для катодного виділення водню з води шляхом електролізу водного розчину сірчаної кислоти, який **відрізняється** тим, що для одержання корозійно і зносостійких електродів і зниження перенапруги катодного виділення на них водню використовують суміш порошків карбіду вольфраму (90 % мас.) і срібла (10 % мас.), яку змішують з полівініловим спиртом, наносять на нікелеву сітку, висушують при 200 °С і спікають при 1000 °С в атмосфері аргону.

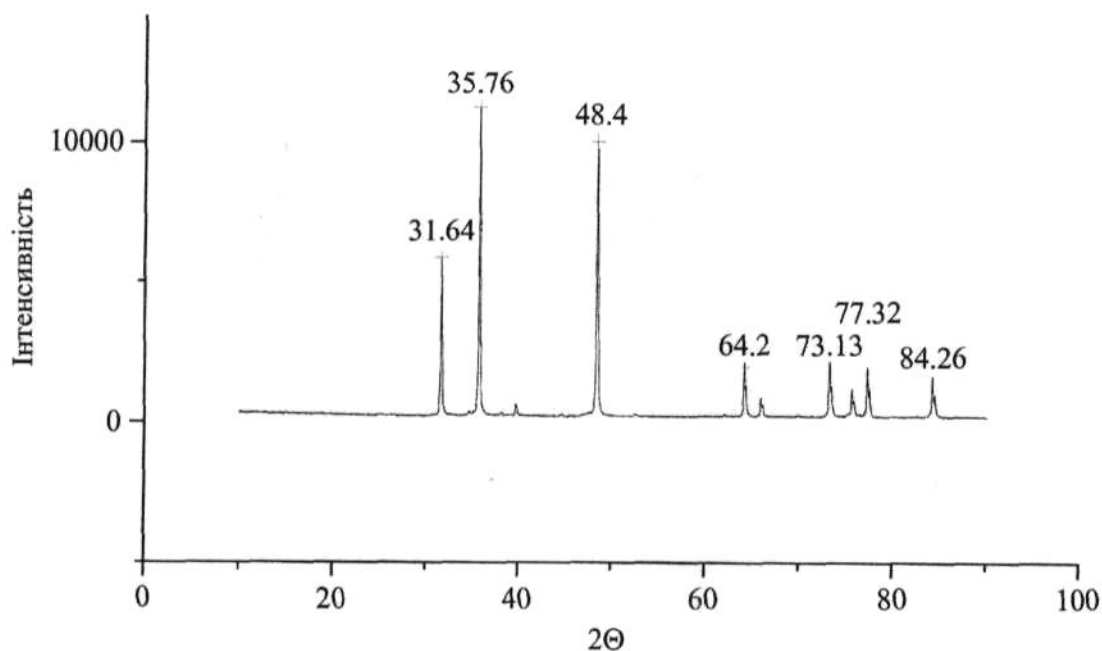


Рис. Рентгенограма порошку карбіду вольфраму.