



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **107948** (13) **U**
(51) МПК (2016.01)
C01B 3/54 (2006.01)
C25B 11/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2015 13084	(72) Винахідник(и): Герцик Оксана МIRONІВНА (UA), Бойчишин ЛІДІЯ Михайлівна (UA), Ковбуз Мирослава Олексіївна (UA), Даниляк Марія-Олена Миколаївна (UA)
(22) Дата подання заявки: 30.12.2015	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 24.06.2016	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 24.06.2016, Бюл.№ 12	(73) Власник(и): Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Університетська, 1, м. Львів, 79000 (UA)

(54) СПОСІБ ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНОГО ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ З ЛУЖНИХ РОЗЧИНІВ

(57) Реферат:

Спосіб електрокаталітичного виділення водню з лужних розчинів, в якому реакція відбувається на електроді з аморфного сплаву в розчині КОН. Як електродний матеріал використовують аморфний сплав $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{Gd}_2\text{B}_{14}$, який додатково термообробляють при температурі $T=823\text{ K}$ упродовж 1 год., а 5,0 М водний розчин КОН нагрівають за температури $(295\div 305)\text{ K}$.

UA 107948 U

Корисна модель належить до хімічної галузі, зокрема електрохімії і може бути використана для електрокаталітичного виділення водню з лужних розчинів.

Відомий спосіб електрокаталітичного виділення молекулярного водню з 30 %-го водного розчину KOH при потенціалі 80 мВ на електроді $\text{Ti}_2\text{Ni/NiMo}$ при температурі розчину електроліту 70 °С. Електродний матеріал володіє високою антикорозійною тривкістю до висококонцентрованого луку і використовується багаторазово [Wcikang Hu, Jai-Young Lee, Electrocatalytic properties of $\text{Ti}_2\text{Ni/NiMo}$ composite electrodes for hydrogen evolution reaction//International Journal of Hydrogen Energy. - 1998. - V. 23. Iss. 4. - P. 253-2571.

Недоліком цього способу виділення водню є висока температура (70 °С) висококонцентрованого електроліту.

Відомий спосіб електролітичного виділення водню із 28 % розчину NaOH із використанням Ni-S або Ni-S-Co-електродів. Ступінь структурованості зразків Ni-S-Co-електродів, попередньо відпалених при 353, 413 та 473 К, визначено за дифрактограмами. Відпалені при всіх температурах зразки електродів проявляють вищу хімічну активність, однак, при цьому густина струму виділення водню внаслідок відпалу знижується від 50 до 28 mA/cm^2 [Muralidrahan Y.S. Electrocatalytic amorphous Nickel alloy//Indian Journal of Chemical Technology. - 2007. - V. 14. - P. 161-165].

Недоліком цього способу є нестійкість поверхні до термообробки в межах 80-200 °С, за якої проходить реструктуризація поверхні, що зумовлює зниження її активності у процесі виділення водню.

Відомий спосіб електрокаталітичного виділення молекулярного водню з використанням нікелевих електродів, активованих залізом, з водного 25 % розчину KOH. Процес електролізу проводять при високих температурах електроліту - 80 °С. На вольтамперограмах з'являється декілька піків, з яких основні при -0,8 і -1,3 В. Процес виділення водню проходить ускладнено внаслідок окиснення заліза до Fe_2O_3 , а в лужному середовищі: $\text{HFeO}_2 + \text{H}^+$ [I. Flis-Kabulska, J. Flis, Hydrogen evolution and corrosion products on iron cathodes in hot alkaline solutions //International Journal of Hydrogen Energy. - 2014. - V. 39, iss.8. - P. 3597-3605].

Недоліком цього способу є високотемпературна руйнівна поляризація електродів, що призводить до зміни складу електроліту і активізує побічні реакції.

Відомий спосіб електрокаталітичного виділення водню на Ni-Al електродах, отриманих сплавленням Ni та Al в атмосфері аргону протягом години при 1600 °С, або Reneу-нікель і алюмінієвий порошок пресували під високим тиском при кімнатній температурі, а потім електроди обох типів витримували 2 год. при 70 °С у 5,5 М розчині NaOH. Електролітичне виділення водню проводили у 1,0М NaOH на електродах з 50 % і 70 % вмістом Ni при $t=25$ та 70 °С. Кращі електрокаталітичні властивості в процесі виділення водню проявив електрод з 50 % вмістом Ni при $t=70$ °С. Густина виділення водню $i=35 \text{ mA/cm}^2$, а $\eta=56 \text{ mV}$ [P.Los, A.Rami, A.Lasia, Hydrogen evolution reaction on Ni-Al electrodes //Journal of Appl. Electrochem. - 1993. - V. 23. - P. 135-140].

Недоліком способу є складна довготривала технологія виготовлення Ni-Al електродів для електрокаталітичного відновлення водню, при цьому густина струму виділення водню не перевищує електрокаталітичних параметрів на нікелевому електроді ($i=37 \text{ mA/cm}^2$).

Найближчим аналогом за технічною суттю є спосіб електрокаталітичного виділення водню з лужних розчинів з використанням аморфних нанокристалізованих сплавів $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ (РЗМ), де (РЗМ=Dy, Tb із вмістом 2 % ат. [Герцик О.М., Бойчишин Л.М., Носенко В.К., Ковбуз М.О. Аморфна металева композиція Fe-Nb-B для каталітичного виділення водню з лужних розчинів /Патент № 89419. Опубл. 25.04.2014. Бюл. № 8.].

Проте вищеописані електроди є ефективними в електрокаталітичних реакціях виділення водню протягом короткого часу.

В основу корисної моделі поставлена задача удосконалити спосіб електрокаталітичного виділення водню з водних лужних розчинів шляхом використання як каталізатора наноструктурованого матеріалу, що дасть змогу підвищити електрокаталітичну активність каталізатора і збільшити об'єм виділеного водню.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі електрокаталітичного виділення водню з лужних розчинів, за яким реакція відбувається на електроді з аморфного сплаву в розчині KOH, причому як електродний матеріал використовують аморфний сплав $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{Gd}_2\text{B}_{14}$, який додатково термообробляють при температурі $T=823 \text{ K}$ упродовж 1 год., а 5,0 М водний розчин KOH нагрівають за температури (295÷305) К.

Відмітними ознаками заявленої корисної моделі є:

- попередній одногодинний відпал електродного матеріалу при 823 К;
- підвищення температури реакційного середовища.

Аморфні металеві сплави на основі феруму характеризуються високою антикорозійною тривкістю, в першу чергу, за рахунок початкового самочинно створеного захисного оксидного шару в атмосфері повітря. В результаті зіткнення з агресивним середовищем, наприклад розчином КОН, формуються вторинні шари. Стандартний рівноважний електродний потенціал Fe^{2+} становить -0,440 В, а Fe^{3+} - -0,036 В. Реально потенціал не є рівноважним, а стаціонарним, який залежить не стільки від концентрації власних іонів металу в розчині, скільки від пористості захисних оксидних шарів на залізній поверхні, а, особливо, в присутності кисню. У формуванні поверхневих оксидно-гідроксидних електрокаталітичних шарів беруть активну участь також легуючі металеві компоненти сплаву наприклад, Ni, Co, РЗМ.

Електрокаталітичне виділення водню на твердих електродах з водних розчинів є багатостадійним процесом, що включає транспорт до межі електрод/розчин, адсорбційно-десорбційну рівновагу частинок і хімічне перетворення. Регулюванням температури реакційного середовища можна прискорювати певні стадії, тобто підвищити ефективність електрокаталітичного виділення водню.

Створення локальних енергетичних неоднорідностей шляхом термічної обробки зразків електродів є другим важливим фактором підвищення їх електрокаталітичної активності.

Фіг. 1. Залежність потенціалу АМС-електродів складу $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ (1, 1^{*}), $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$ (2, 2^{*}), $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$ (3, 3^{*}) у 1,0 М водному розчині КОН від часу, де 1, 2, 3 - вихідні зразки, 1^{*}, 2^{*}, 3^{*} - попередньо витримані 24 год. у 1,0 М водному розчині КОН.

Фіг. 2. Залежність потенціалу АМС-електродів складу $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ (1, 1^{*}), $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$ (2, 2^{*}), $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$ (3, 3^{*}) у 2,0 М водному розчині КОН від часу, де 1, 2, 3 - вихідні зразки, 1^{*}, 2^{*}, 3^{*} - попередньо витримані 24 год. у 2,0 М водному розчині КОН.

Для підтвердження одержаного технічного результату досліджують і порівнюють антикорозійну тривкість базового і легованого гадолінієм аморфного сплаву у лужних розчинах різної концентрації і температури, а також до і після термообробки.

Корисна модель ілюструється наступними прикладами.

Приклад 1.

Самочинний процес розчинення-іонізації аморфних металевих сплавів системи Fe-Nb-B-РЗМ досліджують потенціометрично в лужних водних розчинах КОН в діапазоні концентрацій від 1,0 до 5,0 моль/л, дані яких наведені у таблиці 1.

Таблица 1

Потенціометричні характеристики АМС у водних розчинах КОН різної концентрації

Сплав	Ювенільна поверхня			Окиснена поверхня		
	E_0 , В	E_{200} , В	E_{600} , В	E_0 , В	$E_{200>}$, В	$E_{600>}$, В
1,0 М						
$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$	0,038	0,044	-0,087	0,133	-0,060	-0,112
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$	0,179	0,159	0,154	0,197	0,097	0,104
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$	0,192	0,166	0,185	0,202	0,181	0,187
2,0 М						
$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$	-0,046	-0,263	-0,382	-0,555	-0,537	-0,378
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$	0,098	0,003	-0,070	-0,431	-0,589	-0,578
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$	0,045	0,099	0,109	-0,095	-0,188	-0,187
3,0 М						
$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$	-0,091	-0,554	-0,584	-0,624	-0,596	-0,589
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$	0,075	-0,122	-0,201	-0,605	-0,599	-0,593
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$	0,101	0,027	-0,046	-0,444	-0,593	-0,584
4,0 М						
$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$	-0,246	-0,576	-0,583	-0,012	0,094	0,092
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$	-0,027	-0,225	-0,347	-0,306	-0,268	-0,115
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$	0,067	-0,041	-0,087	-0,517	-0,235	-0,160
5,0 М						
$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$	-0,212	-0,563	-0,580	-0,622	-0,587	-0,591
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$	-0,316	-0,444	-0,552	-0,611	-0,617	-0,619
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$	-0,125	-0,259	-0,337	-0,338	-0,629	-0,630

На фіг. 1 і 2 наведено хронопотенціометричні криві вихідних і попередньо окиснених протягом 24 год. зразків сплавів $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, знятих у розчинах КОН концентрацією 1,0 і 2,0 моль/л.

На потенціометричних кривих фіксується початкове значення потенціалу E_0 , та значення потенціалів при 200 (E_{200}) та 600 (E_{600}) секундах проходження самочинного окислювального процесу (табл. 1). Зміна вільного потенціалу як вихідних так і окиснених 24 години АМС-електродів в розчинах КОН є монотонною у часі, що вказує на стабільну структуру подвійного електричного шару на межі АМС / розчин КОН.

АМС - електроди вкриті щільними оксидними шарами, тому значення вільних потенціалів АМС-електродів в 1,0 М розчині КОН знаходяться в межах +0,1...+0,2 В. Винятком є поверхня вихідного зразка $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ - Збільшення концентрації КОН до 2 моль/л призводить до активації процесів розчинення АМС-електродів, що відбивається на стабільних значеннях електродних потенціалів. Найактивнішими є окиснені зразки АМС електродів $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ та леговані Y.

Приклад 2.

Особливо важливими є дослідження впливу концентрації агресивного середовища на корозійну стійкість АМС-електродів за циклічної поляризації в межах потенціалів -1,5...+1,2 В, враховуючи те, що катодно-анодна поляризація має особливу руйнівну здатність.

Вольтамперометрично досліджено електрохімічні перетворення АМС-електродів у водних розчинах КОН (табл. 2). Усі поляризаційні криві зняті зі швидкістю розгортки потенціалу 50 мВ/с. За вольтамперометричними даними розраховано потенціал ($E_{\text{кор.}}$) і густину струму ($i_{\text{кор.}}$) корозії у 1,0-5,0 М водних розчинах КОН. У табл. 2 наведені корозійні характеристики вихідних зразків АМС та після 24-годинного контакту з 5,0 М КОН.

Заміна основного елемента Fe у складі аморфного сплаву системи $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ на 2 ат. % Gd призводить до деякого зміщення потенціалів корозії в анодний бік. Це вказує на вищу корозійну стійкість легованих Gd АМС-електродів. Зразок легований ітрієм розчиняється активніше. Зразок, попередньо окиснений 24 год. у 5,0 М КОН стабілізується, що свідчить про формування щільних захисних оксидних покриттів за участю ітрію. П'ятиразова анодна поляризація електродів в діапазоні -1,5 - +1,2 В не руйнує електродів, що підтверджують, практично, сталі значення потенціалів корозії.

Таблиця 2

Електрохімічні характеристики корозійної тривкості АМС - електродів у водних розчинах КОН різної концентрації

Скон, моль/л	1,0		2,0		3,0		4,0		50	
	Вихідний зразок									
АМС	-Е _{кор., В}	I _{кор., 10⁻⁵ А/см}	-Е _{кор., В}	I _{кор., 10⁻⁵ А/см}	-Е _{кор., В}	I _{кор., 10⁻⁵ А/см}	-Е _{кор., В}	I _{кор., 10⁻⁵ А/см}	-Е _{кор., В}	I _{кор., 10⁻⁵ А/см}
Fe ₈₄ Nb ₂ B ₁₄	0,58	1,9	0,55	0,2	0,70	0,04	0,81	0,2	0,72	0,9
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Y ₂	0,65	0,5	0,85	0,4	0,87	0,86	0,69	0,2	0,72	1,7
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Gd ₂	0,60	5,1	0,92	0,2	0,801	0,03	0,71	0,9	0,69	0,1
	Окиснений зразок 24 год.									
Fe ₈₄ Nb ₂ B ₁₄	0,75	0,6	0,79	1,1	0,82	0,6	0,69	1,8	0,99	0,6
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Y ₂	0,80	2,6	0,73	1,7	0,67	0,04	0,74	0,2	0,85	0,9
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Gd ₂	0,80	2,6	0,79	0,6	0,85	0,08	0,84	3,3	0,85	0,4

Приклад 3.

Корозійні характеристики у найбільш концентрованому 5,0 М водному розчині КОН при нагріві в межах 295÷305 К наведені у таблиці 3.

Підвищення температури середовища стимулює прискорення реакції окиснення компонентів аморфного сплаву і прискорює утворення гідроксо-оксидних покривів, тобто створює дифузійний бар'єр. Однак, у випадку достатньої кількості гідроксид іонів ймовірні вторинні процеси розчинення оксидних шарів.

Легування АМС РЗМ утруднює процеси іонізації поверхні електродів. Їх антикорозійна тривкість зростає за рахунок, практично, повної нерозчинності оксидів РЗМ в температурних межах електроліту 293÷313 К, що визначає їх придатність для електрокаталізу при підвищених температурах.

Таблиця 3

Корозійні характеристики перших та десятих циклів АМС - електродів при різних температурах 5,0 М водних розчинів КОН

Т, К	перші цикли		десяті цикли	
	$-E_{кор., В}$	$i_{кор} \cdot 10^{-5}, A/cm^2$	$-E_{кор., В}$	$i_{кор} \cdot 10^{-5}, A/cm^2$
Fe₈₄Nb₂B₁₄				
293	0,73	3,56	0,72	5,05
298	0,70	1,57	0,62	2,78
303	0,70	0,59	0,68	5,05
313	0,71	2,03	0,70	7,81
Fe₈₂Nb₂B₁₄Y₂				
293	0,68	1,30	0,73	5,61
298	0,62	1,76	0,65	5,40
303	0,61	2,18	0,62	1,81
313	0,67	0,51	0,67	5,90
Fe₈₂Nb₂B₁₄Gd₂				
293	0,69	1,08	0,69	3,51
298	0,62	6,55	0,62	9,70
303	0,56	0,43	0,61	3,20
313	0,66	0,10	0,59	0,40

Приклад 4.

- Для оцінки впливу температури електроліту на густину струмів обміну вихідних ($i^{red}(H_2)$) і попередньо окиснених 24 год. у 5,0 М КОН ($i^{ox}(H_2)$) зразків електродів, електрохімічні дослідження проводять в атмосфері аргону. Струми обміну визначають на основі рівняння Тафеля. Зменшення значень $i^{ox}(H_2)$ усіх трьох зразків АМС вказує на збільшення розвинутості поверхні зі збільшенням температури лужного середовища. Багаторазове сканування потенціалу (цикли № 100) не знижує активності електродів (табл. 4). Найвища електрокаталітична активність в реакції виділення водню на електродах вихідного зразка і на окиснених як підчас першого, так і сотого циклу, простежується у випадку Fe₈₂Nb₂B₁₄Gd₂. Оптимальна температура процесу 295÷305 К, що важливо також для енергозберігаючих технологій.

Таблиця 4

Залежність густини струмів обміну попередньо окиснених (ox) та ювенільних (red) АМС - електродів від температури 5,0 М розчину КОН

Т.К	Цикл № 1		Цикли №100	
	$i^{ox}(H_2), mA/cm^2$	$i^{red}(H_2), mA/cm^2$	$i^{ox}(H_2), mA/cm^2$	$i^{red}(H_2), mA/cm^2$
Fe₈₄Nb₂B₁₄				
293	7,08	10,18	7,53	9,68
298	6,97	9,76	5,53	9,66
303	6,56	9,79	6,38	10,08
313	6,71	9,66	7,11	8,67
Fe₈₂Nb₂B₁₄Y₂				
293	6,47	12,89	7,82	13,91
303	4,55	10,18	4,85	11,70
313	4,84	12,12	5,18	15,71
Fe₈₂Nb₂B₁₄Gd₂				
293	6,52	12,49	7,78	12,15
303	3,56	12,09	3,59	16,55
313	4,56	11,96	4,04	12,49

Приклад 5.

- Відомо, що наноструктуровані електроди проявляють вищу електрокаталітичну дію. Наноструктурування електродів термообробкою протягом 1 год. при $T=823\text{ K}$ в атмосфері повітря активізує їх електрокаталітичну дію. В результаті подвійного ефекту наноструктурування зразків електродів і підігріву лужних розчинів помітно підвищуються струми обміну процесу виділення водню (табл. 5). В результаті 100 циклів сканування потенціалу, тобто під час багаторазового використання електродів продуктивність їх зростає, що зумовлено проявом електрокаталітичної дії поверхневих окисно-гідроксидних шарів.

Таблица 5

Залежність густини струмів обміну попередньо окиснених (ox) та ювенільних (red) АМС-електродів після одногодинного відпалу ($T=823\text{ K}$) від температури 5,0 М розчину КОН

T, K	перші	цикли	кінцевий цикл	
	$i^{\text{ox}}(\text{H}_2)_2$ мА/см ²	$i^{\text{red}}(\text{H}_2)_2$ мА/см ²	$i^{\text{ox}}(\text{H}_2)_2$ мА/см ²	$i^{\text{red}}(\text{H}_2)_2$ мА/см ²
	Fe ₈₄ Nb ₂ B ₁₄			
293	6,67	10,11	5,19	9,92
298	6,10	9,63	5,25	8,81
303	7,06	10,98	6,16	10,13
313	5,72	12,68	6,02	9,95
T, K	Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Y ₂			
	293	6,32	13,6	6,52
	298	5,12	12,2	4,30
	303	4,20	12,1	5,75
	313	3,80	13,7	7,20
T, K	Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Gd ₂			
	293	7,30	14,12	8,80
	298	7,65	14,82	6,60
	303	4,03	18,01	8,50
	313	5,80	17,22	7,29

- 10 Вищенаведені приклади доводять, що:
- електроди на основі заліза, леговані 2 ат. % Nb та 2 ат. % Y/Gd є антикорозійнотривкими у 1,0-5,0 М лужних розчинах КОН;
 - попереднє витримування електродів 24 год. у 5,0 М розчині КОН не знижує їх активності у процесі виділення водню;
- 15 - нагрівання електроліту 5,0 М КОН в межах 295÷305 К помітно підвищує швидкість реакції виділення водню на наноструктурованих Fe₈₂Nb₂B₁₄Gd₂ електродах.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 20 Спосіб електрокаталітичного виділення водню з лужних розчинів, в якому реакція відбувається на електроді з аморфного сплаву в розчині КОН, який **відрізняється** тим, що як електродний матеріал використовують аморфний сплав Fe₈₂Nb₂Gd₂B₁₄, який додатково термообробляють при температурі $T=823\text{ K}$ упродовж 1 год., а 5,0 М водний розчин КОН нагрівають за температури (295÷305) К.

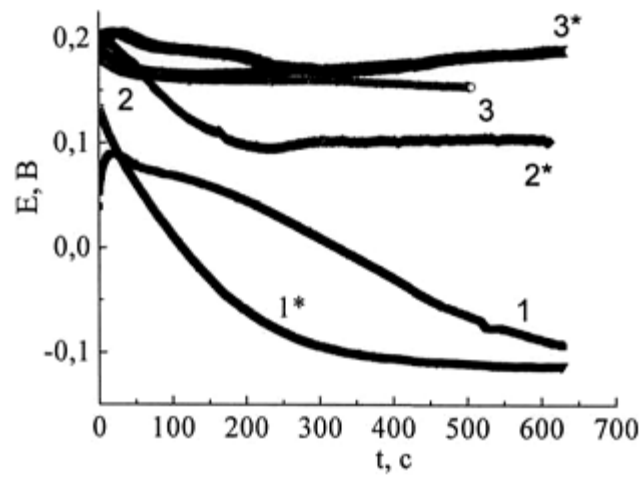


Fig. 1

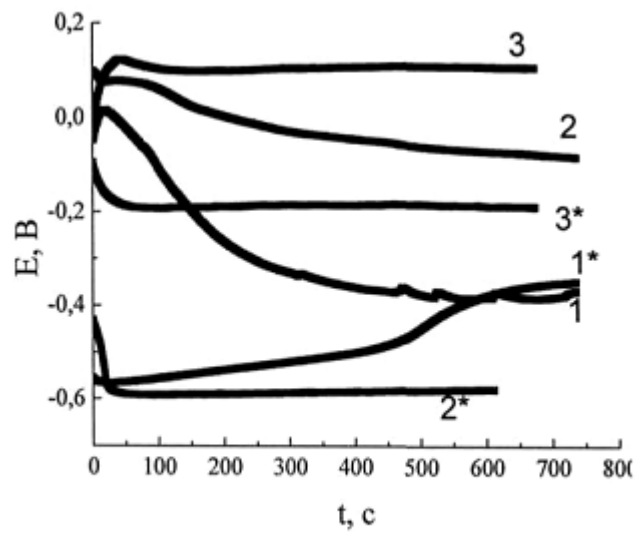


Fig. 2

Комп'ютерна верстка М. Мацело

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601