



УКРАЇНА

(19) UA (11) 65397 (13) U

(51) МПК

C25B 1/02 (2006.01)

C25B 1/04 (2006.01)

C25B 1/06 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ НАНОСТРУКТУРОВАНОГО КАТОДНОГО МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ НІКЕЛЮ
ДЛЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ

1

2

(21) u201104246

(22) 07.04.2011

(24) 12.12.2011

(46) 12.12.2011, Бюл.№ 23, 2011 р.

(72) ШЕВЧЕНКО ОЛЕКСАНДР ПЕТРОВИЧ, АКСИ-
МЕНТЬЄВА ОЛЕНА ІГОРІВНА, ЛУТ ОЛЕНА АР-
ТУРІВНА, БІЛИЙ ОНУФРІЙ ВАСИЛЬОВИЧ(73) ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИ-
ТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА, ЧЕРКАСЬКИЙ НАЦІ-
ОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ БОГДАНА
ХМЕЛЬНИЦЬКОГО(57) Спосіб отримання наноструктурованого като-
дного матеріалу на основі нікелю для електрохімі-
чного виділення водню, що включає розміщення
на горизонтальній поверхні нікелю з однієї сторони
наноструктурованих елементів у вигляді конусів
висотою 50 нм і радіусом заокруглення 50 нм, який
відрізняється тим, що на вершини конусів додат-
ково осаджують платину з насиченого розчину
 $K_2[PtCl_6]$, при цьому подають 1-3 імпульси постій-
ної напруги величиною $-0,5 \pm 0,01$ В протягом од-
нієї секунди при температурі 293 К.

Корисна модель стосується галузі електрохі-
мічних виробництв і може бути використана для
виготовлення електродів для електрохімічного
одержання високочистого газоподібного водню та
кисню, як побічного продукту, використовуючи те-
хнологію електролізу води.

Відомий спосіб одержання наноструктуровано-
го - нанопористого електродного матеріалу для
електрохімічного виділення водню з розчинів су-
льфатної кислоти, за яким на поверхню платини
або родію електролітично осаджують нанопорист-
ний шар з платини або родію [Подловченко Б.І. и
др.. О влиянии пористой структуры на процесс
газовыделения водорода на платиновых электро-
дах // Электрохимия., 1991, Т.27, вып. 7. С.864-
870; Гейдрих Г.И., Подловченко Б.И., Мюллер Л.
Особенности газовыделения водорода на элект-
родах из гладких и электролитически осажженных
платины и родия // Электрохимия, 1982. Т.24, в.8,
С.1119-1121].

Недоліком отриманих згідно цього способу ка-
тодних матеріалів є їх дуже висока вартість через
необхідність використання дорогіших шляхет-
них металів. Окрім того, швидкість виділення вод-
ню на пористих електродах з електролітично оса-
дженими платиною і родієм співмірна із такою на
гладких електродах з платини або родію внаслідок
відсутності процесу перемішування в нанопорах і
пересичення воднем розчину, який знаходиться в
них.

Найближчим до запропонованої корисної моделі
є спосіб одержання наноструктурованого катодно-
го матеріалу на основі нікелю типу кластер-
глобула-поверхня, активного у процесах катодного
відновлення водню [Лаврентович Я.И., Коноплев
Ю.Н., Зайцев В.Г. Массивы острых структур на
металлической поверхности // Поверхность. - 1991.
- Т.9. - С. 63 - 67]. Наноструктурований електрод-
ний матеріал виготовляють шляхом іонно-
променевого осадження нікелевих наноструктур
на поверхню нікелю. Електрод має товщину бли-
зько $5 \cdot 10^{-4} - 10^{-3}$ м, на горизонтальній поверхні
якого з однієї сторони розміщені наноструктурова-
ні елементи - гостряки у вигляді конусів висотою
50 нм і радіусом заокруглення 50 нм. Такі елементи
жорстко закріплені на поверхні і складають з нею
монолітну структуру. Поверхнева концентрація
елементів масивів становить 10^9 м⁻².

Недоліком отриманого за цим способом нано-
структурованого катодного матеріалу є досить
високі перенапруги виділення водню, зумовлені
природою поверхні нікелю, і внаслідок цього - малі
струми відновлення водню при робочих потенці-
алах електролізу, що знижує ефективність процесу.

В основу корисної моделі поставлено задачу
удосконалити спосіб отримання наноструктурова-
ного катодного матеріалу на основі нікелю для
електрохімічного виділення водню шляхом моди-
фікації поверхні електрода атомами металу з ни-
зькою перенапругою виділення водню, що дасть

(13) U

(11) 65397

(19) UA

зможу знизити перенапругу та інтенсифікувати процес електрохімічного виділення водню.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі отримання наноструктурованого катодного матеріалу на основі нікелю для електрохімічного виділення водню, за яким на горизонтальній поверхні нікелю з однієї сторони розміщують наноструктуровані елементи у вигляді конусів висотою 50 нм і радіусом закруглення 50 нм, на вершини конусів додатково осаджують платину з насиченого розчину $K_2[PtCl_6]$, при цьому подають 1-3 імпульси постійної напруги величиною $-0,5 \pm 0,01$ В протягом однієї секунди при температурі 293 К.

З літературних джерел відомо, що в промисловості для одержання водню електрохімічним способом застосовують катодний матеріал, виготовлений у вигляді пластин на основі гладкого нікелю або м'якої сталі [Прикладная электрохимия / Под ред. А. П. Томилова. - М., 1984].

Недоліком цих електродних матеріалів є велика енергоємність процесу виділення водню внаслідок високих значень перенапруги водню на сталевому та нікелевому електродах.

Авторами корисної моделі встановлено, що конусоподібна форма гострика забезпечує на його вершині найбільший коефіцієнт підсилення електричного поля. Така нерівномірність у розподілі потенціалу приводить до того, що мікрокількості платини осаджуються лише на вершині конуса, а не по всій поверхні електроду і в значній мірі впливає на характер процесу і перенапругу виділення водню. При цьому водень не накопичується в порах, а вільно виділяється з поверхні електрода завдяки конусоподібній формі наноструктурованих елементів.

Перелік фігур

Фіг.1. Потенціодинамічні криві виділення водню у 2М розчині КОН на наноструктурованому нікелевому електроді (1) та наноструктурованому нікелевому електроді з додатково осадженою платиною. Швидкість розгортки потенціалу $v = 5 \cdot 10^{-2}$ В/с, $T = 293$ К

Фіг.2. Поляризаційні криві виділення водню на наноструктурованому нікелевому електроді з додатково осадженою платиною; (2М КОН; $T=298$ К): 1- одразу після занурення електрода в розчин; 2 - електрод витримували в розчині протягом 6 діб і попередньо поляризували протягом 5 годин; 3 -

електрод витримували в розчині протягом 8 діб і попередньо поляризували 5 годин.

Спосіб можна проілюструвати прикладами.

Приклад 1.

Для отримання наноструктурованого катодного матеріалу використовують стандартну електрохімічну комірку, в якій робочим електродом слугує пластинка наноструктурованого нікелю, допоміжним електродом - платинова платинована пластинка, з видимою поверхнею $7 \cdot 10^{-4}$ м², електрод порівняння - насичений хлорсрібний. Всі значення потенціалів перераховувались відносно нормального водневого електрода. Як джерело живлення використовують потенціостат ПИ-50.1 з програматором ПР-8. Об'єм комірки заповнюють насиченим водним розчином $K_2[PtCl_6]$ при температурі 293 К.

Електроди занурюють в електроліт і подають 3 імпульси від'ємної постійної напруги значенням $-0,5 \pm 0,01$ В протягом 1 секунди. Після вимкнення джерела живлення пластинку наноструктурованого нікелю вилучають з комірки, промивають дистильованою водою і висушують при температурі 393 К протягом 30 хвилин. Поверхню отриманого катодного матеріалу досліджують за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕМ- 100У, електрохімічні властивості - шляхом зняття поляризаційних кривих у 2М розчині гідроксиду калію при $T = 293$ К.

На мікрофотографіях елементів гострих структур, отриманих при збільшенні в 6000-8000 разів, не спостерігається шарів електроосадженої платини, а тільки кластерні утворення цього металу на вершинах гостриків.

Порівняння потенціодинамічних кривих виділення водню вказує на те, що форма кривих, отриманих на наноструктурованому нікелевому електроді, модифікованому мікрокількостями платини (Фіг.1), співпадає з формою кривої виділення водню на гладкій платині, одержаної в лужних розчинах [Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов / П Делахей. М.: Мир. - 1967. - с. 358.]. Наявність двох піків вказує на адсорбцію двох форм водню. Отже певна кількість атомів платини осаджується на елементах структури і в значній мірі впливає на характер процесу і перенапругу виділення водню. Підсилення напруженості поля на ділянках, де осаджена платина, буде значно більшим, ніж на окремій структурі, що і викликає ще більш активне виділення водню.

Таблица 1

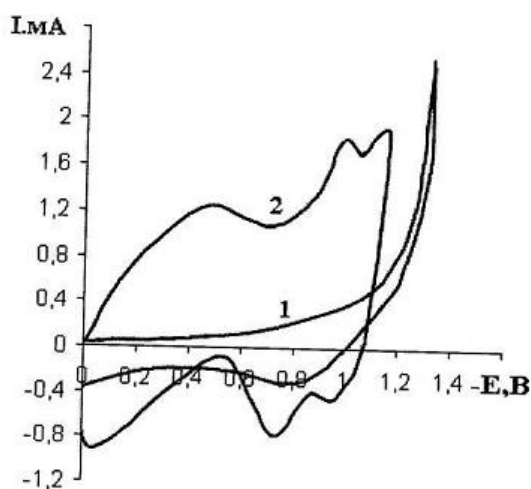
Порівняльні характеристики катодних матеріалів при виділенні водню з водних розчинів 2 М КОН при 293 К

Катодний матеріал	Потенціал, Е, В (н.в.е.)	Густина струму, i , А/м ²	Потенціал, Е, В(н.в.е.)	Густина струму i , А/м ²	Потенціал Е, В (н.в.е.)	Густина струму, i , А/м ²
Наноструктурований нікель, модифікований платиною	0,6	5,7	0,8	7,5	1,2	10,4
Гладка платина	0,6	3,3	0,8	5,5	1,2	7,2
Наноструктурований нікель	0,6	1,0	0,8	2,3	1,2	5,3
Гладкий нікель	0,6	0,7	0,8	1,0	1,2	2,3

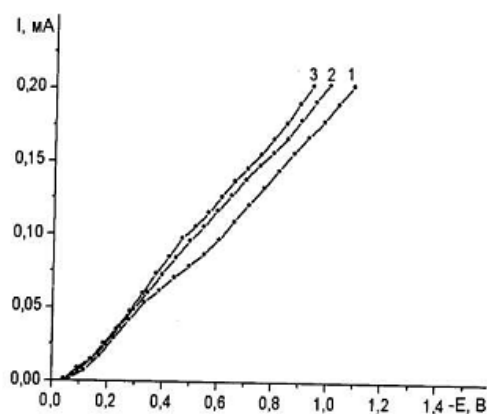
На основі порівняння параметрів стаціонарних поляризаційних кривих виділення водню на різних електродах (див. Таблицю 1) встановлено, що застосування запропонованого катодного матеріалу забезпечує суттєве зниження перенапруги виділення водню порівняно з гладким нікелевим електродом та наноструктурованим нікелевим електродом, наближаючи їх до значень перенапруги на чистій платині за наявності мікрокількостей цього металу на вершинах гострійних структур нікелю. Крім того, тривалий електроліз (протягом 8-10 діб) по виділенню водню на отриманому електроді не знижує, а навіть дещо збільшує струми

виділення водню (Фіг.2). Це вказує на те, що платина досить міцно тримається на вершинах гостряків і з часом не втрачає своєї активності.

Як можна бачити з даних, наведених у таблиці та фігурах, інтенсивність виділення водню на електроді, виготовленому на основі запропонованого катодного матеріалу - наноструктурованого нікелю, модифікованого мікро кількостями платини, у 10-16 разів вища в порівнянні з гладким нікелевим електродом, та в 1,5 - 2 рази - з гострійною структурою нікелю, чим досягається очікуваний технічний результат.



Фіг. 1



Фіг. 2