Исследование влияния материала электрода и состава электролита на катодное и анодное перенапряжения в процессе электролиза

А. А. Филимонова, А. А. Чичиров, А. М. Хайрутдинов*

Казанский государственный энергетический университет,
г. Казань, 420066, Россия
**e-mail: arturhai14@gmail.com*

Поступила в редакцию 27.06.2025
После доработки 06.08.2025
Принята к публикации 08.08.2025

Изучено влияние материала электродов и состава электролита на катодное и анодное перенапряжения при электролизе. Методология включала сравнительный анализ электродных материалов (Pt, OPTA (RuO_2-TiO_2), графит, AISI 430, Fe, Ni, Cu, Al) в растворах H_2SO_4, NaOH, Na_2SO_4, Na_2S с построением и исследованием анодных и катодных тафелевских кривых для определения кинетических параметров. Результаты исследования показали значительную зависимость перенапряжений от природы материалов и состава электролитов. У платины отмечены наименьшие значения перенапряжения. Материал OPTA проявил неоднозначное поведение с резким снижением эффективности в щелочных растворах. Графит, несмотря на стабильно высокое перенапряжение, подтвердил химическую инертность. Металлические электроды показали сложную зависимость от электролита. Наиболее эффективным решением признана комбинация катода из нержавеющей стали AISI 430 с OPTA-анодом, обеспечивающая оптимальное соотношение эффективности и экономичности. Правильный выбор материалов и электролита существенно повышает энергоэффективность процесса.

Ключевые слова: электролиз, катодное перенапряжение, анодное перенапряжение, электролит, электродный потенциал, водород

УДК 123.456.7
https://doi.org/10.52577/eom.2025.61.4.08

ВВЕДЕНИЕ

Водород давно перестал быть лишь химическим сырьем и утвердился как важный энергоноситель, играющий критическую роль в различных секторах энергетики:

1. Обслуживание электростанций: на тепловых электростанциях водород активно используется для охлаждения роторов мощных турбогенераторов благодаря своей высокой теплопроводности и малой вязкости. Кроме того, он применяется для очистки оборудования (например, в процессе водородной продувки для удаления оксидов меди с лопаток турбин и роторов) [1].

2. Атомная промышленность: в атомной энергетике водород служит хладагентом в некоторых типах реакторов, а также играет роль в системах управления безопасностью, предотвращая образование взрывоопасных гремучих смесей путем вытеснения кислорода [2].

3. Топливные элементы: наиболее динамично развивающееся применение – производство электроэнергии и тепла в топливных элементах. Эти высокоэффективные устройства, преобразующие химическую энергию водорода непосредственно в электричество, находят применение в стационарной энергетике (резервное и распределенное энергоснабжение, микро-ТЭЦ), на транспорте (водородные электромобили, автобусы, поезда) и в портативных устройствах [3].

Для обеспечения экологической устойчивости этих применений критически важно производство «зеленого» водорода – водорода, полученного без выбросов парниковых газов. Электролиз воды признан ключевой технологией для этой цели, особенно при интеграции с возобновляемыми источниками энергии (ВИЭ) [4]. Электролизеры становятся неотъемлемой частью гибридных энергоустановок, где избыточная электроэнергия от ветрогенераторов и солнечных батарей направляется на расщепление воды. Это решает проблему непостоянства ВИЭ, обеспечивая долгосрочное хранение энергии в форме водорода и его последующее использование по требованию [5].

Электролизные установки представляют собой перспективное направление для создания масштабной инфраструктуры «зеленого» водорода. Однако широкому их внедрению препятствует высокая себестоимость производимого

водорода. Значительная часть этой стоимости (до 70–80%) обусловлена энергетическими затратами на сам процесс электролиза [6]. Снижение этих затрат – ключевая задача для повышения конкурентоспособности «зеленого» водорода.

Фундаментальными факторами, определяющими энергоэффективность процесса электролиза воды, являются катодное (η_c) и анодное (η_a) перенапряжения. Теоретическое напряжение, необходимое для разложения воды при стандартных условиях, составляет всего 1,23 В [7]. Однако на практике рабочее напряжение электролизера всегда существенно выше.

Катодное и анодное перенапряжения представляют собой дополнительное отклонение потенциала соответствующего электрода от его равновесного значения, необходимое для протекания целевых электрохимических реакций (реакции выделения водорода и реакции восстановления кислорода) с практически значимой скоростью (высокой плотностью тока). Эти перенапряжения возникают из-за кинетических барьеров (энергии активации промежуточных стадий реакций) и являются прямым показателем эффективности работы электродных материалов [8].

Именно величины катодного и анодного перенапряжений оказывают решающее влияние на энергопотребление установки. Чем ниже перенапряжения при заданной плотности тока, тем меньше рабочее напряжение, тем меньше электроэнергии расходуется на производство единицы водорода и тем ниже его себестоимость. Поэтому исследование и оптимизация материалов электродов и состава электролита, направленные на минимизацию катодного и анодного перенапряжений, являются центральной задачей для повышения экономической целесообразности крупномасштабного «зеленого» производства водорода методом электролиза [9].

Материал электрода играет решающую роль в величине катодного и анодного перенапряжений, так как он непосредственно определяет кинетическую эффективность реакций выделения водорода и кислорода соответственно [10]. Способность материала обеспечивать низкие перенапряжения при заданных плотностях тока является ключевым фактором энергоэффективности электролизера. Для катода наименьшее катодное перенапряжение демонстрируют платина и палладий (Pt, Pd), благодаря оптимальной энергии связи адсорбированных атомов водорода, однако их экстремально высокая стоимость и дефицитность ограничивают промышленное применение. В щелочных электролизерах широко используется никель и его сплавы. Хотя чистый никель обладает лишь умеренной кинетической активностью ($\eta_c \approx$ 200–400 мВ при высоких токах), его эффективность значительно повышается легированием (Ni-Mo, Ni-Co, Ni-Fe, Ni-S), изменяющим электронную структуру, а также наноструктурированием, увеличивающим площадь активной поверхности (нанопроволоки, пены, наночастицы), и созданием композитов с карбидами (WC), нитридами (Mo_2N) или фосфидами (Ni_2P) [11]. Нержавеющие стали применяются в основном как конструкционные материалы из-за более высокого катодного перенапряжения и риска пассивации. Перспективными направлениями для снижения перенапряжения и стоимости являются углеродные материалы с нанесенными нано-частицами переходных металлов (Ni, Co) или их соединений (MoS_2). Для анода в протонообменной мембране (PEM) в кислых средах (реакции выделения кислорода) эталоном остаются оксиды иридия (IrO_2) и рутения (RuO_2), обладающие минимальным анодным перенапряжением, но страдающие от высокой стоимости и дефицитности [12]. В щелочных системах доминируют материалы на основе никеля, где образующийся оксигидроксид (NiOOH) демонстрирует хорошую активность ($\eta_a \approx$ 300–500 мВ). Существенное снижение анодного перенапряжения достигается легированием никеля, особенно железом (Ni-Fe-(O)), а также кобальтом, марганцем или редкоземельными элементами; эффективны также наноструктурированные формы (нанолисты, трубки), перовскиты (La, Sr)CoO_3, шпинели ($NiCo_2O_3$, $CoFe_2O_4$) и композиты на никелевой основе. Нержавеющие стали имеют низкую собственную активность, а для высокотемпературного электролиза (SOEC) разрабатываются специализированные керамические аноды (например, LSCF). Таким образом, выбор материала электрода представляет собой поиск оптимального компромисса между его кинетической эффективностью, стабильностью в агрессивных условиях электролиза, электропроводностью, стоимостью и технологичностью изготовления [13].

Состав и свойства электролита оказывают существенное влияние на величину катодного и анодного перенапряжений, главным образом через воздействие на кинетику электрохимических реакций, проводимость раствора и состояние поверхности электрода. В щелочных электролитах (KOH, NaOH) оптимальная концентрация обычно составляет 25–30% мас., так как повышение концентрации до этого уровня снижает перенапряжения за счет увели-

чения концентрации активных ионов и улучшения ионной проводимости, минимизируя омические потери. Однако дальнейший рост концентрации увеличивает вязкость, затрудняя отвод газов и диффузию реагентов, что может нивелировать положительный эффект и даже повысить перенапряжения. Критически важна чистота электролита: примеси ионов Ca^{2+}, Mg^{2+} (образующие нерастворимые осадки), Cl^- (вызывающие коррозию) и SO_4^{2-} резко ухудшают проводимость, пассивируют поверхность электродов (особенно катода, снижая его активность в реакции выделения водорода) и увеличивают как омические потери, так и кинетические перенапряжения. В электролизерах с протонообменной мембраной роль электролита выполняет гидратированная мембрана (например, Nafion), где степень гидратации напрямую определяет протонную проводимость и, следовательно, величину омической составляющей общего напряжения. Низкая гидратация или загрязнение катионами металлов (конкурирующими с H^+) резко увеличивает сопротивление мембраны, косвенно влияя на необходимые рабочие потенциалы электродов [14]. Чистота циркулирующей воды в электролизерах с протонообменной мембраной также жизненно важна для предотвращения отравления мембраны и катализаторов. В твердооксидных электролизерах (SOEC) состав кислородионпроводящего керамического электролита определяет его ионную проводимость и термическую стабильность; высокая рабочая температура (700–900 °C) сама по себе резко снижает кинетические барьеры, существенно уменьшая перенапряжения, но требует тщательного подбора материалов для обеспечения химической и термической совместимости на границах раздела электрод/электролит. Таким образом, оптимизация состава и чистота электролита (или свойств ионопроводящей мембраны в PEM/SOEC) являются необходимым условием для минимизации как кинетических, так и омических потерь напряжения, напрямую влияя на энергоэффективность производства водорода [15].

Оптимизация материалов электродов и состава электролита требует поиска баланса между несколькими критическими факторами: высокой кинетической активностью, обеспечивающей минимальные катодное и анодное перенапряжения при реакциях выделения водорода и кислорода; долговременной стабильностью и коррозионной стойкостью в агрессивных условиях электролиза; высокой электропроводностью для минимизации омических потерь; приемлемой стоимостью и доступностью сырья, что подразумевает снижение доли или отказ от дорогих металлов (Pt, Ir, Ru); совместимостью с конкретной средой электролита (щелочной, PEM, SOEC); а также технологичностью изготовления и масштабируемостью до промышленных размеров. Текущие исследования сфокусированы на оптимизации недорогих сплавов никеля (Ni-Fe, Ni-Mo для катодов; Ni-Fe-(O) для анодов) в высокочистом концентрированном KOH для щелочных систем, включая совершенствование пористых транспортных слоев для газоотвода. В PEM-электролизе ведутся поиски альтернатив IrO_2 (легированные оксиды, перовскиты) и путей снижения содержания Pt на катодах (наночастицы на углероде, сплавы), параллельно разрабатываются более дешевые мембраны. Для высокотемпературного SOEC приоритетом является создание стабильных высокоактивных керамических электродов (Ni-YSZ-катоды, LSCF-аноды типа (La, Sr)(Co, Fe)O_3), обеспечивающих низкие перенапряжения. Перспективное направление AEM-электролиза, объединяющее преимущества PEM (компактность, чистота газа) и щелочных систем (неблагородные металлы), требует разработки стабильных мембран и совместимых электродных материалов [15]. Глубокое понимание и управление свойствами достигаются через наноинженерию, создающую наноструктурированные электроды с развитой поверхностью, и теоретическое моделирование, предсказывающее активность и стабильность новых материалов. Таким образом, снижение за счет рационального выбора электродных материалов и оптимизации электролита является ключевым направлением повышения энергоэффективности и снижения себестоимости «зеленого» водорода [4]. Усилия сосредоточены на замене благородных металлов активными композитами на основе Ni, Fe, Co, Mo и создании эффективных керамических электродов для SOEC. Достижение оптимального баланса между активностью, стабильностью, стоимостью и технологичностью – критическая задача для масштабирования водородной энергетики.

Научная новизна исследования состоит в получении дополнительных данных о кинетике электрохимических процессов для теоретически обоснованного выбора материалов и составов электролитов при производстве водорода в энергетике. Практическая значимость позволяет оптимизировать энергозатраты, повысить долговечность электродов, внести предложения по новым композитным материалам с целью снижения себестоимости производства водорода и увеличения энергоэффективности процесса.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Экспериментальные исследования проводились с использованием гальваностатического метода в трехэлектродной электрохимической ячейке Э-3С, подключенной к потенциостату-гальваностату Р-45Х. В работе применялась стандартная трехэлектродная схема, включающая исследуемый рабочий электрод, хлорсеребряный электрод сравнения, подключенный через капилляр Луггина и платиновый вспомогательный электрод.

Для получения поляризационных характеристик использовался ступенчатый гальваностатический метод с выдержкой потенциала. Плотность тока плавно изменялась в диапазоне от 10–5 до 10–0,2 А/см², при этом на каждом значении тока проводилась выдержка в течение 2–3 минут для стабилизации потенциала. Все измеренные потенциалы были скорректированы относительно стандартного водородного электрода (RHE). Всего было исследовано 13 значений плотности тока, логарифмически равномерно распределенных по указанному диапазону. Такой подход позволяет получить надежные данные о кинетике электродных процессов при минимальном влиянии переходных явлений.

В качестве объектов исследования использовались электроды из различных материалов: меди (Cu), алюминия (Al), нержавеющей стали AISI 430, железа (Fe), графита (C), никеля (Ni), платины (Pt) и ОРТА (RuO_2-TiO_2). Все электроды, за исключением платинового, имели стандартную рабочую площадь 2 см². Платиновый электрод использовался как эталонный с площадью 0,16 см². Перед измерениями каждый электрод подвергался тщательной подготовке, включающей механическую обработку наждачной бумагой Р600 в четырех взаимно перпендикулярных направлениях, ультразвуковое обезжиривание в ацетоне и этаноле, а также многократную промывку дистиллированной водой.

Исследования проводились в четырех типах электролитов: 1 н. растворе сульфата натрия (Na_2SO_4), 1 н. растворе сульфида натрия (Na_2S), 1 н. растворе серной кислоты (H_2SO_4) и 1 н. растворе гидроксида натрия (NaOH). Все растворы готовились из реактивов квалификации «химически чистый» на дистиллированной воде. Измерения выполнялись при постоянной температуре 25±0,5 °C.

Полученные экспериментальные данные обрабатывались с построением поляризационных кривых и последующим расчетом значений перенапряжения для каждого материала. На основании этих данных строились тафелевские зависимости, позволяющие определить кинетические параметры электрохимических процессов. Для обеспечения достоверности проводился контроль стабильности потенциала холостого хода и отсутствия примесных пиков на вольтамперных кривых.

Представленная методика обеспечивает высокую воспроизводимость результатов и позволяет провести корректное сравнение электрохимических характеристик различных электродных материалов в исследуемых электролитах, что особенно важно для оценки их влияния на величину катодного и анодного перенапряжений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные электрохимические исследования позволили получить комплексные данные о влиянии природы электродного материала и состава электролита на величину катодного и анодного перенапряжений, они представлены на рис. 1–8.

На рис. 1 отображены экспериментально полученные тафелевские кривые, характеризующие кинетику катодных процессов на электродах из различных материалов в 1 н. растворе серной кислоты (H_2SO_4).

Экспериментальное исследование катодных процессов в 1 н. растворе серной кислоты с платиновым анодом выявило существенную зависимость величины перенапряжения выделения водорода от природы катодного материала и плотности тока. Основной электрохимической реакцией на всех исследуемых катодах (Cu, Al, AISI 430, Fe, C, Ni, Pt, ОРТА) являлось восстановление воды:

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^-.$$

При анализе полученных данных обнаружена интересная закономерность: ранжирование материалов по величине перенапряжения существенно изменяется при переходе от низких (≈ 100 А/м²) к высоким (≈2000 А/м²) плотностям тока. В области низких токов последовательность выглядит как Pt < ОРТА < AISI 430 < Fe < Ni < Cu < Ti < Al < графит, тогда как при высоких плотностях тока наблюдается иная картина: Pt < Fe < AISI 430 < ОРТА < Cu < Ni < Ti < Al < графит.

Платина демонстрирует наилучшие показатели во всем диапазоне исследованных плотностей тока благодаря своей исключительной каталитической активности и стабильности поверхности в кислой среде.

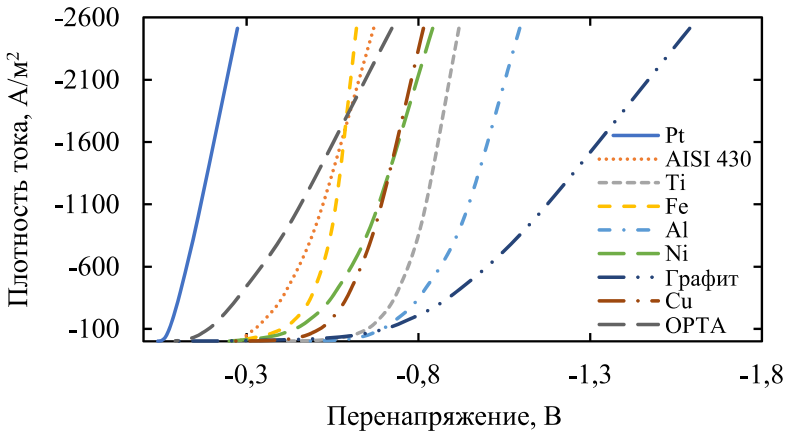


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые выделения водорода на некоторых видах электродов в 1 н. растворе H_2SO_4.

Особый интерес представляет поведение железного электрода и нержавеющей стали AISI 430, которые при высоких плотностях тока улучшают свои позиции в ряду материалов. Этот эффект объясняется разрушением пассивных пленок и активацией поверхности при повышенных токах. Наибольшие значения перенапряжения во всем исследованном диапазоне демонстрирует графитовый электрод, что обусловлено малой проводимостью и минимальной каталитической активностью, а также алюминий и титан, на поверхности которых быстро образуются оксидные пленки. Материал OPTA занимает промежуточное положение, показывая хорошие результаты при низких плотностях тока, но ухудшая свои характеристики в области высоких токов.

Смена доминирующих механизмов при переходе от низких к высоким плотностям тока объясняет наблюдаемые изменения в ранжировании материалов. В области низких токов процесс контролируется преимущественно активационной составляющей перенапряжения, где основную роль играет природа материала. При высоких плотностях тока возрастает вклад концентрационной составляющей и эффектов массопереноса, а ключевое значение приобретает устойчивость поверхности электрода.

Все исследуемые системы демонстрировали предсказуемое поведение, хорошо описываемое уравнением Тафеля, без аномальных явлений. Наблюдалась четкая корреляция между величиной перенапряжения и характером выделения водорода.

На рис. 2 отображены экспериментально полученные тафелевские кривые, характеризующие кинетику катодных процессов на электродах из различных материалов в 1 н. растворе гидроксида натрия (NaOH).

Проведенные исследования выявили принципиальное различие в поведении материала OPTA в кислых и щелочных электролитах. Если в сернокислом растворе данный материал демонстрировал вполне конкурентные показатели, занимая промежуточное положение между никелем и нержавеющей сталью, то в щелочной среде наблюдается резкое ухудшение его характеристик. Примечательно, что перенапряжение OPTA в растворе NaOH не только существенно возросло по сравнению с кислотной средой, но и превысило показатели графитового электрода, традиционно считающегося одним из наименее эффективных материалов для выделения водорода.

Этот неожиданный эффект может быть объяснен комплексом взаимосвязанных факторов. В первую очередь следует учитывать химическую нестабильность некоторых компонентов материала OPTA в щелочной среде. В отличие от графита, который абсолютно инертен в широком диапазоне pH, OPTA содержит активные фазы, подверженные щелочной коррозии. Особенно критичным является процесс постепенного растворения каталитически активных центров, что приводит к необратимой потере функциональных характеристик материала.

Дополнительным негативным фактором выступает интенсивное образование пассивирующих пленок на поверхности электрода. В щелочных условиях происходит быстрое окисление поверхностных слоев с формированием плотных гидроксидных покрытий, которые не только блокируют активные центры, но и существенно ухудшают условия для рекомбинации атомарного водорода. Этот процесс усугубляется изменением поверхности при длительной поляризации – появляются микротрещины, происходит перераспределение фазового состава, что приводит к деградации электродных свойств.

Важно отметить, что графит в этих же условиях сохраняет стабильность благодаря своей химической инертности. Хотя его исходное перенапряжение остается высоким

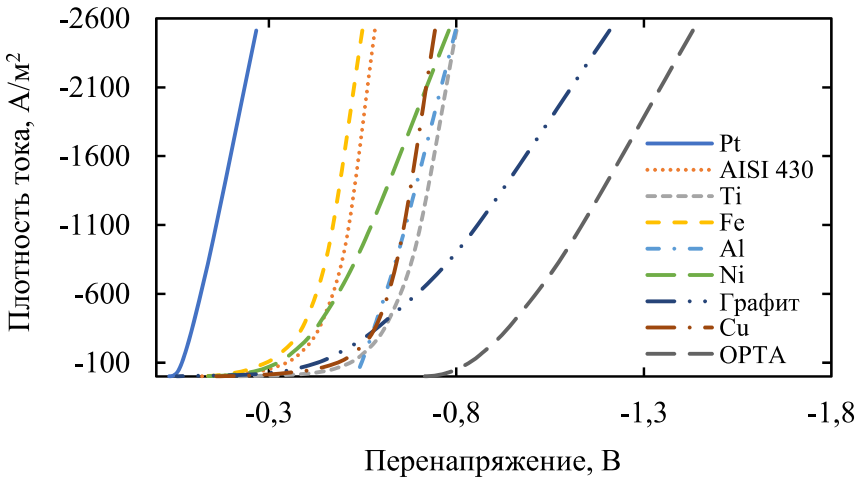


Рис. 2. Катодные поляризационные кривые выделения водорода на некоторых видах электродов в 1 н. растворе NaOH.

из-за фундаментальных ограничений, связанных с электронным строением, отсутствие деградационных процессов позволяет ему в щелочной среде демонстрировать лучшие показатели, чем ОРТА.

В целом можно отметить, что экспериментальные данные показывают схожесть количественных характеристик перенапряжения в растворах NaOH и H_2SO_4 за исключением особенностей поведения ОРТА-электрода.

На рис. 3 отображены экспериментально полученные тафелевские кривые, характеризующие кинетику катодных процессов на электродах из различных материалов в 1 н. растворе сульфата натрия (Na_2SO_4).

При электролизе водного раствора сульфата натрия с использованием различных катодных материалов и платинового (Pt) анода наблюдаются характерные электрохимические процессы. Различия в перенапряжении на разных катодах объясняются особенностями их взаимодействия с промежуточными продуктами реакции и устойчивостью к образованию поверхностных соединений.

На платиновом (Pt) катоде процесс протекает с минимальным перенапряжением благодаря идеальным каталитическим свойствам металла. Никелевый (Ni) катод и нержавеющая сталь (AISI 430) демонстрируют несколько большее перенапряжение из-за образования поверхностных гидроксидов ($Ni(OH)_2$ для никеля и смешанных Fe/Cr-гидроксидов для стали).

Особый интерес представляет поведение алюминиевого (Al) катода. Образующиеся гидроксид-ионы реагируют с материалом электрода:

$$Al + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3 + 3e^-.$$

Это приводит к появлению характерного матового белого налета гидроксида алюминия на поверхности. Параллельно может происходить образование оксидной пленки:

$$4Al + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3.$$

Железный (Fe) катод подвергается частичной коррозии с образованием $Fe(OH)_2$:

$$Fe + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 + 2e^-.$$

Медный (Cu) и титановый (Ti) катоды сохраняют относительную стабильность, хотя на титане образуется плотная оксидная пленка TiO_2.

Материал ОРТА демонстрирует промежуточные характеристики, в то время как графитовый катод показывает наихудшие результаты из-за фундаментальных ограничений, связанных с его электронным строением.

На рис. 4 отображены экспериментально полученные тафелевские кривые, характеризующие кинетику катодных процессов на электродах из различных материалов в 1 н. растворе сульфида натрия (Na_2S).

При электролизе в растворе Na_2S сульфид натрия диссоциирует на ионы:

$$Na_2S \rightarrow 2Na^+ + S^{2-}.$$

В связи с этим наблюдаются характерные особенности поведения различных катодных материалов.

Медный (Cu) катод активно взаимодействует с электролитом, прежде всего образуя сульфид меди черного цвета:

$$Cu + S^{2-} \rightarrow CuS\downarrow + 2e^- .$$

Параллельно происходит образование голубоватого гидроксида меди:

$$Cu + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + 2e^-,$$

который может далее превращаться обратно в сульфид или окисляться до сульфата при доступе кислорода. Эти процессы приводят к быстрому образованию характерного черно-голубого налета на поверхности катода.

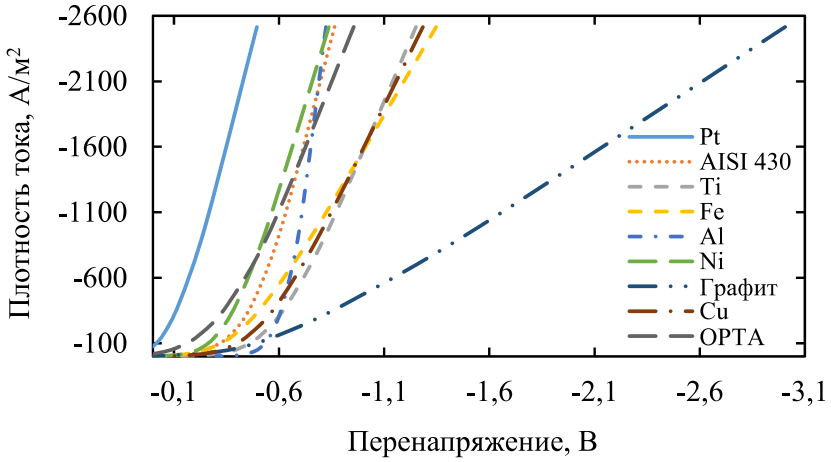


Рис. 3. Катодные поляризационные кривые выделения водорода на некоторых видах электродов в 1 н. растворе Na_2SO_4.

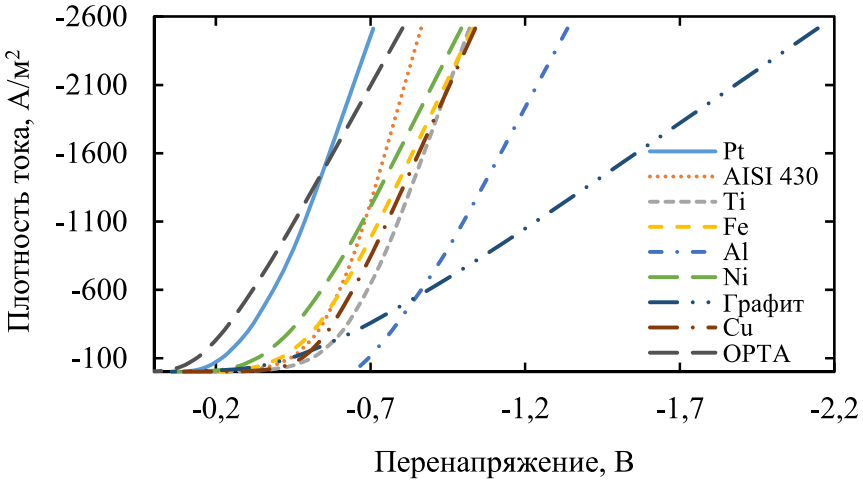


Рис. 4. Катодные поляризационные кривые выделения водорода на некоторых видах электродов в 1 н. растворе Na_2S.

$$Cu(OH)_2 + S^{2-} \rightarrow CuS + 2OH^-;$$

$$CuS + 2O_2 \rightarrow CuSO_4.$$

В растворе Na_2S с алюминиевым (Al) катодом происходят те же процессы, что и в растворе Na_2SO_4.

Железный (Fe) катод демонстрирует сложное поведение: сначала образуется черный сульфид железа, параллельно появляется зеленоватый гидроксид железа (II), который затем окисляется до FeOOH.

$$Fe + S^{2-} \rightarrow FeS\downarrow + 2e^-;$$

$$Fe + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2\downarrow + 2e^-;$$

$$4Fe(OH)_2 + O_2 \rightarrow 4FeOOH\downarrow + 2H_2O.$$

В процессе электролиза на катоде из нержавеющей стали (AISI 430) образуются защитные слои: хром пассивируется, а железо в составе сплава образует сульфид преимущественно на дефектах покрытия. Образовавшаяся смесь $Cr(OH)_3/FeS$ обеспечивает частичную защиту поверхности.

$$Cr + 3OH^- \rightarrow Cr(OH)_3\downarrow + 3e^-;$$

$$Fe + S^{2-} \rightarrow FeS\downarrow + 2e^-.$$

Никелевый (Ni) катод образует устойчивые соединения: плотный черный сульфид никеля и зеленоватый гидроксид, который может медленно разлагаться с выделением сероводорода.

$$Ni + S^{2-} \rightarrow NiS\downarrow + 2e^-;$$

$$Ni + 2OH^- \rightarrow Ni(OH)_2\downarrow + 2e^-;$$

$$NiS + 4H_2O \rightarrow Ni(OH)_2 + H_2S\uparrow.$$

Титановый (Ti) катод быстро пассивируется, образуя прочный слой TiO_2, который при высоких концентрациях сульфида может частично превращаться в TiS_2. Это значительно замедляет электрохимические процессы.

$$Ti + 4OH^- \rightarrow TiO_2\downarrow + 2H_2O + 4e^-;$$

$$TiO_2 + S^{2-} \rightarrow TiS_2\downarrow + 2O^{2-}.$$

Графитовый катод остается химически инертным, на нем протекает только восстановление воды, хотя возможна незначительная интеркаляция ионов натрия в структуру графита.

Платиновый (Pt) катод сохраняет полную инертность, на нем протекает исключительно восстановление воды без каких-либо побочных реакций.

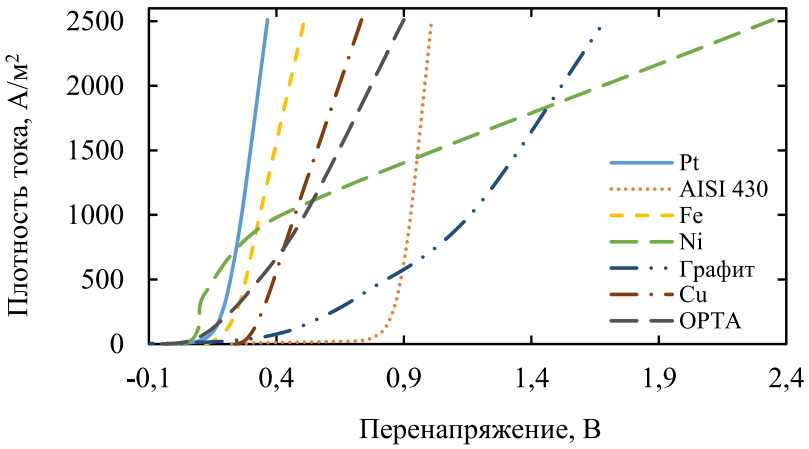


Рис. 5. Анодные поляризационные кривые на некоторых видах электродов в 1 н. растворе H_2SO_4.

На рис. 5 отображены экспериментально полученные тафелевские кривые, характеризующие кинетику анодных процессов на электродах из различных материалов в 1 н. растворе серной кислоты (H_2SO_4).

При электролизе 1 н. раствора H_2SO_4 с различными анодными материалами наблюдаются существенные различия в протекающих процессах. Все аноды можно разделить на две группы: инертные (не участвующие в химических реакциях) и активные (подвергающиеся растворению или образованию поверхностных соединений).

Платиновый (Pt) анод является эталонным инертным электродом, на котором протекает только окисление воды:

$$2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2\uparrow + 4H^+.$$

Благодаря химической инертности платины побочные реакции полностью отсутствуют, что обеспечивает чистоту процесса и стабильность характеристик.

ОРТА-анод, состоящий из RuO_2-TiO_2, также демонстрирует инертное поведение с основным процессом окисления воды. Однако при длительной эксплуатации возможно медленное разрушение активного RuO_2-слоя, что ограничивает срок службы 1–3 годами в промышленных условиях.

Графитовый анод, хотя и считается инертным, подвергается постепенному разрушению. Основной процесс – окисление воды сопровождается побочными реакциями: механической эрозией от пузырьков кислорода, частичным окислением и интеркаляцией сульфат-ионов между графеновыми слоями.

Железный (Fe) анод демонстрирует необычное поведение: при малых токах его потенциал смещается в отрицательную область. Это объясняется образованием микрогальванических пар между активными зонами и пассивными оксидными участками, работающими как катоды. В результате преобладают коррозионные процессы над электрохимическим окислением.

Никелевый (Ni) анод образует на поверхности черные соединения – оксиды (NiO, Ni_2O_3) и сульфид (NiS при наличии серосодержащих примесей). Основной процесс растворения приводит к загрязнению электролита ионами никеля.

Анод из нержавеющей стали (AISI 430) вызывает интенсивное желтое окрашивание раствора за счет образования токсичных хромат-ионов (CrO_4^{2-}) и дихромат-ионов ($Cr_2O_7^{2-}$). Параллельно происходит растворение железной составляющей, что делает этот материал непригодным для промышленного использования.

Медный (Cu) анод интенсивно растворяется, окрашивая электролит в характерный голубой цвет за счет образования $CuSO_4$. Выделение кислорода практически отсутствует, а сам анод быстро расходуется в процессе электролиза.

На рис. 6 отображены экспериментально полученные тафелевские кривые, характеризующие кинетику анодных процессов на электродах из различных материалов в 1 н. растворе гидроксида натрия (NaOH).

При электролизе 1 н. раствора NaOH с платиновым катодом наблюдаются существенные различия в поведении анодных материалов. Основной анодной реакцией во всех случаях является окисление гидроксид-ионов, однако характер протекания процесса сильно зависит от материала электрода.

Инертные аноды демонстрируют стабильное поведение. ОРТА-анод (RuO_2-TiO_2) также показывает отличную стабильность. Графитовый анод, несмотря на химическую инертность, подвергается постепенной деградации вследствие механической эрозии от пузырьков кислорода и частичного электрохимического окисления.

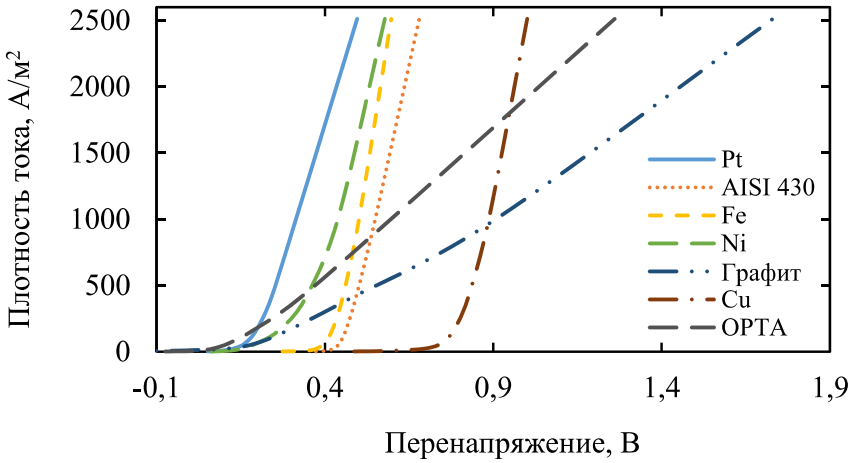


Рис. 6. Анодные поляризационные кривые на некоторых видах электродов в 1 н. растворе NaOH.

Совершенно иная картина наблюдается при использовании активных анодов.

Анод из нержавеющей стали (AISI 430) вызывает характерное окрашивание раствора в розовый цвет, что объясняется комплексом процессов. Помимо основного выделения кислорода, происходит растворение компонентов стали: железо переходит в раствор в виде Fe^{2+} с последующим образованием бурого $Fe(OH)_3$, а хром окисляется до желтых хромат-ионов (CrO_4^{2-}). Смешение этих продуктов и дает характерный розовый оттенок.

Медный (Cu) анод активно растворяется, при этом ионы меди немедленно взаимодействуют с гидроксид-ионами, образуя голубой осадок $Cu(OH)_2$. Параллельно на аноде продолжается выделение кислорода, но основной процесс – это растворение медного электрода.

Никелевый (Ni) анод в щелочной среде образует защитные оксидные слои: сначала NiO, а при повышении потенциала – NiO_2. Эти соединения создают пассивирующее покрытие, замедляющее дальнейшую коррозию анода. Однако при высоких плотностях тока возможно образование гидроксокомплексов никеля $[Ni(OH)_4]^{2-}$, приводящих к загрязнению электролита.

$$Ni + 2OH^- - 2e^- \rightarrow NiO + H_2O.$$

Практически важным является факт, что в щелочной среде все металлические аноды (кроме платины) демонстрируют более высокую стабильность по сравнению с кислотными растворами. Это связано с образованием защитных оксидных и гидроксидных слоев. Тем не менее для промышленного применения рекомендуются только OPTA-аноды, сочетающие разумную стоимость с достаточной долговечностью, в то время как стальные и медные электроды приводят к недопустимому загрязнению электролита.

На рис. 7 отображены экспериментально полученные тафелевские кривые, характеризующие кинетику анодных процессов на электродах из различных материалов в 1 н. растворе гидроксида натрия (Na_2SO_4).

При электролизе 1 н. раствора Na_2SO_4 с платиновым катодом наблюдаются различные анодные процессы в зависимости от материала электрода. Основная реакция окисления воды протекает на инертных анодах, тогда как активные аноды подвергаются растворению или образованию поверхностных соединений.

На OPTA-аноде также преобладает окисление воды. Графитовый анод, несмотря на химическую инертность, подвергается постепенной деградации вследствие механической эрозии.

Анод из нержавеющей стали (AISI 430) демонстрирует сложное поведение. Помимо основного выделения кислорода происходит растворение компонентов стали: железа и хрома. Образующиеся ионы Cr^{3+} в щелочной среде преобразуются в желтые хромат-ионы (CrO_4^{2-}), что объясняет характерное окрашивание раствора. При низких плотностях тока (<0,001 А/см²) наблюдаются скачки потенциала между положительными и отрицательными значениями, связанные с неустойчивой пассивацией поверхности и образованием локальных гальванических пар.

Медный (Cu) анод активно растворяется, придавая раствору голубую окраску за счет образования аквакомплексов $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$.

При достижении критической плотности тока (0,1 А/см²) происходит резкий скачок напряжения с 0,7 В до 7,3 В, обусловленный разрушением пассивирующей пленки и переходом к интенсивному выделению кислорода.

Железный (Fe) анод в начальной стадии электролиза проявляет необычное поведение: его

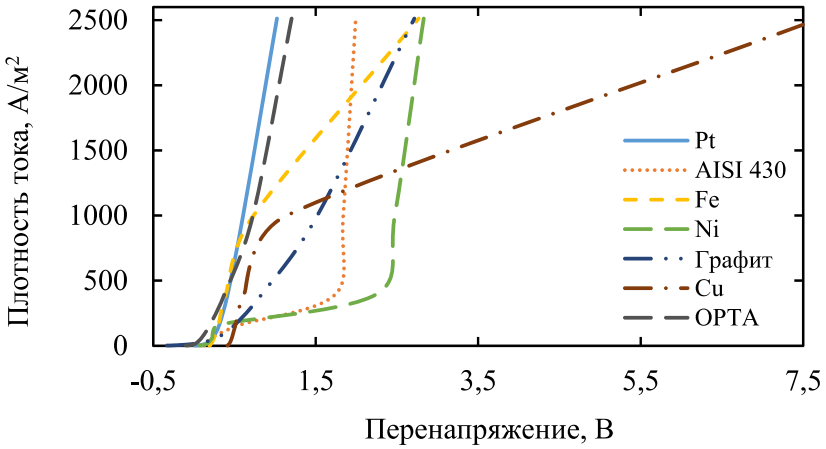


Рис. 7. Анодные поляризационные кривые на некоторых видах электродов в 1 н. растворе Na_2SO_4.

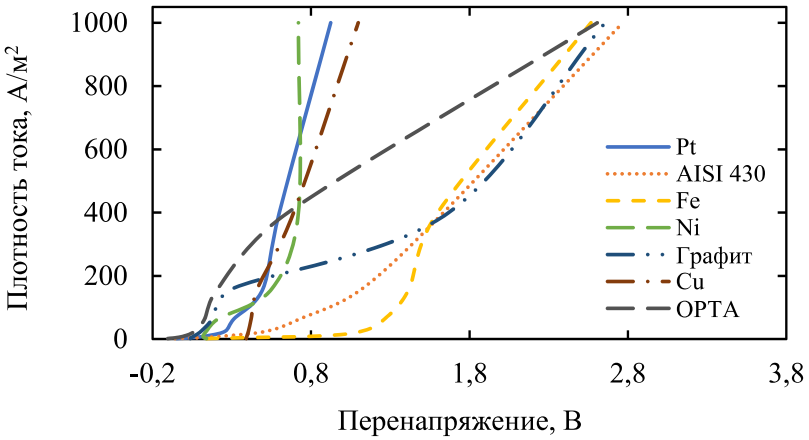


Рис. 8. Анодные поляризационные кривые на некоторых видах электродов в 1 н. растворе Na_2S.

потенциал принимает отрицательные значения. Это объясняется образованием микрогальванических пар. По мере увеличения тока преобладает процесс растворения железа с образованием желтых ионов Fe^{2+} , которые затем окисляются до бурого $Fe(OH)_3$.

Никелевый (Ni) анод образует на поверхности черные соединения – оксиды (NiO, Ni_2O_3) и сульфид (NiS). Основной процесс растворения приводит к появлению желтоватой окраски раствора. При повышении плотности тока наблюдается пассивация анода плотной оксидной пленкой.

На рис. 8 отображены экспериментально полученные тафелевские кривые, характеризующие кинетику анодных процессов на электродах из различных материалов в 1 н. растворе гидроксида натрия (Na_2S).

При электролизе 1 н. раствора Na_2S наблюдаются различные анодные процессы в зависимости от материала электрода. Основные реакции включают окисление сульфид-ионов и воды, их соотношение определяется природой анода.

Платиновый (Pt) анод демонстрирует классическое поведение инертного электрода. При плотностях тока ниже 0,0025 А/см² преимущественно протекает окисление сульфид-ионов, что приводит к образованию желтого осадка элементарной серы и полисульфидов.

ОРТА-анод показывает сходное поведение.

Графитовый анод проявляет аномальные свойства, то есть при низких плотностях тока его потенциал становится отрицательным. Это сопровождается интенсивным образованием высоко-молекулярных полисульфидов, придающих раствору характерную темно-желтую окраску. Одновременно наблюдается разрушение анодного материала вследствие химического взаимодействия с активными формами серы.

Железный (Fe) анод участвует в сложных превращениях. Наряду с окислением сульфид-ионов происходит растворение металла с последующим образованием черного сульфида железа:

$$Fe^{2+} + S^{2-} \rightarrow FeS\downarrow.$$

Этот процесс приводит к постепенному почернению раствора и формированию защитного слоя на поверхности анода.

Анод из нержавеющей стали (AISI 430) демонстрирует более сложную картину. Одновременно окисляются оба основных компонента:

Таблица. Коэффициенты наклона Тафеля (b, В/дек) для катодного и анодного перенапряжения на различных электродных материалах в исследованных электролитах

Материал электрода	Катодные поляризационные кривые				Анодные поляризационные кривые			
	Электролит							
	1н. NaOH	1 н. H_2SO_4	1н. Na_2SO_4	1н. Na_2S	1н. NaOH	1 н. H_2SO4	1н. Na_2SO_4	1н. Na_2S
Pt	0,0232	0,0232	0,1341	0,0599	0,0648	0,1042	0,1323	0,1844
AISI 430	0,1136	0,0287	0,2003	0,1571	0,0869	0,2367	0,0790	0,4829
Ti	0,1985	0,1151	0,3678	0,1914	–	–	–	–
Fe	0,1082	0,0633	0,1775	0,1339	0,1266	0,0490	0,0723	0,5181
Al	0,0109	0,1065	0,1443	0,0346	–	–	–	–
Ni	0,1159	0,0838	0,1869	0,1191	0,1020	0,0396	0,0902	–
Графит	0,1694	0,3444	0,3936	0,2230	0,2397	0,2504	0,2914	0,2508
Cu	0,2513	0,2168	0,2530	0,1622	0,2583	0,0322	0,1081	0,1111
ОРТА	0,0776	0,0763	0,0876	0,1633	0,1459	0,1497	0,1349	0,1052

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow FeS.$$

$$Cr \rightarrow Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr_2S_3.$$

Образующиеся смешанные сульфиды придают раствору темно-зеленый оттенок.

Медный (Cu) анод активно растворяется с образованием двухвалентных ионов, которые немедленно реагируют с сульфид-ионами, формируя черные осадки CuS и Cu_2S.

При проведении электролиза в растворе сульфида натрия (Na_2S) наблюдается существенное влияние побочных электрохимических реакций, особенно при значениях плотности тока, превышающих 1000 А/м². Данное явление приводит к искажению получаемых экспериментальных данных.

Для количественной оценки кинетических параметров электрохимических процессов, представленных на рис. 1–8, были определены коэффициенты наклона Тафеля на линейных участках поляризационных кривых. Значения коэффициента являются ключевым индикатором механизма электродной реакции и чувствительности перенапряжения к изменению плотности тока. В таблице приведены рассчитанные коэффициенты наклона Тафеля для исследованных комбинаций электродных материалов и электролитов.

ВЫВОДЫ

В результате комплексного исследования влияния материала электродов и состава электролита на катодное и анодное перенапряжения в процессе электролиза выявлены существенные закономерности.

Установлено, что катодное и анодное перенапряжения на электродах существенно зависят от природы материала, состава электролита, плотности тока и характера протекающих электродных процессов.

Экспериментально доказано, что платина демонстрирует минимальные значения перенапряжения во всем диапазоне плотностей тока. Материал ОРТА проявляет различную эффективность в зависимости от среды, при этом в щелочных растворах наблюдается резкое ухудшение его характеристик. Графит характеризуется стабильно высокими значениями перенапряжения, но демонстрирует химическую инертность во всех исследованных средах. Металлические электроды (железо, никель, медь, алюминий) показывают сложное поведение, зависящее от состава электролита.

На основании полученных результатов можно сделать важный практический вывод: наиболее эффективным сочетанием для проведения электролиза в большинстве случаев является комбинация катода из нержавеющей стали и ОРТА-анода. Такое сочетание обеспечивает оптимальное соотношение между эффективностью процесса и экономической целесообразностью. В качестве альтернативного варианта может быть использован графитовый анод, однако его применение ограничено из-за подверженности разрушению в процессе электролиза.

Полученные результаты позволяют существенно повысить энергоэффективность электрохимических процессов и снизить производственные затраты при использовании оптимальных сочетаний электродных материалов и электролитных сред. Правильный выбор электродного материала и состава электролита является ключевым фактором для достижения максимальной эффективности электролиза и минимизации энергетических потерь.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них отсутствуют конфликт интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лисин, Е.М., Паршина, А.С., Замешаева, И.С., Мусаева, Д.Э., Технико-экономические аспекты производства и использования водорода на тепловых электростанциях, *Вестник Казанского гос. энергетич. унив.*, 2022, т. 14, № 2(54), с. 120.
2. Вечер, А.А., Чернякова, К.В., Водородная энергетика – один из способов рационального использования энергии атомных электростанций, *Альтернативная энергетика и экология*, 2007, № 12(56), с. 78.
3. Usmanov, U., Yuldoshev, Q., State of the art of fuel cell technology in automotive industry, *Universum: технические науки*, 2022, № 5(98), p. 33. https://doi.org/10.32743/UniTech.2022.98.5.13575
4. Шемякина, А.А., Водородная энергетика: вызовы и перспективы, *Молодежная неделя науки Института промышленного менеджмента, экономики и торговли: сборник трудов всероссийской студенческой научно-учебной конференции*. СПб: Политех-Пресс, 2023, с. 71.
5. Корнилов, С.В., Зверева, Э.Р., Федорова, А.А., Гумеров, И.Ф., и др., Перспективы развития водородной энергетики и рынка транспортных средств на водородном топливе, *Вестник Казанского гос. энергетич. унив.*, 2022, т. 14, № 4(56), с. 3.
6. Eason, G., Noble, B. and Sneddon, I.N., On certain integrals of Lipschitz-Hankel type involving products of Bessel functions, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1955, vol. A247, p. 529.
7. Ковалева, О.В., Ковалев, В.В., Дука, Г.Г., Иванов, М.В., Совершенствование электрохимических процессов водородной энергетики, *Проблемы региональной энергетики*, 2011, № 1, с. 1.
8. *Прикладная электрохимия*. М.: Химия, 1984. 520 с.
9. Kundu, A., Sahu, J.N., Redzwan, G. and Hashim, M.A., An overview of cathode material and catalysts suitable for generating hydrogen in microbial electrolysis cell, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2013, vol. 38, no. 4, p. 1745.
10. Rüetschi, P. and Delahay, P., Influence of electrode material on oxygen overvoltage: a theoretical analysis, *J. Chem. Phys.*, 1955, vol. 23, no. 3, p. 556.
11. Raj, I.A., Nickel-based, binary-composite electrocatalysts for the cathodes in the energy-efficient industrial production of hydrogen from alkaline-water electrolytic cells, J. Mater. Sci., 1993, vol. 28, p. 4375.
12. Григорьев, С.А., Порембский, В.И., Фатеев, В.Н., Самсонов, Р.О., и др., Получение водорода электролизом воды: современное состояние, проблемы и перспективы, *Транспорт на альтернативном топливе*, 2008, № 3(3), с. 62.
13. Вольфкович, Ю.М., Электрохимические суперконденсаторы (обзор), Электрохимия, 2021, т. 57, № 4, с. 197. https://doi.org/10.31857/S0424857021040101
14. Чистякова, Е.А., Орлов, М.О., Моисеенкова, Д.А., Назаров, Н.А., и др., Проблемы и перспективы получения «зеленого» водорода (обзор), *Химическая технология*, 2024, т. 25, № 2, с. 42. https://doi.org/10.31044/1684-5811-2024-25-2-42-51
15. Филимонова, А.А., Чичиров, А.А., Чичирова, Н.Д., Камалиева, Р.Ф., Интеграция высокотемпературного топливного элемента с системой улавливания CO_2 в энергетический цикл тепловой электрической станции, *Энергетика. Известия высших учебных заведений и энергетических объединений СНГ*, 2022, т. 65, № 6, с. 562. https://doi.org/10.21122/1029-7448-2022-65-6-562-571

Summary

The aim of the research was to study the effect of the electrode material and the electrolyte composition on cathode and anodic overvoltages during electrolysis. The relevance of the present work is due to the widespread use of electrolysis in the production of hydrogen, chlorine, alkalis and other areas where overvoltages caused by kinetic constraints are a key factor in energy losses, reducing the economic feasibility of technologies. The methodology included a comparative analysis of the electrode materials (Pt, ORT, graphite, AISI 430, Fe, Ni, Cu, Al) in solutions of H_2SO_4, NaOH, Na_2SO_4, Na_2S with the construction and analysis of the anode and cathode Tafel curves to determine kinetic parameters. The results presented by the polarization curves showed a significant dependence of overvoltages on the nature of materials and the composition of electrolytes. Platinum showed the lowest overvoltage values. The ORTA material exhibited ambiguous behavior with a sharp decrease in efficacy in alkaline solutions. Graphite, despite its consistently high overvoltage, confirmed its chemical inertness. Metal electrodes have shown a complex dependence on the electrolyte. The most effective solution was found to be the combination of the AISI 430 stainless steel cathode with the ORTA anode, which provides the optimal ratio of efficiency and economy. The correct choice of materials and electrolyte significantly increases the energy efficiency of the process.

Keywords: electrolysis, cathode overvoltage, anodic overvoltage, electrolyte, electrode potential, hydrogen