



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Kl. 48a,5/08

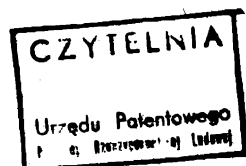
Zgłoszono: 11.09.1971 (P. 150460)

Pierwszeństwo: _____

MKP C23b 5/08

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1975



Twórcy wynalazku: Andrzej Małachowski, Ginter Nawrat

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Śląska im. W. Pstrowskiego,
Gliwice (Polska)

**Sposób otrzymywania powłok galwanicznych o obniżonym
nad napięciu wodoru**

1

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania powłok galwanicznych o obniżonym nad napięciu wodoru służących jako pokrycia katod do procesu elektrolizy wody, anod do ogniw paliwowych, oraz do produkcji katalizatorów procesu uwodorniania.

Dotychczas oba typy elektrod do elektrolizy wody to znaczy katody i anody otrzymuje się w skali przemysłowej głównie drogą galwanicznego nakładania powłok niklowych o grubości 70 μm na wypiąskowaną, perforowaną blachę stalową. W miejsce powłok niklowych stosuje się również powłoki galwaniczne zawierające oprócz podstawowego składnika, którym jest nikiel dodatki takie jak siarka, urotropina, selen, mangan, german i molibden, lub dodatki rozpuszczające się w roztworach wodorotlenku sodowego lub potasowego. Stosuje się również powłoki żelazne uzyskiwane z kąpieli zawierających oprócz soli żelaza sole cyny, cyrkonu, niklu, tantalu, rodanki lub tiosulfoniany. Zamiast elektrod pokrywanych galwanicznie stosuje się również nikiel porowaty (tak zwany nikiel Raney'a), lub z dodatkiem srebra bądź glinu.

Dobór materiału elektrodowego wpływa w znacznym stopniu na ekonomikę pracy elektrolizerów ponieważ potencjały wydzielania wodoru i tlenu a ściślej nad napięcie wodoru na katodzie i nad napięcie tlenu na anodzie w warunkach elektrolizy wody i przy określonej konstrukcji elektrolizera w decydującym stopniu zależą od rodzaju użytego materiału elektrodowego. Nad napięcia te z kolei w znacznym stopniu wpływają na wielkość napięcia zaciskowego elektrolizera, czyli

2

na zużycie jednostkowe energii elektrycznej, gdyż wydajność prądowa tego procesu wynosi zawsze 100%.

Wyżej wyszczególnione powłoki są bardzo korzystne jako pokrycia anod z uwagi na stosunkowo niewielkie nad napięcie tlenu oraz dobre własności przeciwkorozyjne w warunkach anodowych, natomiast jako pokrycia katod wykazują potencjał wydzielania wodoru daleki od potencjału równowagowego. Powoduje to wzrost napięcia zaciskowego elektrolizera ponad wartość niezbędną i powoduje wzrost zużycia jednostkowego energii elektrycznej, co daje poważne straty energii i niepotrzebny wzrost kosztów produkcji elektrolitycznego wodoru.

Celem wynalazku jest zmniejszenie zużycia energii elektrycznej i obniżenie kosztów produkcji elektrolitycznego wodoru. Zagadnienie techniczne, które należy rozwiązać w tym celu, polega na znalezieniu sposobu otrzymywania takich powłok galwanicznych, które obok dobrej przyczepności do podłoża wykazują własności katalityczne reakcji wydzielania wodoru i posiadają minimum nad napięcia wodoru w warunkach elektrolizy wody to znaczy obniżają napięcie zaciskowe elektrolizera.

Cel ten osiąga się poprzez zastąpienie powłok stosowanych dotychczas powłoką stopową nikiel — wanad o zmieniającej się zawartości wanadu w trakcie narastania tej powłoki.

Sposób otrzymywania powłok galwanicznych o obniżonym nad napięciu wodoru według wynalazku polega na tym, że do podstawowej kąpieli galwanicznej do

niklowania wprowadza się w ilości do 20 g/dm³ a korzystnie 0,4—0,5 g/dm³ dodatek soli zawierającej wanad w postaci kationu i zmienia w czasie nakładania galwanicznej powłoki stopowej wartość pH kąpeli od wartości 1,0 do 9,0 a korzystnie 3,0—6,5 drogą korekcji, względnie samoczynnie poprzez stosowanie objętościowej gęstości prądu w granicach 0,2—5 A/dm³ a korzystnie 3 A/dm³. Zmiana składu powłoki w trakcie jej narastania jest konieczna ze względu na dużą zależność własności mechanicznych tych powłok jak i ich własności katalitycznych od zawartości wanadu w powłoce. Obie pożądane cechy, to znaczy dobrą przyczepność i jednocześnie niskie nad napięcie wodoru wykazują jedynie powłoki stopowe o zmiennej w trakcie jej nakładania, zawartości wanadu. Warstwa przylegająca do podłoża charakteryzuje się małą zawartością wanadu posiadając jednocześnie dobrą przyczepność do tego podłoża. Warstwy następne w miarę przybliżania się do warstwy zewnętrznej zawierają coraz więcej wanadu, tak że warstwa zewnętrzna, pracująca w trakcie trwania elektrolizy zawiera najwięcej wanadu i posiada bardzo korzystne własności elektrochemiczne. Różną zawartość wanadu w powłoce uzyskuje się poprzez zmianę wartości pH stosowanej kąpeli galwanicznej w trakcie nakładania powłoki stopowej nikiel — wanad.

Warstwa o dużej zawartości wanadu nałożona bezpośrednio na stal byłaby nieprzyczepną do podłoża stalowego piaskowanego, jednak zmieniając ilości wanadu w stopie z niklem w trakcie trwania procesu galwanicznego uzyskujemy oprócz oszczędności wanadu także poprawę własności mechanicznych uzyskiwanych powłok.

W wyniku zastosowania proponowanych elektrod stopowych nikiel — wanad osiąga się podwójne korzyści, gdyż obniżony zostaje koszt produkcji elektrolitycznego wodoru wynikający z obniżenia zużycia jednostkowego energii elektrycznej od $Z_j = 4,8—5,3$ kWh/Nm³ H₂, do $Z_j = 4,1—4,3$ kWh/Nm³ H₂, czyli o około 15%, oraz na skutek zmniejszonego wydzielania się ciepła wynikającego z obniżenia zużycia jednostkowego istnieje możliwość zintensyfikowania procesu elektrolizy wody bez dokonywania zmian konstrukcyjnych elektrolizera, to znaczy że podniesienie to nominalną gęstość prądu przy istniejącym już rozwiązaniu konstrukcyjnym danego elektrolizera.

Przykład:

Przygotowuje się 1 litr kąpeli podstawowej (kąpeli typu Watts'a) o składzie:

NiSO₄·7H₂O — 240 g/dm³
NiCl₂·6H₂O — 20 g/dm³
H₃BO₃ — 20 g/dm³

Do kąpeli tej dodaje się siarczanu wanadylowego VOSO₄·H₂O w ilości 400 mg/dm³ oraz tyle kwasu siarkowego aby pH tego roztworu obniżyć do pH=3,0.

Tak przygotowany roztwór służący jako kąpiel w procesie galwanicznego nakładania powłoki stopowej nikiel — wanad przenosi się do elektrolizera o pojemności 1 l wyposażonego w mieszadło oraz dwie równoległe do siebie niklowe anody o powierzchni jednostronnej 0,5 dm² każda, oraz uchwyt służący do zawieszania katod stalowych piaskowanych, które pokrywane są powłoką stopową nikiel — wanad.

Katodę o powierzchni jednostronnej 0,5 dm² ustawia się równoległe do anod i w równej odległości od nich, a następnie podłącza źródło prądu stałego ustalając natężenie prądu $I = 3$ A co odpowiada katodowej gęstości prądu $D_k = 3$ A/dm² oraz objętościowej gęstości prądu $D_v = 3$ A/dm². Temperatura kąpeli w trakcie trwania procesu galwanicznego winna być stała i wynosić $t = 40^\circ\text{C}$. Proces ten należy prowadzić w ciągu takiego okresu czasu aż kąpiel osiągnie wartość pH = 6,5. Wynosi on około $\tau = 2$ godz., co pozwoli na nałożenie powłoki stopowej nikiel — wanad o grubości $h = 30—40$ μm. Po nałożeniu powłoki elektrodę należy odłączyć od źródła prądu stałego, wyjąć z kąpeli, wypłukać i wysuszyć.

Przed przystąpieniem do powtórnego użycia kąpeli należy obniżyć jej pH do wartości pH = 3,0, oraz skorygować stężenie siarczanu wanadylowego do zalecanej ilości VOSO₄·H₂O równej 400 mg/dm³, to znaczy należy dodać około 100—150 mg VOSO₄·H₂O.

Tak przygotowana elektroda wykazuje obniżone nad napięcie wodoru oraz obniżone napięcie zaciskowe elektrolizera w warunkach przemysłowej elektrolizy wody.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania powłok galwanicznych o obniżonym nad napięciu wodoru znamienny tym, że do podstawowej kąpeli galwanicznej do niklowania wprowadza się w ilości do 20 g/dm³ a korzystnie 0,4—0,5 g/dm³ dodatek soli zawierającej wanad w postaci kationu i zmienia w czasie nakładania galwanicznej powłoki stopowej wartość pH kąpeli do wartości 1,0 do 9,0 a korzystnie 3,0—6,5 drogą korekcji, względnie samoczynnie poprzez stosowanie objętościowej gęstości prądu w granicach 0,2—5 A/dm³, a korzystnie 3 A/dm³.

