УДК: 661.8.039+621.357.12

DOI: 10.53403/9785951505378_2023_177

Исследование влияния наводороживания титановых коллекторов тока на характеристики электролизной ячейки с ТПЭ

Б. В. Иванов¹, В. В. Шкандыбина², Р. М. Меншарапов¹, М. В. Синяков¹, Н. А. Иванова¹

¹ НИЦ «Курчатовский институт», Москва

kapjicohh@gmail.com

 2 Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва

Shkandybina99@mail.ru

В электролизерах с твердополимерным электролитом применяют титановые коллекторы тока, подверженные водородному охрупчиванию, которое может приводить к снижению производительности электролизной установки. В настоящей работе исследовано влияние наводороживания титановых коллекторов на рабочие характеристики электролизной ячейки. В результате получены вольт-амперные характеристики ячеек в зависимости от концентрации водорода в катодных коллекторах в диапазоне от 0 до 50 ат. %. Выявлена тенденция к увеличению напряжения (ухудшению вольт-амперных характеристик) с ростом концентрации водорода в катодном коллекторе. В случае концентрации 50 ат. % Н, рост напряжения составил ~3 %, что объясняется образованием гидридной фазы и поверхностными явлениями.

Введение

Электролиз воды является востребованным и доступным методом получения водорода в технологических операциях. К наиболее распространенному и недорогому способу относится технология щелочного электролиза. Однако она не позволяет получать водород высокого качества и имеет низкий КПД [1], что является причиной развития электролизных установок с более эффективными показателями. Распространенность высокотемпературных электролизеров, несмотря на КПД ~ 85 %, ограничена их способностью работать только в стационарном режиме и потребностью в коррозионно-стойких и механически прочных материалах электродов [1]. Электролиз воды в электролизерах с твердополимерным электролитом (ТПЭ) представляется наибо-

лее эффективной технологией получения высокочистого водорода при высоком давлении непосредственно в электролизере, что позволяет обойти первую ступень компримирования газа для его хранения под давлением [2, 3]. Электролиз воды при повышенном давлении по сравнению с использованием традиционных компрессоров демонстрирует более надежное, стабильное и недорогое производство водорода, связанное с устранением энергоемкого механического сжатия [4–6].

Как отмечается в исследованиях [4, 7, 8], наилучшей стратегией для получения электрохимически сжатого водорода является применение повышенного давления на катодной стороне электролизера, тогда как на анод подается вода при атмосферном давлении. Такой процесс может быть реализован с помощью мембраны из ТПЭ, позволяющей работать с градиентом давления до нескольких сотен бар [4]. При использовании асимметричной схемы электролиза отсутствует потребность в применении насоса для нагнетания воды и механического компрессора. Данная технология обеспечивает эффективное получение сжатого водорода с низким содержанием воды в результате сокращения ее транспорта в катодную область.

Основными компонентами ячейки электролизера с ТПЭ являются протонопроводящая мембрана из перфторированного полимера с вшитыми функциональными –SO₃H группами, коллекторы тока с нанесенными электрокатализаторами на основе металлов платиновой группы и биполярные пластины для разделения ячеек в батарее [2, 9]. Коллекторы тока, предназначенные для подвода реагента, отвода продуктов реакции и подачи потенциала на катализатор, должны обладать достаточными механическими, электрическими, массообменными и поверхностными характеристиками. Титан используют в качестве основного материала для коллекторов тока благодаря высокой устойчивости к коррозии, жесткой структуре и оптимальной пористости [10]. Эти свойства определяют способность коллекторов выдерживать высокие перепады давления [11]. Тем не менее используемый тип токосъемников сорбирует большие количества водорода и подвержен водородному охрупчиванию, особенно в случае эксплуатации при повышенном давлении на катодной стороне, что может привести к снижению производительности электролизной установки.

Данное исследование направлено на определение влияния наводороживания титановых коллекторов тока на эффективность работы электролизной ячейки с целью совершенствования электролизных систем с ТПЭ, работающих по асимметричной схеме давления.

Влияние водорода на сопротивление коллекторов тока

Коллекторы тока должны обладать высокой электропроводностью, механической стойкостью, быть химически нейтральными и не взаимодействовать с реагентами и материалами ячейки. Однако титан является гидридообразующим материалом, который поглощает большие количества водорода с образованием соединения переменного состава TiH_x , где содержание водорода x

колеблется от 0 до 2 в зависимости от давления, температуры, морфологии, структуры образца и условий насыщения [12]. Большие концентрации водорода негативно влияют на механические свойства титана и снижают его электропроводность [12-14]. Авторы [15] связывают меньшую проводимость моногидрида титана по сравнению с проводимостью титановой фольги чистотой 99,7 % в условиях комнатной температуры с образованием связи металл водород, которая ограничивает свободное движение валентных электронов (электронов проводимости). На рис. 1 обобщены результаты работ [16, 18–20] по исследованию влияния водорода на сопротивления образцов титана и сплава титана ВТ1-0. Кривая 1 демонстрирует экспериментальные данные зависимости удельного сопротивления от концентрации водорода в сплаве титана ВТ1-0 в интервале ~1,5-8 ат. % Н, которые получены в работе [16]. Значения сопротивления наводороженных образцов, исследуемых в упомянутой работе, рассчитаны относительно электросопротивления чистого титанового сплава ВТ1-0, которое составляет 47,2·10⁻⁸ Ом·м [17]. Значения сопротивления характеризуются максимумом при концентрации водорода ~3,5 ат. %. Авторы [16] связывают данный экстремум с тем, что дислокации на границе зерен расположены на различных расстояниях (до нескольких межатомных расстояний).

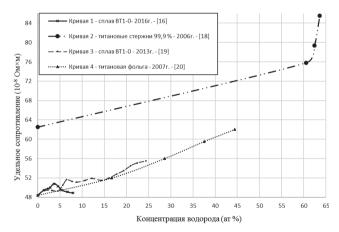


Рис. 1. Изотермы удельного сопротивления титана при различном содержании водорода (T = 298 K)

Авторы [18] использовали титановые прутки чистотой 99,9 % и обнаружили, что удельное сопротивление титана увеличивается на 20–30 % в присутствии гидридной фазы (TiH_x : x = 1,53-1,75) (рис. 1, кривая 2).

В [19] также исследовалась зависимость электропроводности порошка титана ВТ1-0 при комнатной температуре от концентрации водорода, которую отображает кривая 3. Здесь наблюдаются два плато в диапазоне концентраций \sim 1,2–4,5 ат. % Н и \sim 5,7–15 ат. % Н. Авторы объясняют платообразный характер однородностью процессов рассеяния электронов проводимости. Кривая 4 (см. рис. 1), полученная в работе [20], представляет собой изотерму (T=293 K)

удельного сопротивления титановой фольги при различном содержании дейтерия в образце и демонстрирует рост удельного сопротивления при увеличении содержания дейтерия в титане с 0 до 44 ат. % D. Согласно [21] число атомов дейтерия, которые могут раствориться в титане, равно числу атомов протия, растворяющихся в титане, следовательно, значимых изотопных эффектов не наблюдается, что позволяет сравнивать данные работы [20] с остальными.

Из сопоставления данных работ [16, 18–20] видно, что удельное сопротивление образцов титана и сплава ВТ1-0 монотонно растет в среднем на 10–30 % при увеличении содержания водорода. При этом разброс значений, полученных разными авторами, вероятно, связан с погрешностями методики измерения. Рост удельного сопротивления связан с перераспределением водорода и накоплением в объеме титана гидридной фазы, которая имеет более высокое электросопротивление и нарушает однородную структуру титана, образуя трещины.

Особенности газофазного и электролитического насыщения водородом

На объем сорбируемого водорода и кинетику его поглощения титановыми образцами из сплава ВТ1-0 существенное влияние оказывает способ их наводороживания. В процессе электролитического наводороживания титана, протекающего при низких температурах (40–90 °C), растворимость, скорость сорбции и диффузии водорода в сплаве низкие [14]. В этих условиях при сорбции небольшого количества водорода в структуре образца выпадают гидриды (δ-фаза), наблюдается выраженный градиент концентрации водорода, а также образуется резкая межфазная граница по длине образца [13, 22]. Интенсивное накопление дисперсной гидридной б-фазы в приповерхностном слое снижает пластичность сплава и вызывает водородное охрупчивание. Согласно экспериментальным данным работы [23] при электролитическом наводороживании в титановом сплаве ВТ1-0 формируется гидридный слой, близкий к стехиометрическому составу (ТіН2), толщиной 0,4 мм, концентрация водорода в глубине образца низкая. Образование хрупких приповерхностных гидридных фаз в процессе электролиза приводит к растрескиванию поверхности образца [24]. Энергичное поглощение газа при температурах 500-700 °C, характерных для газофазного насыщения, связано с переходом металла из α-фазы в β-фазу, в которой растворимость водорода значительно выше. При высокой скорости диффузии отвод водорода вглубь металла происходит быстрее по сравнению со скоростью его поступления к поверхности и абсорбции [25]. В работе [23] отмечается, что после насыщения титанового сплава из газовой среды на поверхности образца также образуется тонкий гидридный слой толщиной 0,25 мм, однако объемное содержание б-гидридов в нем примерно в два раза ниже по сравнению с их содержанием в приповерхностном слое после электролитического насыщения (согласно данным рентгенографического исследования). При этом для образца, насыщенного из газовой фазы, наблюдается повышенная концентрация водорода по всей глубине образца. Общее содержание водорода в образцах в работе [23]: 0,966 масс. % (газофазное насыщение); 0,0241 масс. % (электролитическое насыщение).

Газофазное насыщение приводит к отличному от электролитического профилю распределения концентрации водорода, который характеризуется меньшим приповерхностным гидридным слоем и большей концентрацией водорода в глубине образца в виде включений δ-фазы. Данное отличие не должно значимо влиять на процессы, происходящие на поверхности титановых коллекторов тока (собственно протекание электрохимических реакций), но оказывает влияние на их электропроводящие и другие свойства.

Методика испытаний

Насыщение водородом образцов – коллекторов тока. Для исследования использовали прессованные титановые образцы из порошка ВТ1-0 круглой геометрии (Таблица 1).

Таблица 1 Характеристики образцов коллекторов тока

Характеристика	Значение
Толщина пластины	0,9 мм
Разнотолщинность	≤0,02 мм
Общая пористость	30 ± 3 %;
Размер зерен порошка	70–100 мкм
Площадь образца	7 см ²

Насыщение образцов водородом проводили методом сорбции из газовой фазы при нагревании на установке АТЛАН [26]. До насыщения образцы дегазировали в вакууме (10^{-5} – 10^{-6} мбар) при температуре 550 °C в течение 40 минут. Далее проводили нагрев контейнера-хранилища водорода с интерметаллическим соединением (ZrCo) до 250–350 °C с последующим напуском известного количества водорода в реакционный объем. Количество подаваемого и поглощенного водорода регистрировали волюметрическим методом с помощью датчика давления ASG.

Изготовление электрохимических ячеек. Мембранно-электродный блок (МЭБ) ячейки электролизера состоял из протонпроводящей твердополимерной мембраны и газодиффузионных слоев из пористого титана с нанесенными на них каталитическими композициями (рис. 2). Для катодного токосъемника использовали катализатор состава Pt⁴⁰/C с плотностью нанесения 1,2 мг/см². Для анодного коллектора использовали катализатор на основе оксида иридия с плотностью нанесения 2,2 мг/см². Полученные электрокаталитические композиции с помощью аэрографа напыляли на титановые образцы. Анодный титановый коллектор тока каталитическим слоем вверх помещали на концевую пластину (фланец), к которой припаяна газораспределительная сетка для отвода газа. Ионообменную мембрану накладывали на анодный коллектор. На мембрану помещали титановый катодный коллектор тока электрокаталитическим слоем вниз. Собранный МЭБ накрывали аналогичной концевой пластиной. Герметизацию сборки обеспечивали уплотнительными прокладками из резины. Концевые плиты стягивали при помощи шпилек с контролируемым усилием (40-50 кг/см²). Электролитическую ячейку устанавливали на штатив, а к выходам, расположенным на концевых пластинах, присоединяли шланги для подачи теплоносителя (термостатированной воды), реагента (бидистиллированной воды) и отвода образующихся газов.



Рис. 2. Составные части электролитической ячейки

Регистрация ВАХ. Эксперименты по определению влияния наводороживания коллекторов тока проводили в электролизной ячейке. Для обеспечения необходимой границы перехода между электронной и ионной проводимостью непосредственно в собранной электролитической ячейке осуществляли перенос электрокатализатора на поверхность мембраны при повышенной температуре в объеме ячейки. Для проведения этого процесса ячейку термостатировали при температуре 80 °C в течение 1 ч. Далее с помощью цифрового вольтметра регистрировали ВАХ при значениях силы тока в диапазоне 0,5–7 А и температуре 80 °C.

Результаты эксперимента

Концентрацию водорода в образцах определяли волюметрическим и массовым методами. В результате насыщения были получены 7 образцов с концентрацией водорода в диапазоне 0–50 ат. % (табл. 2). Разность между значениями концентрации водорода (δ), полученными волюметрическим и массовым методами, составила около 1 %. Образец, насыщенный до концентрации 60 ат. % H, разрушился за счет охрупчивания титана под воздействием большого количества водорода.

Таблица 2 Концентрация водорода в образцах

Образец	Массовый метод, ат. %	Волюметрический метод, ат. %	δ, %
1	0	0	0
2	9,7	9,6	1,03
3	16,3	16,5	1,23
4	22,7	23,0	1,32
5	35,9	35,6	0,84
6	37,9	37,5	1,06
7	50,2	49,6	1,20
8	_	60,8	_

Были получены BAX электролитических ячеек с концентрацией водорода в коллекторах в интервале от 10 до 50 ат. % (образцы 2–7 в табл. 2), BAX ячейки с коллектором, дегазированным в вакууме при температуре 550 °C в течение 40 мин и без последующего насыщения (образец 1 в табл. 2), а также BAX ячейки с образцом сравнения (без обработки) (рис. 3).

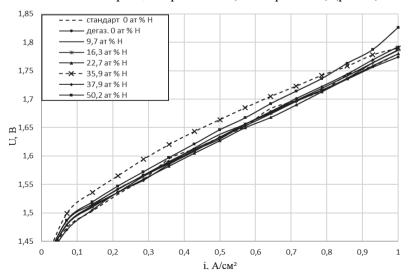


Рис. 3. ВАХ ячейки электролизера при разной степени наводороживания катодного коллектора тока

На рис. 4 в увеличенном масштабе показаны ВАХ в области высоких плотностей тока. По характеру кривых видно, что для достижения необходимой плотности тока с увеличением концентрации водорода в катодных коллекторах повышается напряжение, что характеризует снижение эффективности работы ячейки. Численные значения напряжения на ячейке для обеспечения плотности тока в 1 A/cm^2 и 0.8 A/cm^2 представлены в табл. 3. Погрешность определения напряжения при измерении ВАХ не превышает $\pm 0.5 \%$.

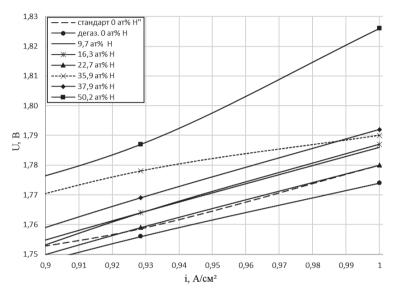


Рис. 4. ВАХ ячейки электролизера в области высоких плотностей тока

Таблица 3 Значения напряжений для ячеек с катодными коллекторами с различным содержанием водорода

Образец	ат. % Н	$U_i(B)$ при 1 A/cm^2	$U_i(B)$ при 0,8 A/cm^2
Стандарт.	0	1,78	1,72
1	0	1,77	1,72
2	9,7	1,79	1,72
3	16,3	1,79	1,72
4	22,7	1,78	1,71
5	35,9	1,79	1,74
6	37,9	1,79	1,72
7	50,2	1,83	1,74

Заметный рост напряжения в ячейке при концентрации водорода ~50 ат. % Н (рис. 5), вероятно, связан с увеличением сопротивления коллектора и образованием трещин в кристаллической решетке титана при выпадении гидридной фазы. Отметим, что методика подготовки образцов влияет на ВАХ, что отражает разница между значениями параметров стандартного и дегазированного образцов.

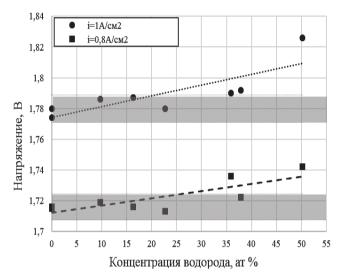


Рис. 5. Изменение напряжения ячейки в зависимости от концентрации водорода в титановых коллекторах (пунктирными линиями обозначен линейный тренд для соответствующих точек, серой областью обозначена неопределенность, связанная с погрешностью измерения относительно стандартного образца)

Таблица 4
Изменение напряжения ячейки при содержании в образцах 50 ат. % Н

<i>I</i> , A/cm ²	ΔU , %
0,8	1,16
1	2,73

Увеличение напряжения наводороженного образца относительно стандартного достигает ~ 3 % (табл. 4), что приводит к росту удельных затрат на производство водорода. Следует отметить, что выявленное снижение эффективности работы ячейки относительно образца сравнения близко к значению погрешности измерения ($\pm 0,5$ %) и превышает ее в 2–3 раза, поэтому необходимо совершенствование методики измерения для получения более надежных результатов.

В настоящей работе при регистрации ВАХ максимальная плотность тока составила $1 \, \text{А/cm}^2$ и была ограничена возможностями используемого оборудования. При этом электролизеры, производящие водород промышленно, могут работать при плотностях тока более $2 \, \text{А/cm}^2$. Известно, что при увели-

чении плотности тока значительно увеличивается вклад сопротивления материалов ячейки в общее сопротивление [27]. Большая плотность тока в промышленных электролизерах может привести к большему снижению эффективности его работы с увеличением концентрации водорода в коллекторах тока, особенно в случае использования установок под высоким давлением (свыше 50 атм).

Необходимо отметить, что в промышленности используют многоячеечные электролизеры с общей площадью мембраны ТПЭ до нескольких м², при этом в отдельной ячейке площадь мембраны составляет 100–200 см². В настоящей работе исследована ячейка с площадью мембраны 7 см². Известно, что ячейки небольшой площади работают более эффективно [27], так как в них более равномерно распределяются потоки реагентов и продуктов электрохимических реакций, для них характерна большая изотропность материалов при длительно работе и т. д. Для ячеек большой площади можно ожидать анизотропное распределение водорода (неравномерное наводороживание) в титановых коллекторах, локальную деградацию, растрескивание или разрушение участков коллектора и большее снижение эффективности их работы в сравнении с ячейкой небольшой площади, исследованной в этой работе. Для подтверждения этой гипотезы необходимы дополнительные измерения.

Выводы

В рамках текущей работы установлено влияние наводороживания титановых коллекторов тока из сплава BT1-0 на BAX электролизной ячейки.

Получены титановые коллекторы тока с концентрацией водорода от 0 до 50 ат. %. Собраны электролитические ячейки с данными коллекторами и получены их ВАХ в диапазоне плотности тока от 0.07 до $1~A/cm^2$.

Установлено, что при увеличении концентрации водорода в титановых коллекторах тока наблюдается снижение эффективности работы ячейки (увеличение напряжения), связанное с изменением электрохимических и механических характеристик коллекторов. Данная зависимость носит сложных характер. Помимо наводороживания на характер ВАХ влияют дегазация, деформация коллекторов и состояние их поверхности. Максимальное снижение эффективности достигает ~3 % при концентрации водорода в коллекторе 50,2 ат. %.

Необходимо совершенствование методики измерения для получения более надежных результатов.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-4120.2022.1.3.

Список литературы

- 1. Радченко Р. В., Мокрушин А. С., Тюльпа В. В. Водород в энергетике: учеб. пособие. Екатеринбург: Изд-во Уральского федерального ун-та, 2014. С. 229.
- 2. Григорьев С. А., Порембский В. И., Фатеев В. Н., Самсонов Р. О., Козлов С. И. Получение водорода электролизом воды: современное состояние, проблемы и перспективы // Транспорт на альтернативном топливе. 2008. № 3. С. 62–69.
- 3. Григорьев С. А., Халиуллин М. М., Кулешов Н. В., Фатеев В. Н. Электролиз воды в системе с твердым полимерным электролитом // Электрохимия. 2001. Т. 37, № 8. С. 953–957.
- 4. Sartory M., Wallnofer-Ogris E., Salman P., Fellinger T., Justl M., Trattner A., Klell M. Theoretical and experimental analysis of an asymmetric high pressure PEM water electrolyzer up to 155 bar $/\!/$ J. Hydrogen Energy. 2017. P. 1–16.
- 5. Bensmann B., Hanke-Rauschenbach R., Pena Arias I. K., Sundmacher K. Energetic evaluation of high pressure PEM electrolyzer systems for intermediate storage of renewable energies // J. Electrochimica Acta. 2013. P. 570–580.
- 6. Григорьев С. А., Павлов Д. В. Аккумулирование энергии с использованием электролизеров и топливных элементов в установках на основе возобновляемых источников энергии // Альтернативная энергетика и экология. 2012. № 11. С. 55–64.
- 7. Bensmann B., Hanke-Rauschenbach R., Müller-Syring G., Henel M., Sundmacher K. Optimal configuration and pressure levels of electrolyzer plants in context of power-to-gas applications // J. Appl. Energy. 2016. P. 107–124.
- 8. Trinke P., Bensmann B., S. Reichstein S., Hanke-Rauschenbach R., Sundmacher K. Hydrogen Permeation in PEM Electrolyzer Cells Operated at Asymmetric Pressure Conditions // J. Electrochem. Society. 2016. P. 3164–3170.
- 9. Григорьев С. А., Фатеев В. Н., Джусь К. А., Бессарабов Д. Г., Маркелов В. В. Исследование механизмов деградации мембранно-электродных блоков твердополимерных электролизеров воды // Электрохимическая энергетика. 2014. Т. 14, № 4. С. 187–196.
- 10. D. Bessarabov, H.Wang, H. Li, N. Zhao., Eds. PEM Electrolysis for Hydrogen Production. Principles and Applications // Taylor & Francis Group, 2016. P. 147–155.
- 11. Schalenbach M., Carmo M., Fritz D. L. Mergen J., Stolten D. Pressurized PEM water electrolysis: efficiency and gas crossover // J. Hydrogen Energy. 2013. P. 14921–14933.
- 12. Цзяи Л. Исследование свойства и водородной стойкости титанового сплава BT1-0 с TiO_2 покрытием, полученным методом плазменно-ассистированного дугового напыления : бакалавр. раб.: 03.03.2002. С. 76. 2016.
- 13. Колачев Б. А. Водородная хрупкость металлов. М.: Металлургия, 1985. С. 216.
- 14. Колачев Б. А., Ливанов В. А., Буханова А. А. Механические свойства титана и его сплавов. М.: Металлургия, 1974. С. 544.

15. Pozio A., Aurora A., Della Seta L., Santucci A., Tosti S. Titanium Electrical Resistivity in Hydrogen and Deuterium // J. of Materials Engineering and Performance. 2022.

- 16. Larionov V. V., Xu S., Syrtanov M. S. Measurements of Hydrogenated Titanium by Electric Methods // AIP Conf. Proc., 2016.
- 17. Бельская Э. А. Экспериментальное исследование электросопротивления титана в области температур 77–1600 К // Теплофизика высоких температур. 2005. Т. 43, № 4. С. 548–555.
- 18. Ito M., Setoyama D., Matsunaga J., Muta H., Kurosaki K, Uno M., Yamanaka S. Electrical and Thermal Properties of Titanium Hydrides // Alloys and Compounds. 2006. P. 25–28.
- 19. Шупен С. Закономерности влияния водорода на структуру и электрофизические свойства титана ВТ1-0 : дисс. ... канд. техн. наук: 01.04.2007. С. 126.
- 20. Кареев Ю. А., Гендель Ю. Г., Глушков И. С., Новиков В. П. Удельное сопротивление дейтерида титана (${\rm TiD}_x$) при температурах до 1000 °C и x<1 // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. 2007. С. 230–234.
- 21. Wille J. W., Davis W. Hydrogen in Titanium Alloys. DOE Technical Report. 1981. P. 48.
- 22. Колачев, Б. А., Елагин В. И., Ливанов В. А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов : учебник для вузов. 4-е изд., перераб. и доп. М.: МИСиС, 2005. С. 432.
- 23. Кудияров В. Н., Лидер А. М., Пушилина Н. С., Тимченко Н. А. Особенности накопления и распределения водорода при насыщении титанового сплава ВТ1-0 электролитическим методом и из газовой среды // ЖТФ. 2014. Т. 84. № 9. С. 117–121.
- 24. Николаева А. Н., Харченко С. Ю., Кудияров В. Н. Накопление и распределение водорода в сплаве ВТ1-0 при электролитическом методе насыщения // Материалы XIX Международ. науч.-практич. конф. «Современные техника и технологии». Томск: изд-во ТПУ, 2013. С. 114–115.
- 25. Ливанов В. А., Буханова А. А., Колачев Б. А. Водород в титане. М.: Металлургия, 1962. С. 246.
- 26. Иванов Б. В., Анфимова Т. А. Исследование свойств интерметаллидов ZrCrFe и ZrCo для оценки возможности применения в системах топливного цикла термоядерной установки // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2022. Т. 45, № 2. С. 63–71.
- 27. Pushkarev A. S., Pushkareva I. V., Solovyev M. A., Prokop M., Bystron T., Rajagopalan S. K., Bouzek K., Grigoriev S. A. On the influence of porous transport layers parameters on the performances of polymer electrolyte membrane water electrolysis cells // Electrochimica Acta. 2021. Vol. 399.