

Təhlükəsiz gələcək üçün "yaşıl" hidrogen texnologiyası

V.A. Məcidzadə, k.ü.f.d.,
A.Ş. Əliyev, k.e.d. D.B. Tağıyev, k.e.d.
Kataliz və Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutu

e-mail: akifaliyev55@mail.ru

Açar sözlər: elektroliz, Günəş enerjisi, "yaşıl" hidrogen, elektro-katalizator.

DOI.10.37474/0365-8554/2023-8-34-40

"Зеленая" водородная технология для безопасного будущего

В.А. Меджидзadə, д.ф.х.н., А.Ш. Алиев, д.х.н., Д.Б. Тагиев, д.х.н.
Институт катализа и неорганической химии

Ключевые слова: электролиз, солнечная энергия, "зеленый" водород, электрокатализаторы.

Работа ориентирована на исследование и поиск решения проблем в технологии производства "зеленого" водорода с использованием солнечной энергии. Анализ литературы показал, что наиболее перспективным методом синтеза "зеленого" водорода является фотоэлектрохимическое расщепление воды, т.е. процесс электролиза с использованием солнечной энергии. Этот метод также значительно ускорит решение экологических проблем, поскольку является безуглеродной технологией. Представлены поиск, синтез и сравнительный анализ электроактивных катализаторов, отвечающих актуальным требованиям для процесса электролиза воды под действием солнечной энергии.

"Green" hydrogen technology for a safe future

V.A. Majidzade, PhD in Ch. Sc., A.Sh. Aliyev, Dr. in Ch. Sc., D.B. Tagiyev, Dr. in Ch. Sc.
Institute for Catalysis and Inorganic Chemistry

Keywords: electrolysis, solar energy, "green" hydrogen, electro-catalysts.

The presented work is focused on the study and search for solving problems in the technology production of "green" hydrogen using solar energy. The analysis of the publications showed that the most promising method for the synthesis of "green" hydrogen is the photoelectrochemical splitting of water, i.e. the electrolysis process using solar energy. This method will also significantly speed up the solution of environmental problems as it is a carbon-free technology. The paper presents the search, synthesis and comparative analysis of electroactive catalysts that meet the current requirements for the process of the water electrolysis under the action of solar energy.

Məlum olduğu kimi, hidrogen planetdə ən çox yayılmış kimyəvi elementdir və 75 % bütün maddələrin tərkibində mövcuddur. Bununla belə, hidrogenə təbiətdə sərbast halda rast gəlinmir; oksigenlə su, karbonla üzvi birləşmələr şəklində tapılır.

Kimya sənayesində və ya metallurgiyada artıq uzun müddətdir ki, hidrogendən xammal və yanacaq kimi istifadə edilir. Onu təmiz formada birbaşa təbiətdən almaq mümkün olmadığı üçün "istehsalına" böyük ehtiyac duyulur. Mütəxəssislərin fikrincə nefti, qazı və kömürü əvəz edə biləcək və onlarla rəqəbat apara biləcək ən perspektivli enerji mənbəyi hidrogendir.

1980-ci illərdə neft ehtiyatlarının tükənməsi ilə əlaqədar hidrogen energetikasına diqqət kəskin artmışdır. Hidrogen energetikasına diqqətin son illərdə yenidən sürətlə artması bir tərəfdən iqlimin qorunması üçün 12 dekabr 2015-ci ildə qəbul edilmiş Paris razılaşmasının tələblərini reallaşdırmaq və global temperatur artımını 2 %-dən aşağı salmaq, bunun üçün isə enerji sərfiyyatını azaltmaq və energetikanın "dekarbonlaşmasını", yəni karbonsuz enerji daşıyıcılarına, ilk növbədə hidrogenə keçidi təmin etmək, digər tərəfdən isə xarici ölkələrdən karbohidrogen asılılığını azaltmaq məqsədi daşıyır.

Hidrogenin təmizliyi onun hansı xammaldan alınmasından asılıdır. Kömürdən və təbii qazdan alınan hidrogen müvafiq olaraq "boz" və "mavi" hidrogen adlanır.

"Yaşıl" hidrogen dedikdə, bərpa olunan enerji mənbələrindən (BOEM) istifadə etməklə suyun elektrolizi prosesindən istehsal olunan hidrogen nəzərdə tutulur. Məhz bu hidrogen global enerji tələbatını ödəməyə, dekarbonizasiyaya nail olma-

ğa və 2050-ci ilə qədər iqlim dəyişikliyi öhdəliklərini yerinə yetirməyə kömək edəcəkdir [1, 2].

Azərbaycan Respublikasında iqtisadiyyatın davamlı inkişaf strategiyasında da "yaşıl enerji"nin, tullantısız texnologiyaların istifadəsi, təmiz ətraf mühit problemi 2 fevral 2021-ci ildə elan edilmiş milli prioritetlərin tərkib hissəsinə daxil edilmişdir.

Hidrogenə olan diqqət və ümidlər onunla əlaqədardır ki, onun vahid kütləyə düşən enerjisi (120.4 MC/kq) istənilən karbohidrogen yanacağından yüksəkdir (məsələn, benzin üçün bu göstərici 46 MC/kq-a bərabərdir).

Müasir dövrdə sənaye məqsədləri üçün hidrogenin istehsalı əsas biznesdir. 1975-ci ildən bəri hidrogenə tələbat 300 %-dən çox artıb ki, o da əsasən neft emalı, metallurgiya və kimya istehsalında özünü göstərir. Onun istehsalının inkişafı BOEM-in gələcək inkişafı üçün çox maraqlı mövzudur. Hidrogenin müxtəlif üsullarla istehsalı, akkumulyasiyası, nəqli, yanacaq elementi kimi istifadəsi mahiyyətcə başlıca olaraq kimyəvi, elektrokimyəvi və fotoelektrokimyəvi proseslərin üzərinə düşür [3].

Hidrogen metan kimi bərpa olunan mənbələrdən (karbohidrogen məhsullarından əldə edilən) və ya BOEM-dən (günəş, külək və s.) istifadə etməklə, biokütlə, buxarlı riforminq və ya suyun elektrolizi vasitəsilə istehsal edilə bilər [4].

Suyun elektrolizi bu sahədə ən perspektivli üsul olub – suyun hidrogen və oksigenə ayrıldığı elektrokimyəvi prosesdir. Bu gün dünyada təmiz hidrogenin 4 %-dən az hissəsi suyun elektrolizi ilə alınır və bu yolla əldə edilən hidrogen əsasən yüksək təmizlikdə hidrogenə ehtiyac duyulan sahələrdə istifadə olunur. Bütün bu üstünlüklərinə görə elektroliz üsulu ilə istehsal edilən hidrogenin təmiz enerji sistemlərində geniş istifadəsinə maraq get-gedə artır [5]. Hidrogenin kimyəvi yanacaq kimi istifadəsi bir çox məqsədlər üçün məsələn, karbonlu tullantıların aşağı səviyyəli enerjisinin çox uzaq məsafələrə çatdırılma bilməsi, həftəlik və ya aylıq elektrik enerjisi disbalansının kompensasiyası üçün yığılıb saxlanmağa imkan verir.

Suyun elektrolizi prosesinin üstünlüyü ondan ibarətdir ki, o BOEM ilə birlikdə təbii yanacaqlardan birbaşa asılı deyil. Digər tərəfdən, əldə edilən hidrogenin təmizliyi 100 %-ə yaxın olur və heç bir əlavə təmizlənmə tələb etmir. Bu elektrokimyəvi hücrələr iki elektrod – anod və katod bölgələrindən ibarətdir. Burada, müvafiq olaraq suyun oksidləşməsi və proton reduksiyası baş verir. Əmələ gələn qazların qarışmasının qarşısını almaq üçün

bu bölgələr selektiv keçirici membranla bir-birindən ayrılır. Hər iki elektrod enerji mənbəyinə qoşulur.

Suyun elektrolizi təxminən 200 il bundan əvvəl yaranan texnologiyadır, lakin bu texnologiya onilliklər sonra tətbiq edilməyə başlanmışdır. 1890-cı ildə fransız hərbiçiləri tərəfindən suyun elektrolizi yolu ilə dirijablarda istifadə etmək məqsədilə hidrogen istehsalı edən bir qurğu hazırlanmışdır. Təxminən 1900-cü ildə dünyada 400-dən çox sənaye elektrolizyori işləyirdi. 1930-cu illərdə müxtəlif növ qələvi elektrolizyorlar hazırlanmışdır. 1970-ci illərdə kiçik hidrogen və oksigen istehsalı müəssisələrində qələvi elektrolizyorlar bahalı materiallara və məhdud istifadə müddətinə görə polimer membran elektrodlu hücrələrlə əvəz olundu.

Buxarlı riforminq üsulu ilə hidrogenin daha aşağı qiymətə istehsal oluna bilməsi suyun elektroliz texnologiyasının inkişafına mənfi təsir göstərmişdir. İstehsal proseslərinin səmərəliliyinin aşağı olması səbəbindən, suyun elektrolizi ilə hidrogenin yalnız 4 %-i alınır. Hazırda iqtisadi cəhətdən rəqəbatqabiliyyətli olması üçün suyun elektrolizi üsulu ilə hidrogen istehsalının səmərəliyi çox aşağıdır. Suyun elektrolizinin ciddi problemləri qazın aşağı sürətlə ayrılması və yüksək enerji istehlakıdır. Hidrogen istehsalı prosesləri üçün suyun elektrolizində səmərəlik vacib parametrdir. Hidrogen buxar riforminq üsulu ilə daha aşağı qiymətə istehsal oluna bildiyi üçün suyun elektrolizi texnologiyası çox zəif inkişaf etmişdir.

Bildiyimiz kimi, dünyada təmiz enerjiyə böyük ehtiyac olduğu halda, hazırda kifayət qədər ətraf mühiti çirkəndirən enerji daşıyıcıları istehsal edilir. BOEM ilə birlikdə, suyun elektrolizi nəticəsində hidrogenin istehsalı ekoloji cəhətdən təmiz üsuldur və bu zaman karbon qazı tullantısı sifə bərabərdir. Suyun elektrolizinin köhnə texnologiyasına baxmayaraq, hidrogen istehsalı üçün ən sadə və ən uyğun üsullardandır. Lakin bu üsulun mənfi təsiri odur ki, elektroliz nisbətən yüksək enerji istehlakı, quraşdırma və texniki xidmət xərcləri, davamlıq və təhlükəsizlik tələb edir.

Suyun elektrolizi ilə təmiz hidrogenin alınması prosesini həyata keçirmək üçün üç əsas texnologiya hazırlanmışdır: qələvi, polimer membran və bərk oksid elektrolitlərinə əsaslanan texnologiyalar. Təmiz hidrogen istehsalı üçün suyun iritənləli elektrolizinin işləni hazırlanmasında əsas problem bir çox komponentlərin (nəcib metallara əsaslanan elektrod materialları, seçici keçirici membranlar, məsələn titan təbəqələr) qiymətinin bəhə olmasıdır. Bu komponentlərin yüksək qiyməti

məti onları sənaye miqyasında hidrogen istehsal etmək üçün geniş istifadə etməyə imkan verir. İqtisadiyyatı ekoloji cəhətdən təmiz və dayanıqlı hidrogen enerjisi ilə təmin etmək üçün hidrogeni aşağı qiymətlə istehsal etmək lazımdır [6, 7].

Elektroliz yolu ilə daha ucuz hidrogen əldə etmək üçün yeni elektrokatalitik aktivliyə malik olan elektrod materiallarının hazırlanması zəruridir. Suyun elektrolizi üçün ideal elektrokatalizator sənaye cərəyan sıxlıqlarında hidrogen ayrılması zamanı aşağı ifrat gərginliyə, zamanla dəyişməyən sabit potensial qiymətinə, kimyəvi və elektrokimyəvi cəhətdən yaxşı davamlığa, uzunömürlüyə malik olmalı, elektroliz zamanı zərərli məhsullar buraxmamalı, elektrod səthi ilə adgeziyası möhkəm olmalı, tərkibində elektrodların həssaslığını azaldan qarışıqlar olmamalı, istehsalı ekoloji baxımdan təhlükəsiz olmalı, asan və ucuz başa gəlməlidir [8–11]. Elektrokatalizatorların məhsuldarlığını onların real sahəsinə artırmaq, ya da elektrokatalitik xassələrini yaxşılaşdırmaq yolu ilə artırmaq olar.

Katalitik qarşılıqlı təsiri stimullaşdırmaq üçün tələb olunan böyük səth sahəsi, yüksək kimyəvi davamlıq, nanomaterialların parametrlərinə müstəqil nəzarət – elektroda aid olan bütün bu xüsusiyyətlər nanostrukturun hər bir komponentindən asılıdır. Elektrod materiallarının işini yaxşılaşdırmağın iki yolu var:

– daha yüksək xüsusi aktivliyə malik elektrod materiallarından istifadə etmək; yəni mübadilə cərəyan sıxlığının qiyməti daha yüksək olan elektrodlar,

– real səth sahəsi böyük olan elektrodlardan istifadə etmək.

Praktikada hər iki üsuldən istifadə olunur. Müxtəlif elektrod materiallarını – hamar metallar, ərintilər, intermetallik birləşmələr və kompozitlər, Raney tipli (Raney Ni, Zn və s.) materiallar, oksid, sulfid, karbid, borid, fosfid, amorf və nanokristallik materialları və s. nəzərdən keçirməklə, belə nəticəyə gəlmək olar ki, daha aktiv elektrod materialları nəcis metallardır, ondan sonra aşqarlanmış Raney tip ərintilər, $\text{IrO}_2/\text{Ru}_2\text{O}$ ərintiləri, sulfid, borid və Ni-Mo əsaslı ərintilər yer tutur. Təəssüf ki, nəcis metallar çox bahalı olub, asanlıqla zəhərlənir və zaman keçdikcə onların aktivliyi azalır. Bir çox materialların hidrogenin ayrılma reaksiyasında istifadə üçün təkmilləşdirilə və optimallaşdırıla bilməsinə baxmayaraq, bu materiallar üzərində sözügedən reaksiyanın mexanizmi, kinetika və elektrodun morfologiyası ilə (səthin qeyri-hamarlığı) xüsusi elektrokatalitik xassələri arasındakı

əlaqə təfərrüatlı öyrənilməlidir.

Nəcis metallardan hazırlanan elektrodların qiymətini aşağı salmaq üçün onları digər metallarla aşqarlayırlar. Onların əsasında ərintiləri sintez etməklə və ya daha ucuz elementlər əsasında yeni elektrod materialları hazırlamaqla elektrodların qiyməti azaldıla bilər. Bəzi tədqiqatçılar elektrodun tərkibində qiymətli metalların miqdarını azaltmaqla hidrogenin ayrılma reaksiyası üçün katalizatorların qiymətini əhəmiyyətli dərəcədə azaldıblar. Belə ki, müəlliflər substrat kimi sintez edilmiş birfazlı inçə dispers karbid ərintilərdən istifadə edərək, hidrogenin ayrılma reaksiyası üçün katalizatorların dəyərini əhəmiyyətli dərəcədə aşağı salmışlar [12]. Müəyyən edilmişdir ki, WC, W_2C , Mo_2C katod üçün əla materiallardır və onların səthinə Pt, Pd və Au monotəbəqələri çəkdürülmüşdür. Bu elektrodlar həcmli Pt elektrodları ilə müqayisədə hidrogenin ayrılma reaksiyasının xronopotensiometriki ölçmələri zamanı sabit aktivlik nümayiş etdirir.

Son onilliklərdə hidrogenin ayrılma reaksiyası Cu, Au, Mo, Pd, Rh, Fe, Ni, RuO_2 və Ti kimi elementlər üzərində tədqiq edilmişdir. Test edilmiş elektrodlar təmiz metal və ya aşqarlanmış şəkildə olmuşdur. Nəticələr göstərir ki, aşqarlarla örtülmüş polad katodlar təkmilləşdirilmiş elektrokatalitik aktivlik nümayiş etdirməklə yanaşı, hidrogenin ayrılma ifrat gərginliyini də həddindən artıq azalda bilər. Örtüklərin elektroliz prosesində ifrat gərginliyini azaltmaq üçün katodun real səthinin artırılması əsas parametrdir.

Hidrogenin və oksigenin ayrılma reaksiyaları üçün katalizatorların sintezi bir neçə üsulla həyata keçirilə bilər. Yəni örtüklər aşağıdakı dörd üsuldən biri ilə sintez edilir [13]:

- plazma və ya termik səpələnmə;
- termik parçalanma;
- elektroçökmə və qalvanoöörtük;
- yerində aktivləşdirmə.

Bu üsullar içərisində elektroçökdürülmə bir və ya çoxmərhələli çökdürülmə ilə həyata keçirilə bilər. Çoxmərhələli çökmə qatılıq qradienti olan və ya olmayan bir neçə ardıcıl qatın çökməsidir. Belə çökmə, çöküntünün substrata adgeziyasını yaxşılaşdırır və elektrokatalizatorların aktivliyini artırır. Elektroçökdürülmə digər üsullarla müqayisədə bir sıra maraqlı üstünlüklərə malikdir, məsələn: icrasının asanlığı; qeyri-kristallik fazanın asan alınması; ərintinin tərkibinin və prosesin asan idarə olunması; az zəhmət sərf etməklə çox qatlı örtüklərin alınması [14]. Elektrokimyəvi çökmə üsulu ən sadə və asan üsullardan olub, yük-

sək temperatur, mürəkkəb avadanlıq tələb etmir, müxtəlif ölçülü və konfigurasiyalı məmulatları nazik örtüklərlə örtməyə imkan verir. Elektroliz parametrlərini dəyişdirməklə alınan ərintilərin tərkibi və qatılığını asanlıqla idarə etmək olur ki, bunlara elektrolit tərkibi və elektroliz şərtləri daxildir.

Polad, nikel, mis, qrafit, dəmir, titan və Pd-Ti ərintisi elektroçökmə prosesində elektrod kimi ən geniş istifadə edilən materiallardır. Buna baxmayaraq, yalnız bir metal və ya müxtəlif elementlərin ərintilərlə əsaslanan yeni katodların hazırlanmasına dair hazırda da çoxlu sayda tədqiqatlar aparılmışdır.

Hidrogenin ayrılma reaksiyasında ən çox araşdırılan materiallardan biri də nikel elektrodlardır. Öz katalitik xüsusiyyətlərinə görə Ni elektrodları polad qədər yaxşı olmasa da, isti qatı qələvi məhlullarında korroziyaya qarşı çox davamlıdır. Ona görə də, nikel və onun ərintiləri hidrogenin ayrılma reaksiyasında katod materialı kimi tədqiq edilir. O, qələvi mühitdə Fe və ya Co kimi digər başqa keçid metallarından daha davamlıdır. Lakin bu metalın katod kimi istifadə edilməsi zamanı əsas problem onun katalitik aktivliyinin və aralıq elektroliz prosesinə qarşı davamlığının aşağı olmasıdır. Ona görə də katalitik aktivliyini artırmaq üçün nikeldən həmişə ərintilər kimi istifadə edilmişdir. Nikelin müxtəlif metallar və ya metal oksidləri ilə aşqarlanması (MoO_3 , MoO_5 , W, CeO_2 , Fe, Cu, Ti, Ti_2O_3 , Ru, Mo, Cr, Pd, IrO_2 , RuO_4) elektrodları üzərində çoxsaylı tədqiqatlar aparılmışdır. Nikel əsasında ikili və ya üçlü elektrod materialları bir çox tədqiqat qrupu tərəfindən öyrənilən ən məşhur ərintilər sırasındadır. Ni-Mo binar ərintisi yüksək korroziyaya davamlıq, hidrogenin aşağı ayrılma ifrat gərginliyi, uzunmüddətli stabillik, yüksək dərəcədə bərklik və aşınma müqaviməti göstərməmişdir [15, 16].

Tədqiqatçılar qələvi elektrolitindən hidrogenin ayrılma reaksiyası üçün katod kimi Ni-əsasında bir neçə ikili və üçlü ərintiləri araşdırmışlar. Bunun üçün onlar elektroçökmə üsulu ilə nikeli molibden, sink, kobalt, volfram, dəmir və xrom kimi keçid metalları ilə aşqarlamışlar. Bu tədqiqatlar göstərmişdir ki, polad üzərində hidrogenin ayrılma reaksiyasında elektrodlar kimi bu ərintilərin elektrokatalitik aktivliyi aşağıdakı ardıcılıqla: $\text{Ni-Mo} > \text{Ni-Zn} > \text{Ni-Co} > \text{Ni-W} > \text{Ni-Fe} > \text{Ni-Cr} > \text{Ni}$. Müəyyən edilmişdir ki, yumşaq polad üzərində elektroçökmə yolu ilə əldə edilən ikili Ni-Mo katodları hidrogenin ayrılma ifrat gərginliyini 0.3V azaldır. Tədqiqat işində eyni şəraitdə hidrogenin

ayrılma reaksiyası üçün tətbiq edilən bir neçə üçlü örtüyün katalitik fəaliyyətinin müqayisəli təhlili verilmişdir [17]. Alınan elektrodların nikellə örtülmüş polad üzərində elektrokatalitik aktivliyinin sırası aşağıdakı kimidir: $\text{Ni-Mo-Fe} > \text{Ni-Mo-Cu} > \text{Ni-Mo-Zn} > \text{Ni-Mo-Co} \sim \text{Ni-Mo-W} > \text{Ni-Mo-Cr}$. Bundan başqa, üçlü və ikili Ni ərintiləri yumşaq polad ilə müqayisədə hidrogenin ayrılma ifrat gərginliyinin azalması müşahidə edilmişdir.

Dəmir qrupu metalları və ya yalnız dəmirlə daha təkmilləşdirilmiş Mo əsaslı elektrokatalizatorların hazırlanması tədqiqatların maraqlı sahələrindən biridir. Fe-Mo ərintiləri üzərində hidrogenin yüksək sürətlə ayrılmasının əsas səbəbi onların real sahələrinin böyük olması ilə əlaqədar ola bilər. Elektroliz üsulu ilə Fe-Mo ərintilərin alınması üçün aparılan təcrübələr göstərməmişdir ki, xlorat istehsalı üçün kommersiya elektrodu kimi istifadə edilən yumşaq poladla müqayisədə hidrogenin ayrılma reaksiyasının ifrat gərginliyi 0.15–0.3 V azalır. 1M NaCl-un neytral məhlulundan optimal şəraitdə çökdürülmüş Fe-Mo və Ni-Fe-Mo ərintilərinin korroziyaya davamlılığı xətti poliarizasiya əyrilərinin çəkilməsilə öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, ərintilərin çoxfazlı mikroquruluşu hidrogenin adsorbsiyasına şərait yaradır ki, bu da onun ayrılma reaksiyasının sürətinin artmasına səbəb olur. Fe-Mo-R ərintiləri (burada R, Gd, Dy, Er və qeyri-metallar) qələvi məhlullardan hidrogenin ayrılması reaksiyasında katod kimi istifadə olunan digər elektrokatalizator növləridir.

Ədəbiyyatda Co-Mo ərintilərinin bərkliyi, yuxarı ərimə temperaturu, qiymətli maqnit xassələri, korroziyaya qarşı davamlıq və onlar üzərində hidrogenin daha asan ayrılması kimi bir neçə maraqlı xüsusiyyətləri haqqında məlumatlar var. Titan və ya polad substratlar üzərində impulsu çökmə üsulu ilə alınan Co-Mo ərintiləri hidrogenin ayrılma reaksiyası üçün yüksək katalitik aktivliyə malik olmuş və substratın seçilməsi təbəqənin aktivliyinə heç bir təsir göstərməmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, Co-Mo ərintisində molibdenin miqdarının artması və termik emalin aparılması çöküntülərin bərkliyini artırır [18]. Tədqiqatın nəticəsində cərəyan sıxlığı, elektrolitin pH-ı, molibdenin qatılıq və temperatur kimi müxtəlif amillərin Co-Mo ərintisində molibdenin miqdarına və katod cərəyanının effektivliyinə təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, Co-Mo ərintisində Mo-nin miqdarının artması elektrodun elektrokatalitik aktivliyini artırır.

Amorf ərintilərin xüsusi quruluşu onları hidrogenin ayrılma reaksiyasında elektrokatalizator

kimi daha cəlbədicidir. Məlumdur ki, materialların elektron xassələri onların kristal quruluşundan asılıdır və amorflaşma elektrodun elektron strukturunda və səth xüsusiyyətlərində bəzi dəyişikliklərə səbəb olur. Yüksək korroziyaya qarşı davamlıq, yüksək keçiricilik, maqnit, mexaniki və elektrokimyəvi xassələr amorf ərintilərin elektrodlar kimi istifadəsini cəlbədicidir. Lakin bununla yanaşı, amorf materialların səth sahəsinin kiçik olması, bahalı olması, səthdə qeyri-aktiv oksidlərin olması, yüksək temperaturda və ya dəyişdirilmiş optimal şəraitdə kristallaşmaya meyli olması onların istifadəsində bəzi problemlər yaradır. Müxtəlif formalı və ölçülü nümunələr üzərində amorf örtüklərin alınması üçün elektrokimyəvi çökdürülməni daha uyğun üsul kimi nəzərdən keçirmək olar. Amorf örtükləri adətən dəmir qrupu elementlərinin (Fe, Ni və ya Co) metallarla (Mo və W) və ya P, B, Ge, Si kimi metalloidlərlə birgə çökməsi nəticəsində almaq olar ki, bunlar da ərintinin kristallaşmasının qarşısını alan qəfəs defektlərinin əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır. Ərintilərdə amorf strukturları əmələ gətirən ən perspektivli elementlər molibden və fosfordur.

Mükəmməl xassələrinə görə molibden hidrogenin ayrılma reaksiyası üçün böyük maraq doğurur. Son 30 ildə bu metal yüksək korroziyaya davamlığına və hidrogenin aşağı ayrılma ifrat gərginliyinin olmasına görə tədqiqatçıların böyük marağına səbəb olmuşdur. Hidrogenin bu xüsusiyyətlərdə malik olması suyun parçalanması reaksiyasında çox mühüm amildir. Paslanmayan poladın molibden və xromla aşqarlanması elektrod səthində passiv örtüyün əmələ gəlməsi hesabına onun xassələrini yaxşılaşdırır ki, bu da onun aqressiv mühitlərdə korroziyaya qarşı yüksək davamlığına səbəb olur. Bir çox tədqiqatlarla sübut olunmuşdur ki, elektrokatalizatorların tərkibində Mo-nin miqdarının artması onun xüsusi müqavimətini artırır. Mo-nin yüksək müqavimətinin olması elektrod səthinin soyuq turşularda və suda az həll olan Mo_2O_3 təbəqəsi ilə örtülməsi səbəbindəndir. Bu qoruyucu örtüyün stabilliyinin azalması onunla əlaqədardır ki, məhlulda HMoO_4^- və MoO_4^{2-} kimi həll olunan maddələr əmələ gəlir və bununla da məhlulun pH-ı artır.

Fosforla aşqarlama, ərintiləri aşqarlamaq üçün ən çox öyrənilmiş metalloidlərdən biridir ki, kristal qəfəsin quruluşunun, dövriliyin pozulmasına və amorf materialların əmələ gəlməsinə gətirib çıxarır. H_3PO_3 birbaşa elektrolitik vannaya daxil edilə bildiyi halda, təmiz fosfor ayrılıqda elektrolizlə örtülə bilməz. Hətta az miqdarda fosfor (təxminən 1 %), mikroquruluşa müsbət təsir göstərir, qalığı gərginliyi azaldır və örtüyün substratla adheziyasını yaxşılaşdırır. Fosfor həm də dəmir qrupu elementləri ilə birgə çökmə üçün maraq doğurur. Çünki o, elektroçökmüş təbəqənin səthində fosfor anionlarının əmələ gətirdiyi qoruyucu örtük sayəsində çökdürlərin korroziyaya davamlığını artırır.

Metalloidlərin çökməsi prosesinə temperatur, pH, müxtəlif əlavələr və cərəyan sıxlığı təsir göstərir. Məsələn, sabit cərəyan sıxlığında və nisbətən aşağı pH-da elektrolitdə fosforun miqdarını (H_3PO_3) artırdıqca, çökdürülmüş Ni-P ərintisinin tərkibində fosforun miqdarı artır. Əksinə, fosforun sabit qatılığında cərəyan sıxlığının artması çökdürlərdə fosforun miqdarını azaldır. Ehtimal olunur ki bu, hidrogenin ayrılması hesabına elektrod ətrafı sahədə məhlulun pH-nın artması ilə əlaqədardır. Müəyyən edilməmişdir ki, amorf Fe-P ərintisinin elektroçökdürülməsi zamanı elektrolitdə pH və cərəyan sıxlığının artması çökdürülmüş ərintidə fosforun miqdarının azalmasına səbəb olmuşdur.

Yuxarıdakıları ümumiləşdirərək belə bir nəticəyə gəlmək olar ki, elektroliz prosesi üçün olan katalizatorlar aqressiv turş mühitdə və orta temperaturalarda (təxminən 80 °C) oksigen iştirakında (standart hidrogen elektroduna nisbətən > 1.6 V), yüksək elektrokimyəvi potensiallara davamlı olmalıdır. Gələcəkdə suyun elektrolizi üçün yüksək gücə malik elektrokimyəvi hücrələrdə istifadə olunan elektrodların tərkibində qiymətli metalların miqdarının azaldılması arzuolunan haldır. Katalizatorun ümumi miqdarının azaltmaq üçün böyük xüsusi səthə malik elektrik keçirici daşıyıcılara çəkilmiş nanoölçülü katalizatorlardan istifadə etmək lazımdır.

Araşdırmalardan, görünür ki, hidrogeni əldə etməyin daha asan və əlverişli üsulu suyun elektrolizidir.

Hazırda "yaşıl" hidrogenin istehsalı üçün mövcud və perspektivli olan texnologiyalar elektrolitik və fotolitik proseslər hesab edilir.

Elektrolitik proseslərə suyun elektrolizi, dönmə yanacaq elementləri aiddir. Ekoloji və hidrogenin təmizliyi baxımından bu proses ən cəlbədicidir. Lakin bu üsulla alınan hidrogen təbii qazdan alınan hidrogendən 4-5 dəfə daha bahadır. Bu, bərpa olunan enerjinin və elektroliz qurğularının yüksək qiyməti ilə əlaqədardır. Burada ümidverici məqam Günəş və külək elektrostansiyalarının verdiyi enerjinin qiymətinin 2040-cı ilə qədər 40–50 % ucuzlaşması perspektividir. Bu da, ilk növbədə yeni fotoelektrik, elektrotexniki və konstruktion materialların yaradılması ilə bağlı olacaqdır.

Digər maraqlı məqam ondadır ki, hesablamalara görə elektrolizlə alınan hidrogendən ən səmərəli yanacaq elementlərində belə istifadə zamanı istehsal olunan enerji elektrolizə sərf olunan enerjiden təxminən 2 dəfə az olur. Ona görə bu halda, daha əhəmiyyətli məsələ, istehsal olunan enerjinin akkumulyasiyası, yəni alınan hidrogenin toplanıb saxlanmasıdır.

Hazırda hidrogenin elektroliz yolu ilə istehsal texnologiyalarının ən geniş yayılan üsulu qələvi elektrolitlərdən alınmasıdır. Perspektivlik baxımından cəlbədicili olan proton-ion membranlı kompakt elektrolizatorlar bilavasitə hidrogen yanacağı dolduran stansiyalarda istifadə edilə bilər. Burada çatışmazlıq prosesin qələvi elektrolizdən 5–6 dəfə daha bahalı olmasıdır. Bunun səbəbi isə onların işində bahalı palladium, iridium əsaslı elektrod – katalizatorlardan və membran materiallarından istifadə edilməsidir. Yüksək temperaturlu bərk oksid elektrolizi də bahalı proses olduğundan kommersiya baxımından tətbiqi məhduddur. Bu prosesin üstün cəhəti isə faydalı iş əmsalının yüksək olması və revers rejimdə işləyə bilməsidir.

Hidrogenin fotolitik alınma üsullarına fotoelektrokataliz və fotobioloji proseslər aiddir. Fotokataliz prosesinin reallaşdırılması üçün Günəş enerjisini elektrik enerjisinə çevirən və onun hesabına suyu hidrogenə və oksigenə parçalayan elektrod-katalizatorların yaradılması vacib şərtir. Belə materiallara tələbatın yüksək olması, bir neçə prosesi özündə birləşdirə bilmək zərurəti, prosesin perspektivli olması ilə bərabər bir sıra praktiki problemlərin də həllini ön plana çıxarır.

Hidrogen energetikasının perspektiv planlarının reallaşmasına, yəni hidrogenin istehsalını, saxlanmasını və nəqlini əhatə edən böyük miqyaslı hidrogen infrastrukturunun yaradılmasına 11 trln. dollara qədər investisiya tələb olunur. Hesablamalara görə, təmiz hidrogenə dünyada tələbat 2050-ci ildə ~280 mln. t, 2070-ci ildə isə ~520

mln. t olacaq ki, onun da 30 %-i yerüstü nəqliyyat vasitələrində istifadə ediləcək. Hesab edilir ki, hidrogenin istehsalının 60 %-i suyun elektrolizi, 40 %-i isə karbonlu yanacaqlar (ayrılan CO_2 tutulmaqla) hesabına baş verəcək.

Nəticə

Bələliklə, XXI əsrdə alternativ və BOEM-dən Günəş panellərindən, külək generatorlarından, geotermal enerjiden, biokütlədən istifadə "yaşıl iqtisadiyyatın" formalaşmasında mühüm rol oynayacaq. Texnoloji sahələrin keyfiyyətli məhsul istehsalı üçün yeni metodlara keçməsi və ekoloji təmiz nəqliyyatın inkişafı hidrogenə olan tələbatı kəskin artıracaq. Hidrogen istehsalında suyun elektroliz prosesinin payı əsrin ortalarında 6 %-ə qədər artacaq, qazın və neftin qənaət olunan hissəsi isə sənayedə xammal kimi istifadə olunacaq. Ekoloji təmiz hidrogendən istifadə edən yanacaq elementlərinin avtonəqliyyatda və enerji təminatı sistemlərində tətbiqi geniş vüsət alacaqdır.

Bunları nəzərə alaraq, aşağıdakı istiqamətlərdə elmi tədqiqatların aparılması xüsusi aktualıq kəsb edir.

1. Suyun elektrolizi üçün yüksək katalitik aktivliyə malik, korroziyaya davamlı, elektrod materiallarının sintezi.
2. Katod elektrodu kimi nikel əsasında müxtəlif ərintilərin nazik təbəqələrinin elektrokimyəvi üsulla alınması.
3. Anod materialı olaraq metal-metal oksid sistemlərinin nazik təbəqələrinin müxtəlif üsullarla (elektrokimyəvi, zol-gel, maqnetron səpilmə, ion-implantasiyası) paslanmayan polad üzərində alınması.
4. Hidrogenin müxtəlif bərk daşıyıcılar (binar hidridlər intermetallik birləşmələr, borhidridlər) üzərində akkumulyasiyasının tədqiqi.
5. Günəş enerjisindən istifadə etməklə hibrid elektroliz qurğusunun yaradılması.

Ədəbiyyat siyahısı

1. *Veziroglu T.N., Sahin S.* 21st century's energy: Hydrogen energy system, Energy Conversion and Management 2008, 49(7), pp. 1820-1831.
2. *Tagiyev D.B.* Hidrogen energetikası, reallıqlar, problemlər və inkişaf perspektivləri. <https://science.gov.az/az/news/open/18904>
3. *Fateev V.N., Alexeeva O.K., Korobtsev S.V., Seregina E.A., Fateeva T.V., Grigoriev A.S., Aliyev A.Sh.* Problems of accumulation and storage of hydrogen. Chemical Problems, 2018, No. 4 (16), pp. 453-483.
4. *Hernandez L.S.* New electrodes for low temperature water electrolysis (PEMWE) based on doped tin dioxide aerogels (SnO₂, Sb or Ta) as catalyst support. Chemical and Process Engineering. Université Paris sciences et lettres, 2021. English. NNT: 2021UPSLM006.
5. *Aliyev A.Sh., Guseynova R.G., Gurbanova U.M., Babanly D.M., Fateev V.N., Pushkareva I.V., Tagiyev D.B.* Electrocatalysts for water electrolysis. Chemical Problems, 2018, 16 (3), pp. 283-306.
6. *Pushkarev A.S., Pushkareva I.V., Du Preez S.P., Ivanova N.A., Grigoriev S.A., Slavcheva E.P., Bessarabov D.G.,*

Fateev V.N., Aliyev A.Sh. Iridium catalyst supported on conductive titanium oxides for polymer electrolyte membrane electrolysis. *Chemical Problems*, 2019, 17 (1), pp. 9-15.

7. Spasov D.D., Mencharapov R.M., Ivanova N.A., Fateeva V.N. Ir spectra study: advantages of methanol vapor feeding for NAFION® membrane structure. *Chemical Problems*, 2022, 20 (4), pp. 297-304.

8. Safizadeh F., Ghali E., Houlachi G. Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions – A Review // *Int. J. of Hydrogen Energy*, 2015, vol. 40, iss. 1, pp. 256-274.

9. Jaccoud M., Leroux F., Millet J.C. New chlor-alkali activated cathodes. *Mater. Chem. Phys.* 1989, 22(1), pp. 105-119.

10. Wu L., He Y.H., Lei T., Nan B., Xu N.P., Zou J., et al. Characterization of porous Ni₂Al electrode for hydrogen evolution in strong alkaline solution // *Mater. Chem. Phys.* 2013, 141(1) pp. 553-561

11. Bodner M., Hofer A., Hacker V. H₂ generation from alkaline electrolyzer // *J. Energy And Environment*, vol. 4, iss. 4, 2015, pp. 365-381.

12. de Souza R.F., Padilha J.C., Gonçalves R.S., de Souza M.O., Rault-Berthelot J. Electrochemical hydrogen production from water electrolysis using ionic liquid as electrolytes: Towards the best device // *J. of Power Sources*, 2007, vol. 164, iss. 2, pp. 792-798.

13. Tilak B.V., Tari K., Hoover C.L. Metal anodes and hydrogen cathodes: their activity towards O₂ evolution and ClO₂ reduction reactions. *J. Electrochem. Soc.* 1988, 135(6), pp. 1386-1392.

14. Daly P.B., Barry F.J. Electrochemical nickel-phosphorous alloy formation. *Int. Mater. Rev.* 2003, 48(5), pp. 326-338

15. Jovic B.M., Lacnjevac U.C., Jovic V.D., Gaji c-Krstaji L.M., Krstajic N.V. On the kinetics of the hydrogen evolution reaction on Ni-MoO₃ composite catalysts in alkaline solutions. *J. Serbian Chem. Soc.* 2012, 77(2), pp. 211-224.

16. Gurbanova U.M., Babanly D.M., Huseynova R.G., Tagiyev D.B. Study of electrochemical deposition of Ni-Mo thin films from alkaline electrolytes. *Electrochemical Science and Engineering*, 2021, 11(1) pp. 39-49.

17. Arul Raj I. 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, 28(16), 4375e82.

18. Cesulius H., Tsyntsaru N., Budreika A., Skridaila N. Electrodeposition of CoMo and CoMoP alloys from the weakly acidic solutions. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2010, 46(5), pp. 406-415.

References

1. Veziroglu T.N., Sahin S. 21st century's energy: Hydrogen energy system, *Energy Conversion and Management* 2008, 49(7), pp. 1820-1831.
2. Tagiyev D.B. Hydrogen energetikasy: realliglar, problemler ve inkishaf perspektivleri. <https://science.gov.az/az/news/open/18904>
3. Fateev V.N., Alexeeva O.K., Korobtsev S.V., Seregina E.A., Fateeva T.V., Grigoriev A.S., Aliyev A.Sh. Problems of accumulation and storage of hydrogen. *Chemical Problems*, 2018, No. 4 (16), pp. 453-483.
4. Hernandez L.S. New electrodes for low temperature water electrolysis (PEMWE) based on doped tin dioxide aerogels (SnO, Sb or Ta) as catalyst support. *Chemical and Process Engineering*. Université Paris sciences et lettres, 2021. English. NNT: 2021UPSLM006.
5. Aliyev A.Sh., Guseynova R.G., Gurbanova U.M., Babanly D.M., Fateev V.N., Pushkareva I.V., Tagiyev D.B. Electrocatalysts for water electrolysis. *Chemical Problems*, 2018, 16 (3), pp. 283-306.
6. Pushkarev A.S., Pushkareva I.V., Du Preez S.P., Ivanova N.A., Grigoriev S.A., Slavcheva E.P., Bessarabov D.G., Fateev V.N., Aliyev A.Sh. Iridium catalyst supported on conductive titanium oxides for polymer electrolyte membrane electrolysis. *Chemical Problems*, 2019, 17 (1), pp. 9-15.
7. Spasov D.D., Mencharapov R.M., Ivanova N.A., Fateeva V.N. Ir spectra study: advantages of methanol vapor feeding for NAFION® membrane structure. *Chemical Problems*, 2022, 20 (4), pp. 297-304.
8. Safizadeh F., Ghali E., Houlachi G. Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions – A Review // *Int. J. of Hydrogen Energy*, 2015, vol. 40, iss. 1, pp. 256-274.
9. Jaccoud M., Leroux F., Millet J.C. New chlor-alkali activated cathodes. *Mater. Chem. Phys.* 1989, 22(1), pp.105-119.
10. Wu L., He Y.H., Lei T., Nan B., Xu N.P., Zou J., et al. Characterization of porous Ni₂Al electrode for hydrogen evolution in strong alkaline solution // *Mater. Chem. Phys.* 2013, 141(1) pp. 553-561.
11. Bodner M., Hofer A., Hacker V. H₂ generation from alkaline electrolyzer // *J. Energy and Environment*, vol. 4, iss. 4, 2015, pp. 365-381.
12. de Souza R.F., Padilha J.C., Gonçalves R.S., de Souza M.O., Rault-Berthelot J. Electrochemical hydrogen production from water electrolysis using ionic liquid as electrolytes: Towards the best device // *J. of Power Sources*, 2007, vol. 164, iss. 2, pp. 792-798.
13. Tilak B.V., Tari K., Hoover C.L. Metal anodes and hydrogen cathodes: their activity towards O₂ evolution and ClO₂ reduction reactions. *J. Electrochem. Soc.* 1988, 135(6), pp. 1386-1392.
14. Daly P.B., Barry F.J. Electrochemical nickel-phosphorous alloy formation. *Int. Mater. Rev.* 2003, 48(5), pp. 326-338.
15. Jovic B.M., Lacnjevac U.C., Jovic V.D., Gaji c-Krstaji L.M., Krstajic N.V. On the kinetics of the hydrogen evolution reaction on Ni-MoO₃ composite catalysts in alkaline solutions. *J. Serbian Chem. Soc.* 2012, 77(2), pp. 211-224.
16. Gurbanova U.M., Babanly D.M., Huseynova R.G., Tagiyev D.B. Study of electrochemical deposition of Ni-Mo thin films from alkaline electrolytes. *Electrochemical Science and Engineering*, 2021, 11(1) pp. 39-49.
17. Arul Raj I. 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, 28(16), 4375e82.
18. Cesulius H., Tsyntsaru N., Budreika A., Skridaila N. Electrodeposition of CoMo and CoMoP alloys from the weakly acidic solutions. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2010, 46(5), pp. 406-415.