«Пермский государственный национальный исследовательский университет»

Дылдин Никита Андреевич

КИНЕТИКА КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ДИСИЛИЦИДЕ ХРОМА В ЩЕЛОЧНОМ И КИСЛОМ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Научный руководитель:
к.х.н. Пантелеева Виктория Вячеславовна

Цель работы: установление кинетики и механизма реакции выделения водорода на дисилициде хрома ($CrSi_2$) в щелочном и сернокислом электролитах, определение электрохимической активности $CrSi_2$ в реакции выделения водорода, установление влияния структуры материала на кинетические закономерности р.в.в.

Задачи работы:

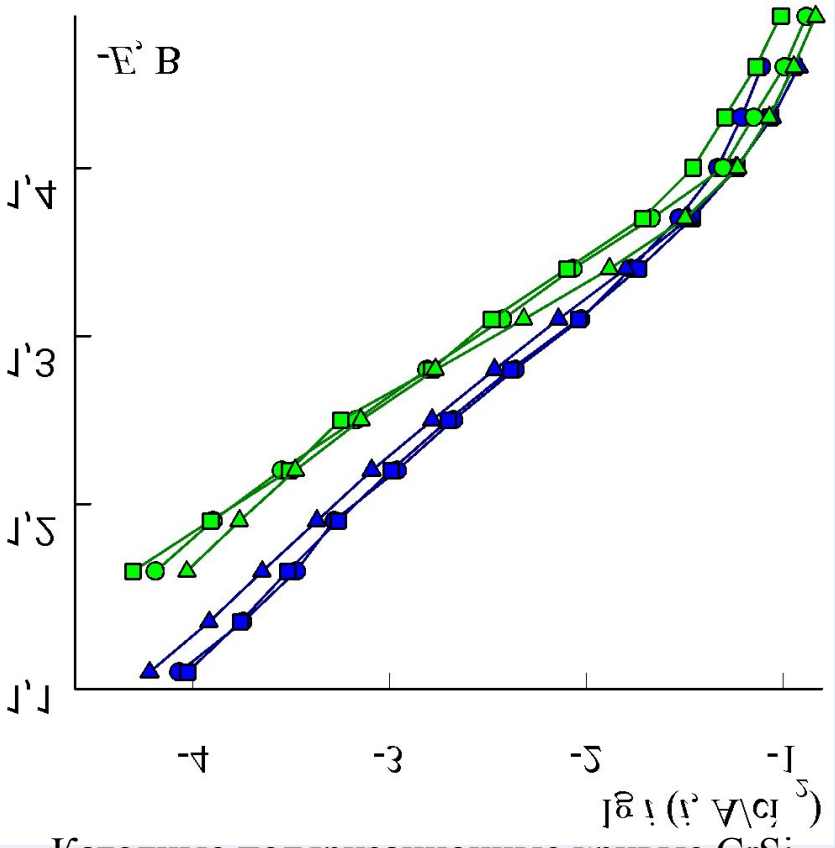
1) Исследовать катодное поведение моно- и поликристаллического дисилицида хрома в растворах гидроксида натрия и серной кислоты различной концентрации методами поляризационных и импедансных измерений.

2) Установить кинетику и механизм р.в.в. на $CrSi_2$. Определить влияние структуры материала на кинетические закономерности р.в.в.

Катодное выделение водорода на $CrSi_2$ в щелочном растворе

м-$CrSi_2$	п-$CrSi_2$	С, моль/л
		0,5 NaOH
		1,0 NaOH
		2,0 NaOH

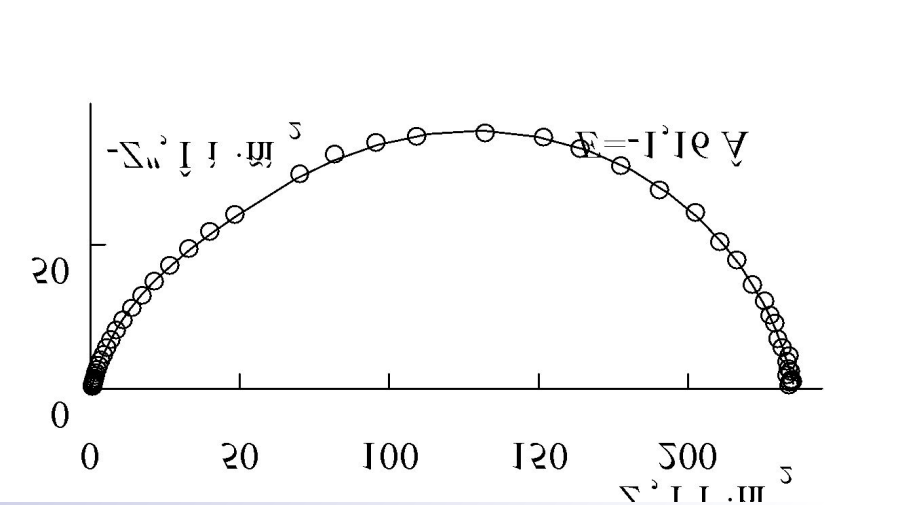
$-E$, В	$-\left(\frac{\partial \eta}{\partial lgi}\right)_{pH}$, В	$-\eta$, В при i = 1 А/см^2	$\left(\frac{\partial \eta}{\partial pH}\right)_i$, В	$\left(\frac{\partial E}{\partial pH}\right)_i$, В	$\left(\frac{\partial lgi}{\partial pH}\right)_\eta$	$\left(\frac{\partial lgi}{\partial pH}\right)_E$
(1,10-1,25)	0,109-0,117	0,72-0,75	0,036	-0,023	0,34	-0,13
	0,083-0,102	0,71-0,74	0,067	-0,016	0,54	-0,14
(1,27-1,37)	0,091-0,098	0,67-0,71	0,047	-0,012	0,49	-0,08
	0,080-0,086	0,66-0,72	0,077	-0,027	0,66	-0,08

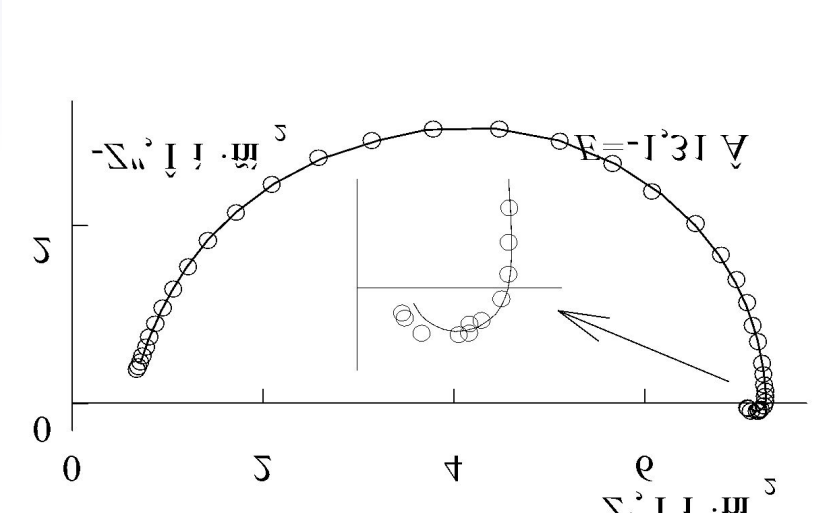


Зависимость дифференциальной емкости от потенциала при частоте 10 кГц

Катодные поляризационные кривые $CrSi_2$

Спектры импеданса $CrSi_2$ в 1,0 М NaOH

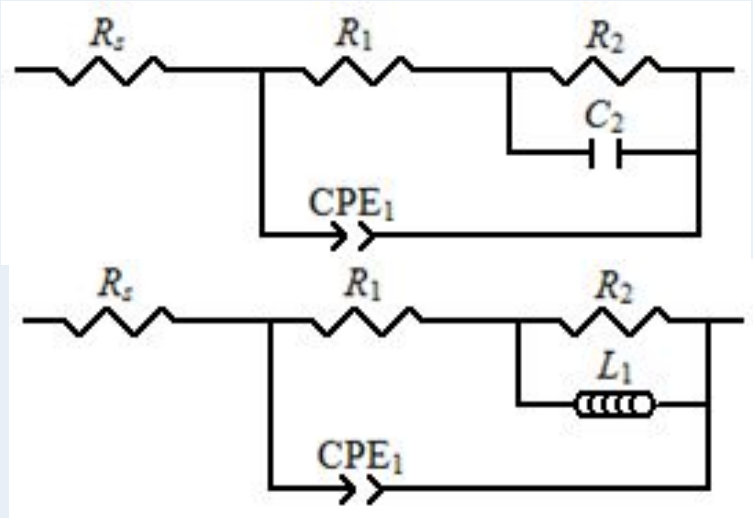




точки – экспериментальные данные, линия – расчет по схеме

$\chi^2 = (0{,}3 - 1{,}2)\cdot 10^{-4}$

$\chi^2 = (0{,}9 - 3{,}4)\cdot 10^{-4}$



Эквивалентные электрические схемы

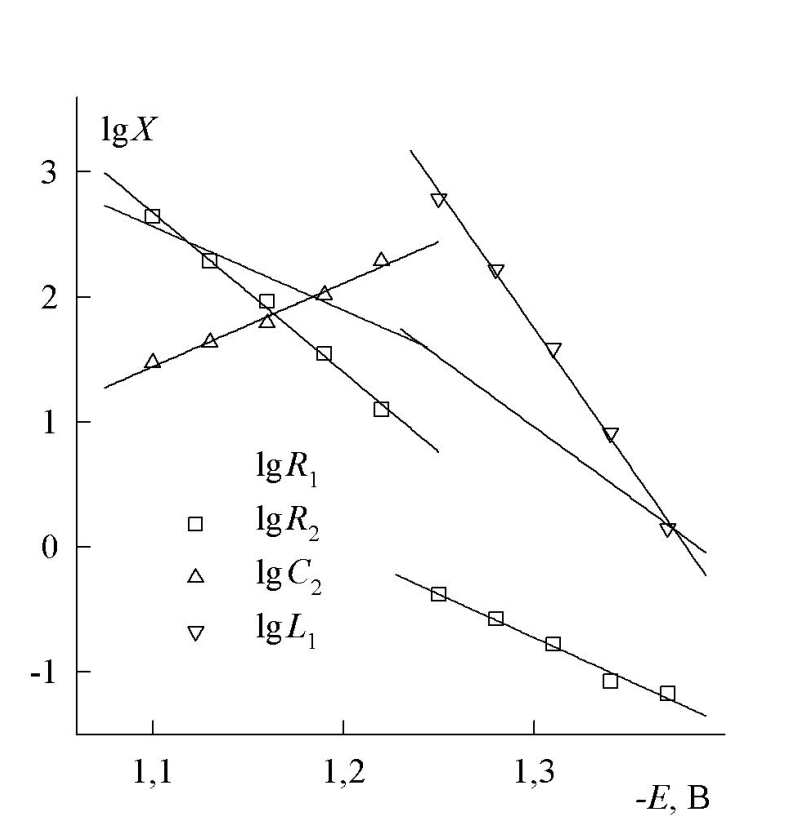
R_s – сопротивление раствора,

R_1 – сопротивление переноса заряда,

R_2-C_2/ R_2-L_1 – цепочки описывают адсорбцию атомарного водорода,

CPE_1 – элемент постоянной фазы, описывающий процесс заряжения двойного электрического слоя на неоднородной поверхности твердого электрода

Величины наклонов $d\lg X/dE$ в растворах NaOH



Зависимости $\lg R_1$ (R_1, Ом · см^2), $\lg R_2$ (R_2, Ом · см^2), $\lg C_2$ (C_2, мкФ/см^2), $\lg L_1$ (L_1, мГн · см^2) для м-$CrSi_2$-электрода в 1,0 М NaOH от потенциала

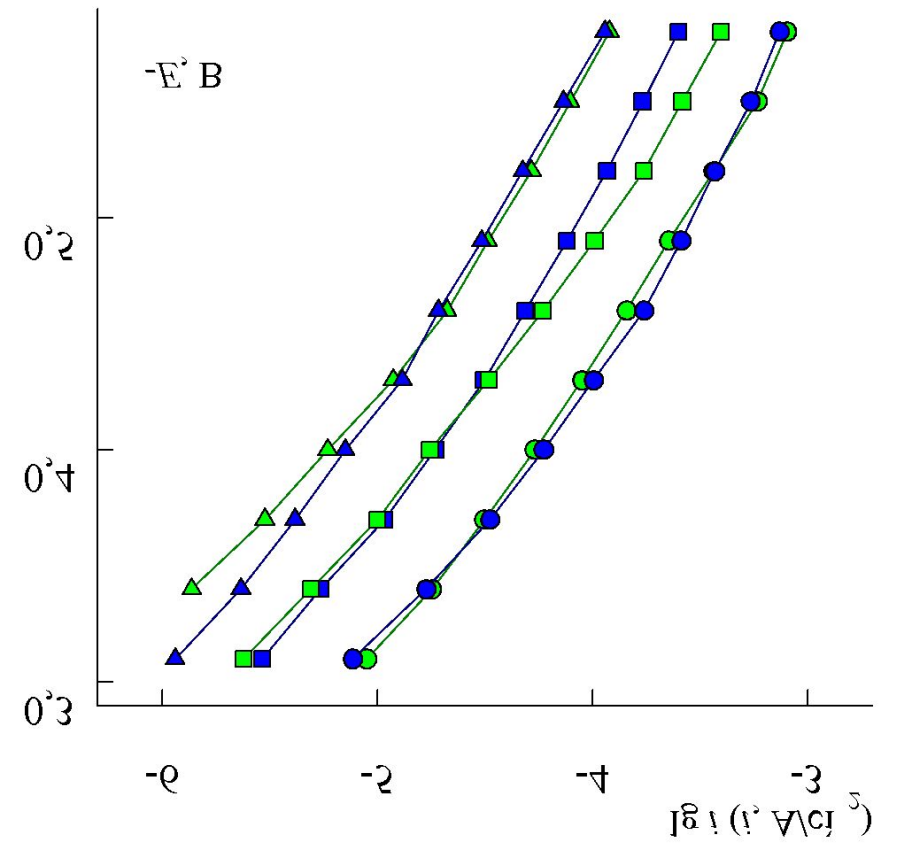
–E, В	C_{NaOH}, М	$d\lg R_1/dE$, В$^{-1}$	$d\lg R_2/dE$, В$^{-1}$	$d\lg C_2/dE$, В$^{-1}$
(1,10-1,25)	0,5	6,7	12,8	-7,3
		7,2	12,0	-5,7
	1,0	7,4	13,1	-6,7
		8,5	13,5	-6,0
	2,0	8,1	12,8	-5,4
		5,7	13,3	-4,0
–E, В	C_{NaOH}, М	$d\lg R_1/dE$, В$^{-1}$	$d\lg R_2/dE$, В$^{-1}$	$d\lg L_1/dE$, В$^{-1}$
(1,27-1,37)	0,5	11,2	7,0	22,0
		9,6	7,0	29,0
	1,0	11,6	5,9	18,8
		10,4	5,6	16,9
	2,0	10,4	9,7	20,2
		10,8	6,1	15,1

м-$CrSi_2$
п-$CrSi_2$

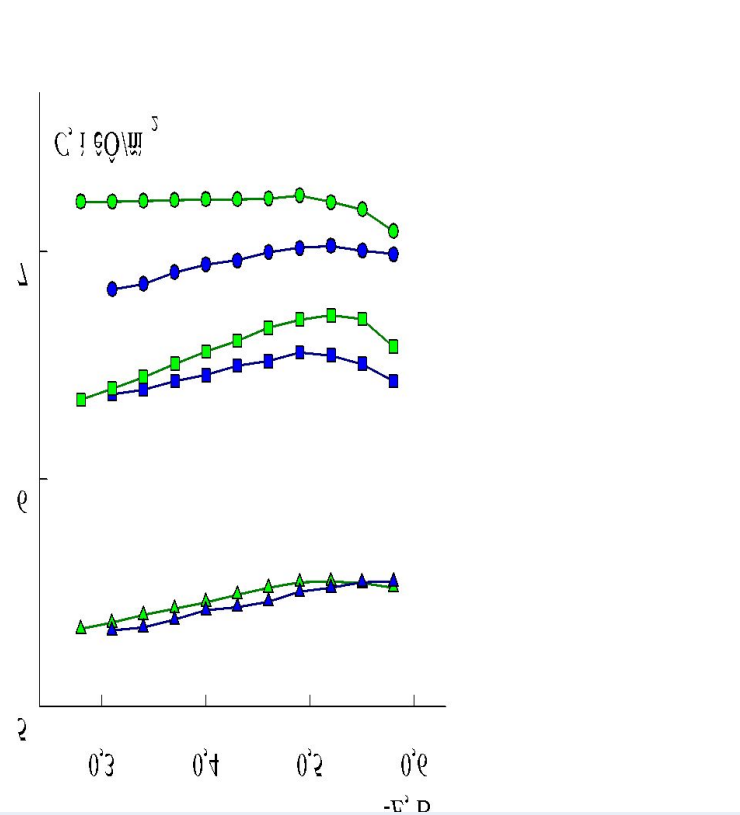
Катодное выделение водорода на $CrSi_2$ в сернокислом растворе

м-$CrSi_2$	п-$CrSi_2$	С, моль/л
		0,5 H_2SO_4
		0,15 H_2SO_4+0,35 Na_2SO_4
		0,05 H_2SO_4+0,45 Na_2SO_4

$-\left(\frac{\partial\eta}{\partial lgi}\right)_{pH}$, В	$-\eta$, В при i = 1 А/см^2	$-\left(\frac{\partial\eta}{\partial pH}\right)_i$, В	$-\left(\frac{\partial E}{\partial pH}\right)_i$, В	$-\left(\frac{\partial lgi}{\partial pH}\right)_\eta$	$-\left(\frac{\partial lgi}{\partial pH}\right)_E$
0,126-0,136	0,88-0,97	0,064	0,123	0,92	0,46
0,113-0,119	0,86-0,89	0,053	0,112	0,98	0,48

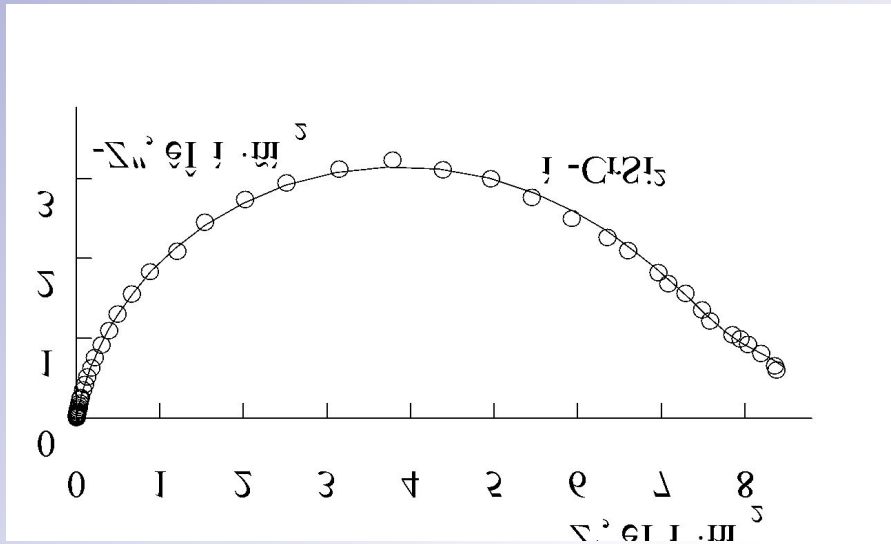


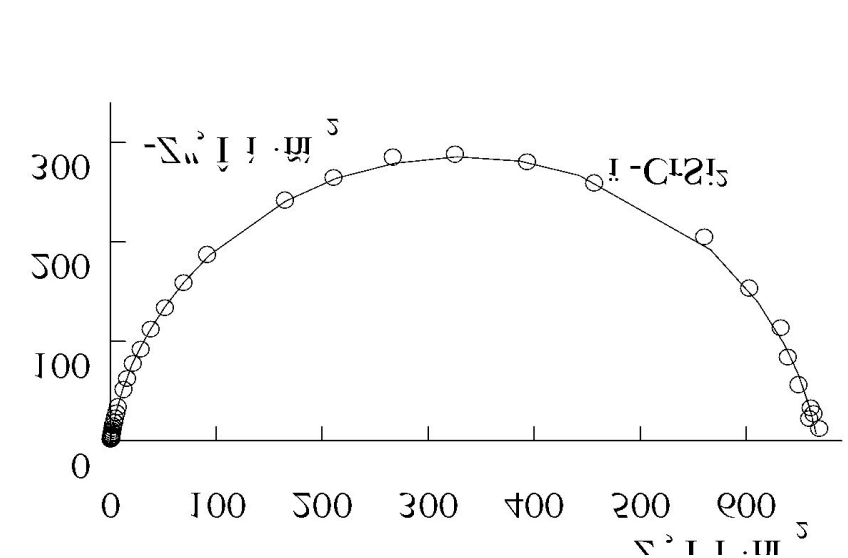
Катодные поляризационные кривые $CrSi_2$



Зависимость дифференциальной емкости от потенциала при частоте 10 кГц

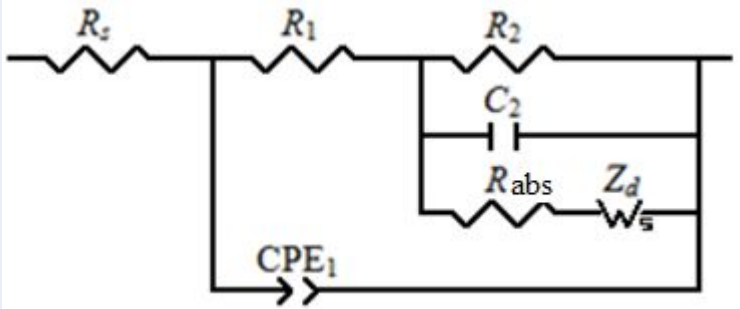
Спектры импеданса $CrSi_2$ в 0,5 М H_2SO_4



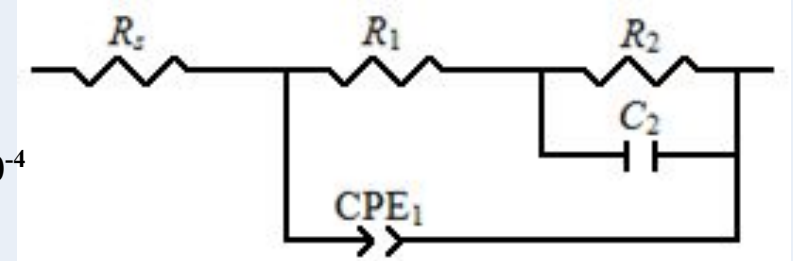


точки – экспериментальные данные, линия – расчет по схеме

$\chi^2 = (0{,}4 – 1{,}9)\cdot 10^{-4}$



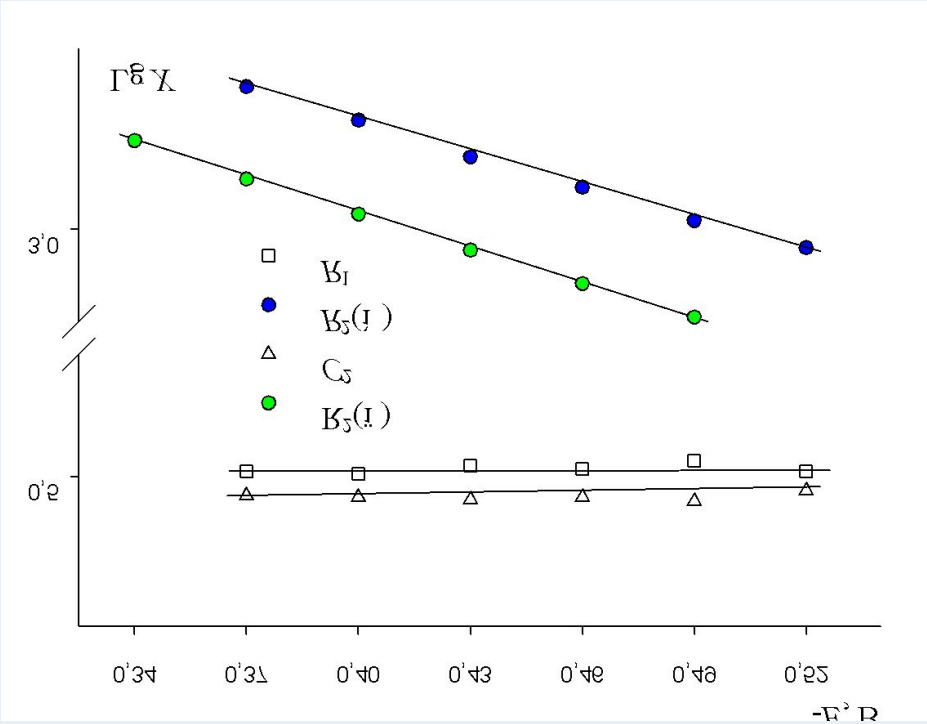
$\chi^2 = (0{,}5 – 2{,}0)\cdot 10^{-4}$



Эквивалентные электрические схемы

R_s – сопротивление раствора,
R_1 – сопротивление переноса заряда,
R_2-C_2– цепочки описывают адсорбцию атомарного водорода,
R_{abs} – сопротивление перехода водорода из адсорбированного состояния (H_{ads}) в абсорбированное
Z_d – импеданс диффузии водорода в твердой фазе
CPE_1 – элемент постоянной фазы, описывающий процесс заряжения двойного электрического слоя на неоднородной поверхности твердого электрода

Величины наклонов $d\lg X/dE$ в растворах H_2SO_4



Зависимости $\lg R_1$ (R_1, Ом · см^2), $\lg R_2$ (R_2, Ом · см^2), $\lg C_2$ (C_2, мкФ/см^2) в 0,5 М H_2SO_4 от потенциала

Раствор	$d\lg R_{abs}/dE$, В$^{-1}$	$d\lg R_d/dE$, В$^{-1}$	$d\lg \tau_d/dE$, В$^{-1}$
0,5 М H_2SO_4	5,7	4,8	3,3
0,15 М H_2SO_4 + 0,35 М H_2SO_4	5,7	1,5	4,9
0,05 М H_2SO_4 + 0,45 М H_2SO_4	5,8	4,7	3,1

0,5 М H_2SO_4	$d\lg R_2/dE$, В$^{-1}$
м-$CrSi_2$	5,8
п-$CrSi_2$	7,1

Список публикаций

- 1. Полковников И.С., Дылдин Н.А., Пантелеева В.В., Шеин А.Б. Коррозионно-электрохимическое поведение дисилицида хрома в сернокислом электролите // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XXVI Рос. молодеж. науч. конф., Екатеринбург, 27-29 апр. 2016 г. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2016. С.389-390.
- 2. Дылдин Н.А., Пантелеева В.В., Шеин А.Б. Кинетика катодного выделения водорода на дисилициде хрома в сернокислом электролите // Современные аспекты химии: материалы V молодежной школы-конференции ПГНИУ, Пермь, 2018, с. 230-231.
- 3. Дылдин Н.А., Пантелеева В.В., Шеин А.Б. Катодное выделение водорода на дисилициде хрома в щелочном и кислом электролитах // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XXVIII Рос. молодеж. науч. конф., Екатеринбург, 25-27 апр. 2018 г. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2018. С. 298.

Выводы

- 1. Установлено, что в области невысоких катодных поляризаций реакция выделения водорода на $CrSi_2$-электроде в щелочном электролите протекает по маршруту разряд-электрохимическая десорбция с замедленной стадией десорбцией; в области высоких катодных поляризаций – по маршруту разряд-электрохимическая десорбция с замедленной стадией разряда; обе стадии необратимы, коэффициенты переноса стадий равны, одновременно протекает реакция абсорбции водорода в кинетическом режиме (во всем исследованном диапазоне потенциалов); для адсорбированного атомарного водорода выполняется изотерма адсорбции Ленгмюра.
- 2. Найдено, что реакция выделения водорода на $CrSi_2$-электроде в сернокислом электролите протекает по маршруту разряд – электрохимическая десорбция с замедленной стадией десорбцией, обе стадии необратимы, коэффициенты переноса равны, одновременно с реакцией выделения водорода протекает реакция абсорбции водорода для м-$CrSi_2$ со смешанным диффузионно-кинетическим контролем, для п-$CrSi_2$ – с кинетическим контролем; для $H_{адс}$ выполняется изотерма адсорбции Ленгмюра. Отмечается влияние тонкой оксидной пленки на кинетику выделения водорода на $CrSi_2$ при невысоких катодных поляризациях.
- 3. Обнаружено, что механизм реакции выделения водорода на моно- и поликристаллическом $CrSi_2$-электродах одинаков; изменение кинетических параметров р.в.в. на п-$CrSi_2$ по сравнению с м-$CrSi_2$ обусловлено структурой материала – на поликристаллическом электроде процесс абсорбции протекает более интенсивно.
- 4. Сделан вывод, что $CrSi_2$ в щелочном и сернокислом электролитах представляет перспективный электродный материал, проявляющий активность в реакции электролитического выделения водорода.

Спасибо за внимание!