

«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 ( $\text{CrSi}_2$ ) в щелочном и сернокислом электролитах, определение электрохимической активности  $\text{CrSi}_2$  в реакции выделения водорода, установление влияния структуры материала на кинетические закономерности р.в.в.

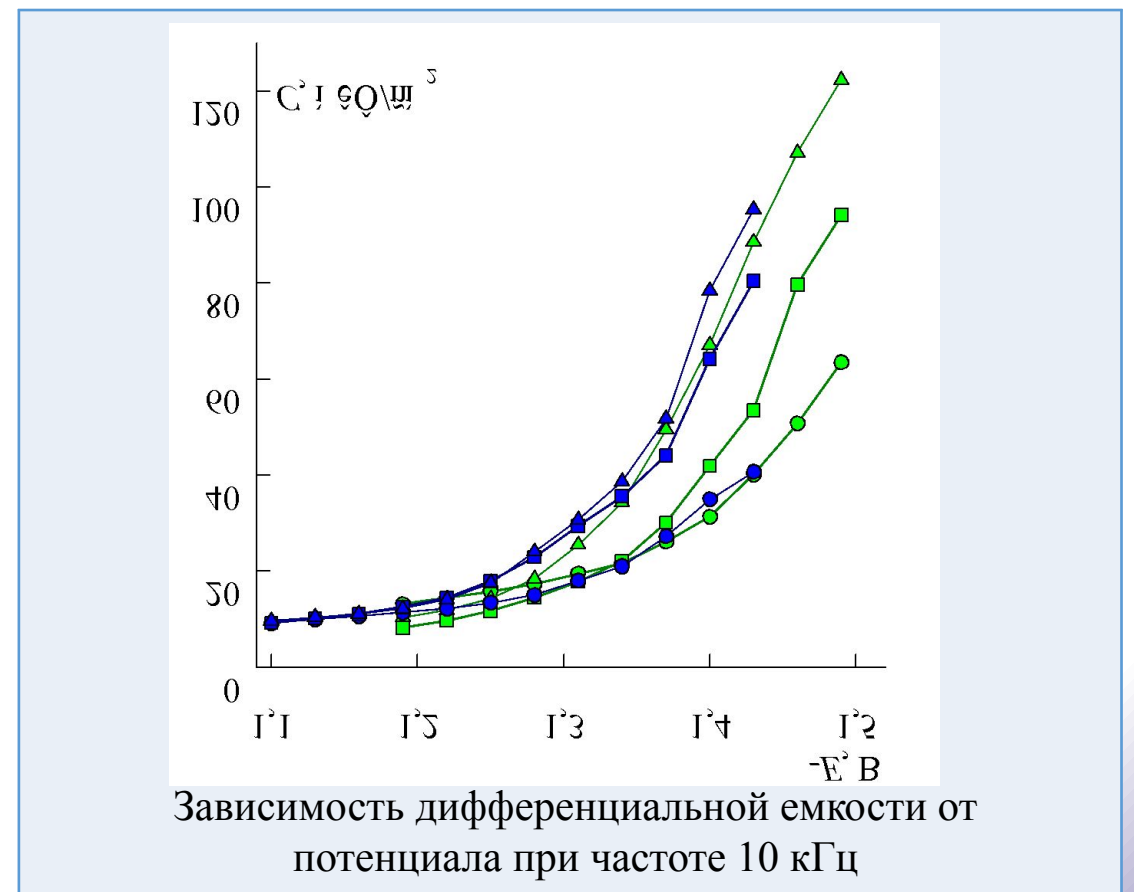
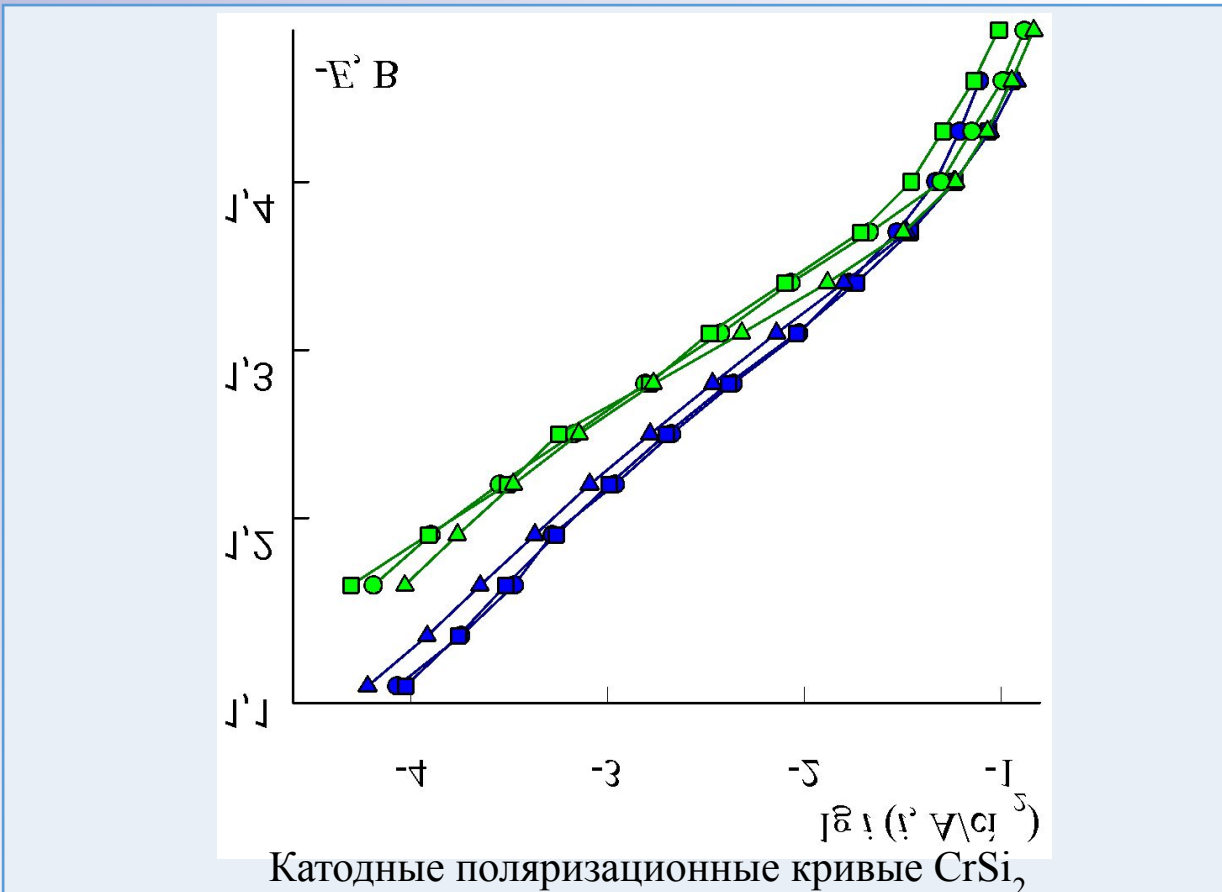
**Задачи работы:**

- 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  $\text{CrSi}_2$ . Определить влияние структуры материала на кинетические закономерности р.в.в.

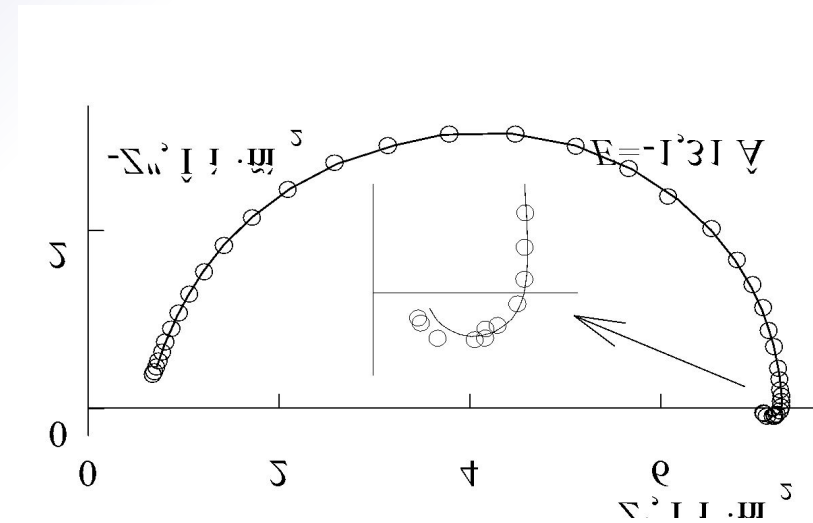
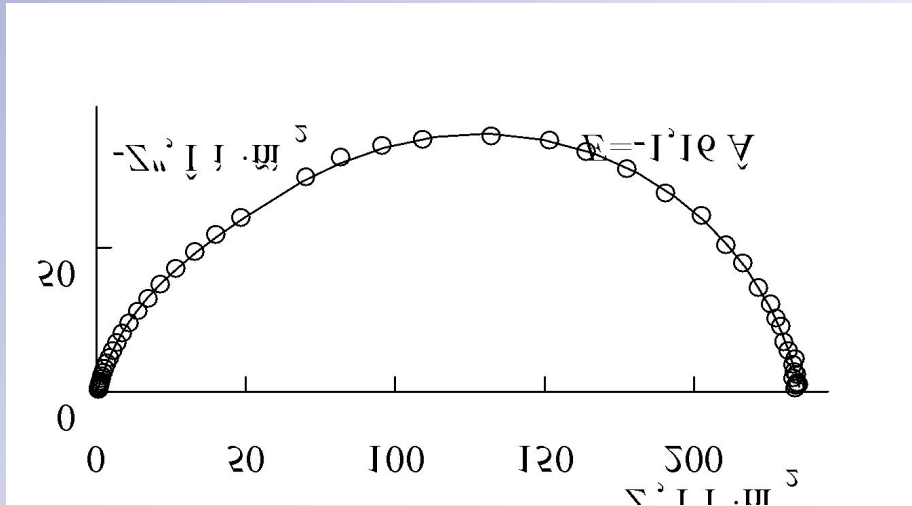
# Катодное выделение водорода на $\text{CrSi}_2$ в щелочном растворе

m-CrSi <sub>2</sub>	n-CrSi <sub>2</sub>	C, моль/л
		0,5 NaOH
		1,0 NaOH
		2,0 NaOH

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

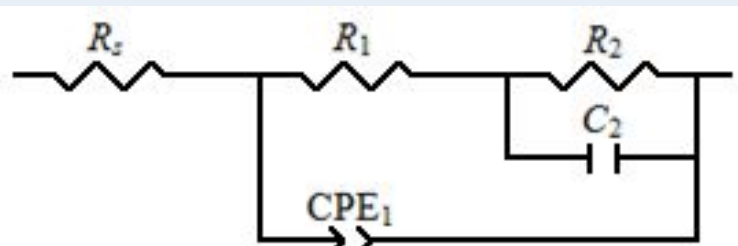


# Спектры импеданса $\text{CrSi}_2$ в 1,0 М NaOH

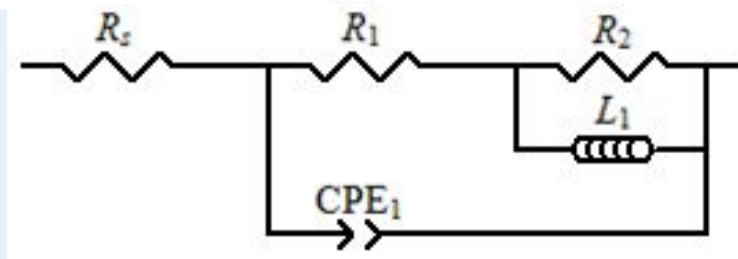


точки – экспериментальные данные, линия – расчет по схеме

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

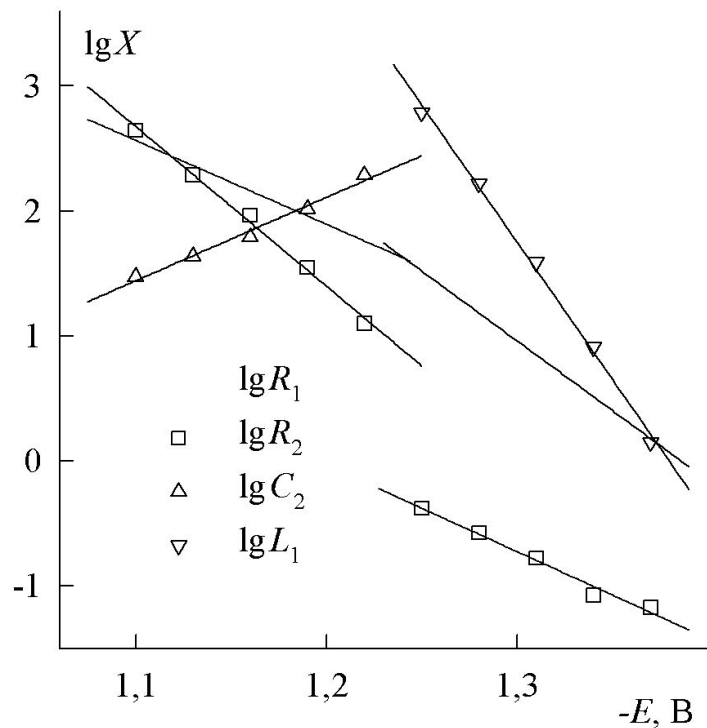


$\chi^2 = (0,9 - 3,4) \cdot 10^{-4}$



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,  
 $\text{CPE}_1$  – элемент постоянной фазы, описывающий процесс заряжения двойного электрического слоя на неоднородной поверхности твердого электрода









Зависимости  $\lg R_1$  ( $R_1$ , Ом·см<sup>2</sup>),  $\lg R_2$  ( $R_2$ , Ом·см<sup>2</sup>),  $\lg C_2$  ( $C_2$ , мкФ/см<sup>2</sup>),  $\lg L_1$  ( $L_1$ , мГн·см<sup>2</sup>) для м-CrSi<sub>2</sub>-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

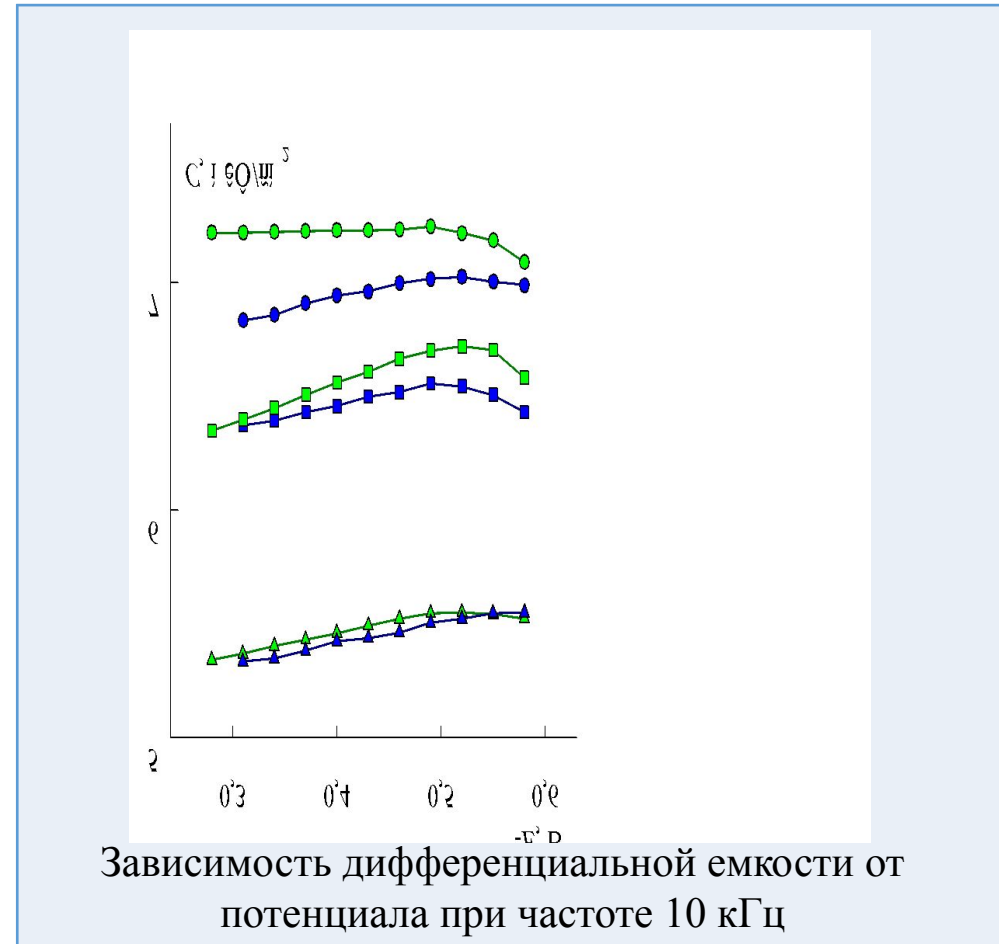
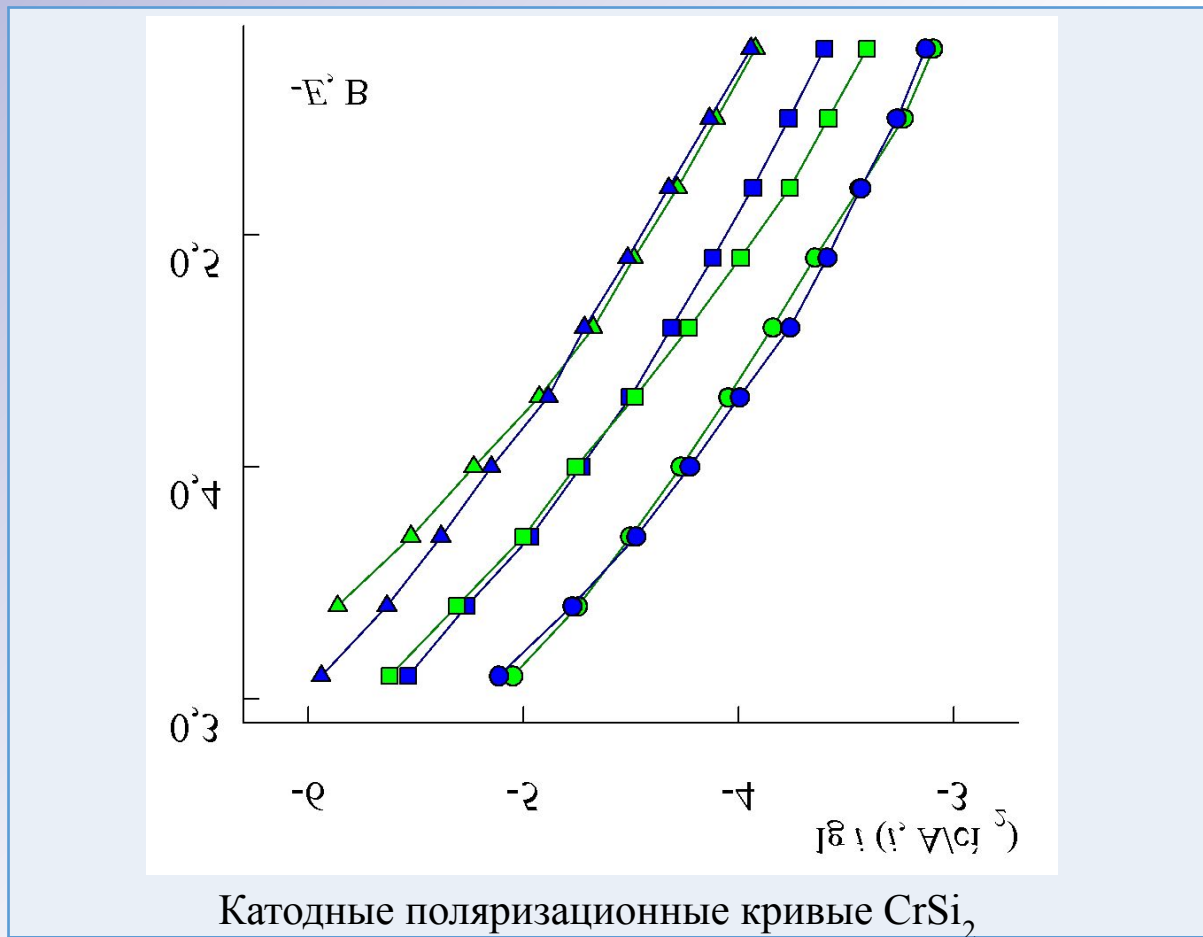
м-CrSi<sub>2</sub>

п-CrSi<sub>2</sub>

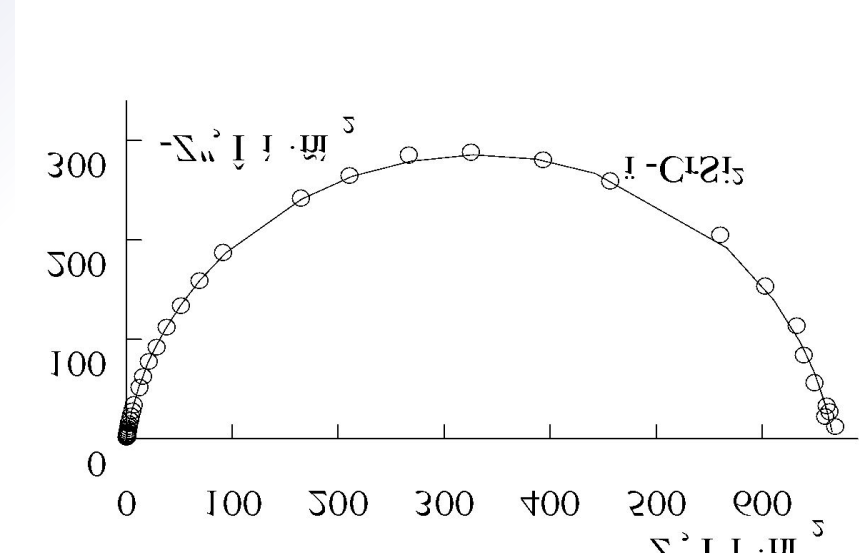
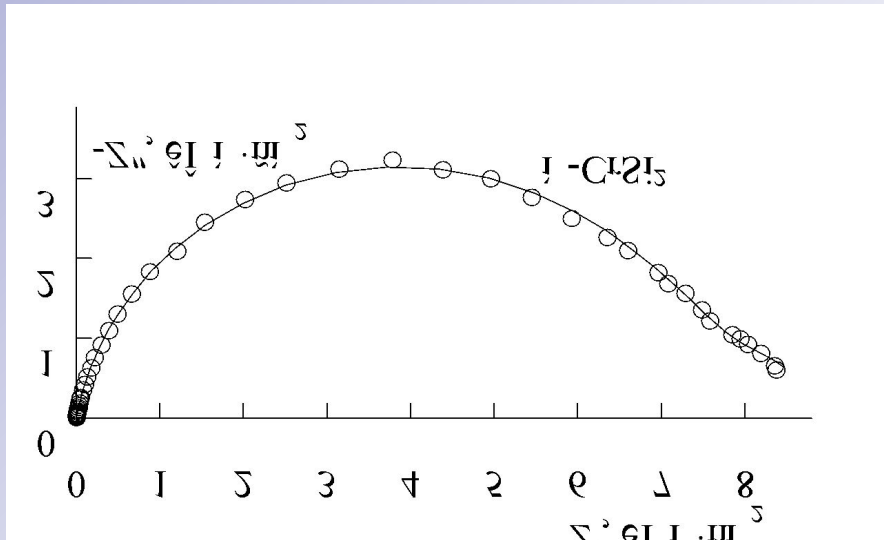
# Катодное выделение водорода на $\text{CrSi}_2$ в сернокислом растворе

m-CrSi <sub>2</sub>	n-CrSi <sub>2</sub>	C, моль/л
		0,5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		0,15 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0,35 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		0,05 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0,45 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

$-\left(\frac{\partial \eta}{\partial \lg i}\right)_{pH}, \text{В}$	$-\eta, \text{В}$ при $i = 1 \text{ A/cm}^2$	$-\left(\frac{\partial \eta}{\partial pH}\right)_i, \text{В}$	$-\left(\frac{\partial E}{\partial pH}\right)_i, \text{В}$	$-\left(\frac{\partial \lg i}{\partial pH}\right)_\eta$	$-\left(\frac{\partial \lg i}{\partial pH}\right)_E$
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

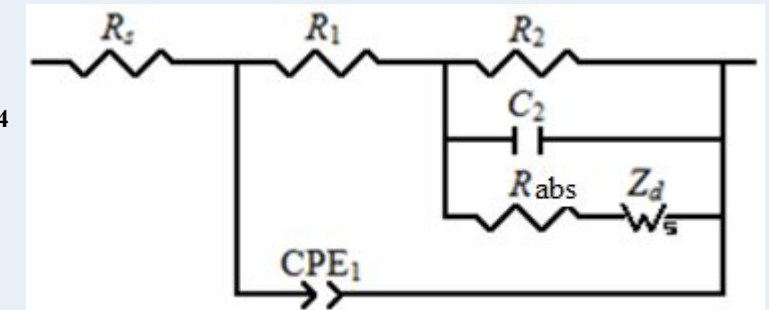


# Спектры импеданса $\text{CrSi}_2$ в $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

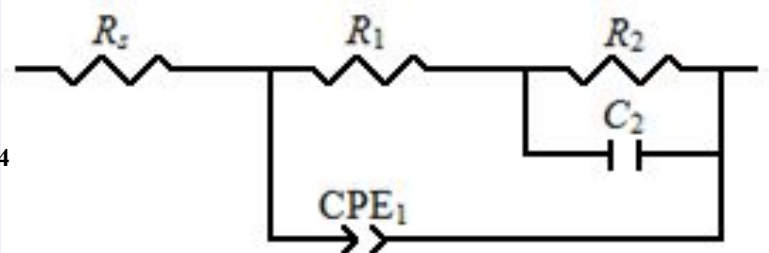


точки – экспериментальные данные, линия – расчет по схеме

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



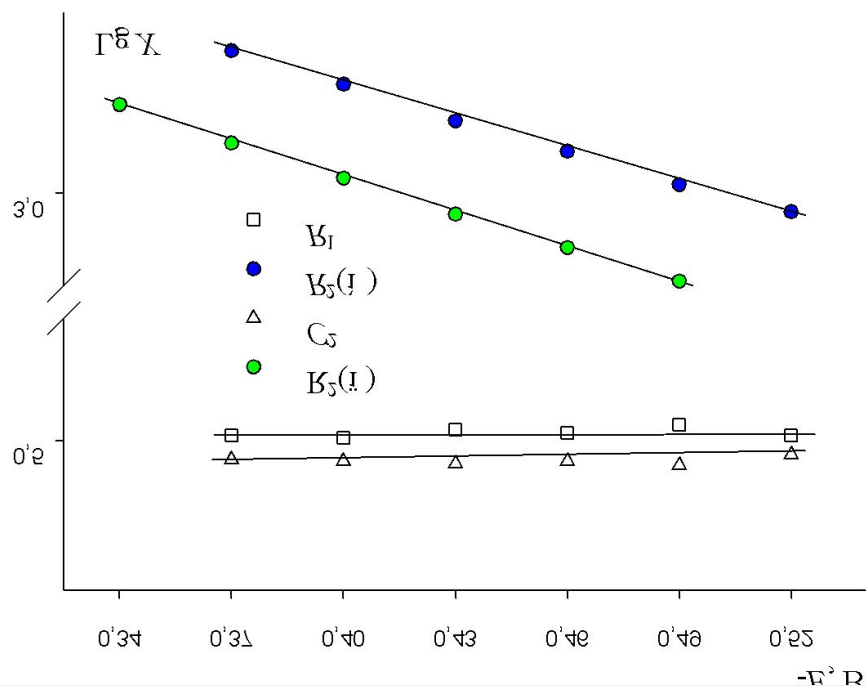
$\chi^2 = (0,5 - 2,0) \cdot 10^{-4}$



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 ( $\text{H}_{ads}$ ) в абсорбированное  
 $Z_d$  – импеданс диффузии водорода в твердой фазе  
 $\text{CPE}_1$  – 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<sup>2</sup>),  $\lg R_2$  ( $R_2$ , Ом·см<sup>2</sup>),  $\lg C_2$  ( $C_2$ , мкФ/см<sup>2</sup>) в 0,5 М  $H_2SO_4$  от потенциала

Раствор	$d \lg R_{abs} / dE, B^{-1}$	$d \lg R_d / dE, B^{-1}$	$d \lg \tau_d / dE, B^{-1}$
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 $H_2SO_4$	$d \lg R_2 / dE, B^{-1}$
м-CrSi <sub>2</sub>	5,8
п-CrSi <sub>2</sub>	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  $\text{CrSi}_2$ -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  $\text{CrSi}_2$ -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- $\text{CrSi}_2$  со смешанным диффузионно-кинетическим контролем, для п- $\text{CrSi}_2$  – с кинетическим контролем; для  $\text{H}_{\text{адс}}$  выполняется изотерма адсорбции Ленгмюра. Отмечается влияние тонкой оксидной пленки на кинетику выделения водорода на  $\text{CrSi}_2$  при невысоких катодных поляризациях.
- 3. Обнаружено, что механизм реакции выделения водорода на моно- и поликристаллическом  $\text{CrSi}_2$ -электродах одинаков; изменение кинетических параметров р.в.в. на п- $\text{CrSi}_2$  по сравнению с м- $\text{CrSi}_2$  обусловлено структурой материала – на поликристаллическом электроде процесс абсорбции протекает более интенсивно.
- 4. Сделан вывод, что  $\text{CrSi}_2$  в щелочном и сернокислом электролитах представляет перспективный электродный материал, проявляющий активность в реакции электролитического выделения водорода.

**Спасибо за внимание!**