

«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.

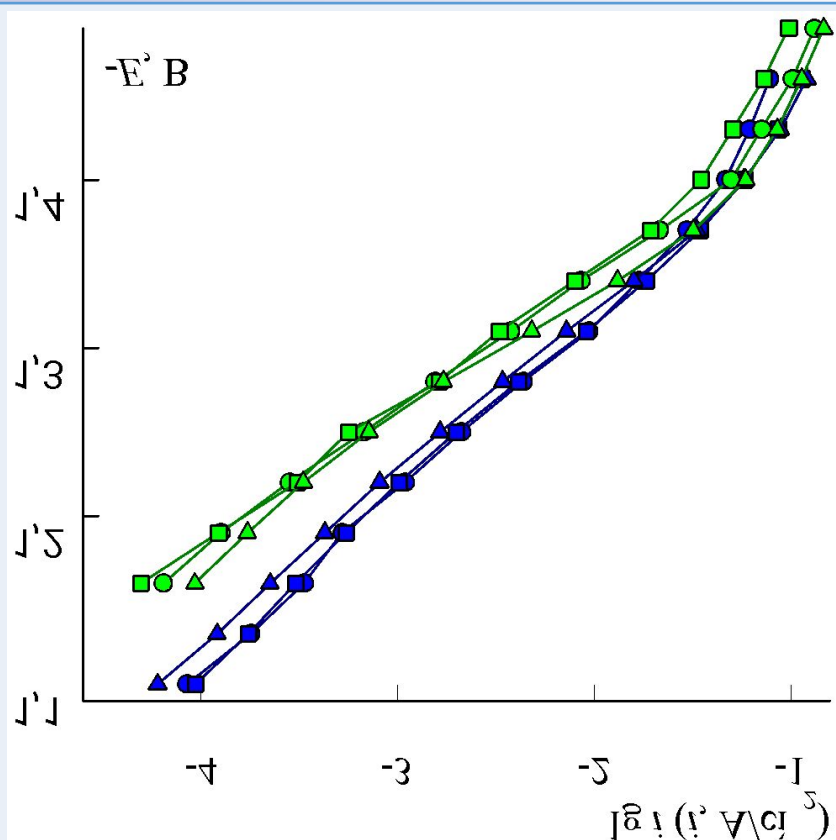
Задачи работы:

- 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.

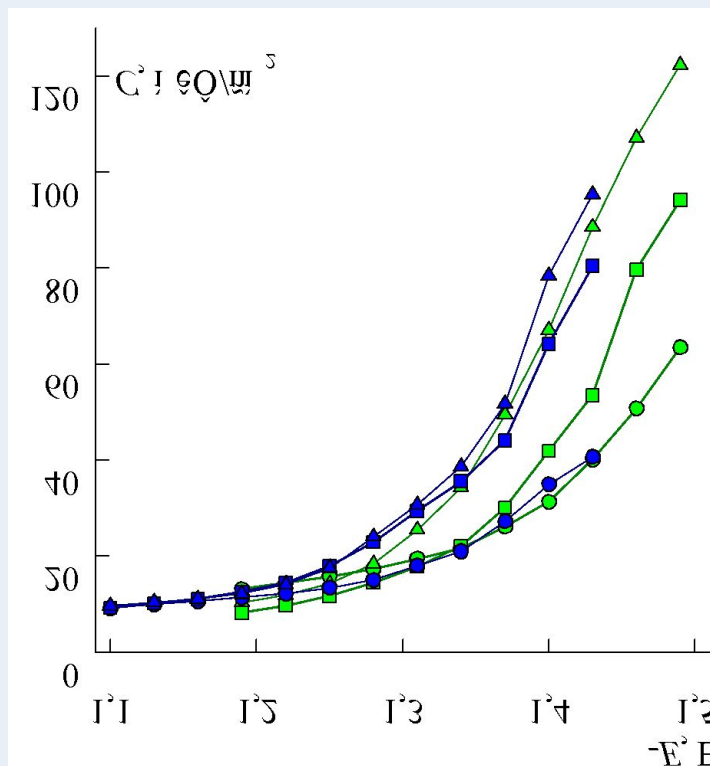
Катодное выделение водорода на CrSi_2 в щелочном растворе

m-CrSi ₂	n-CrSi ₂	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

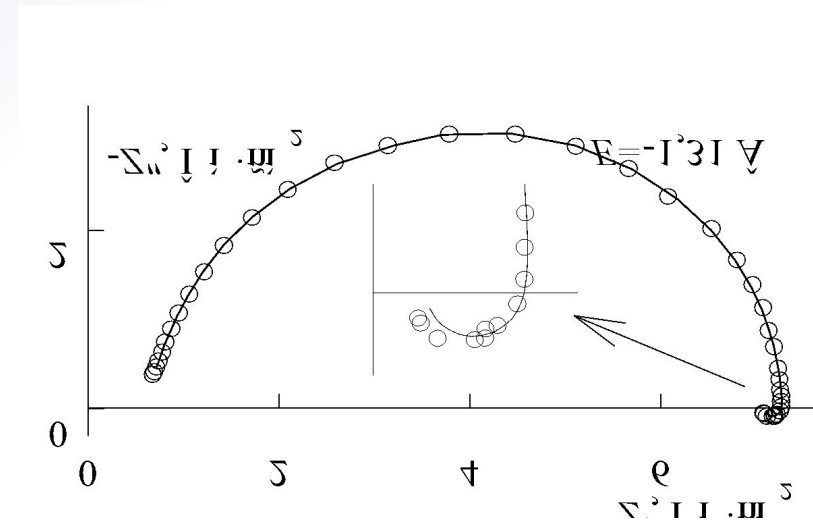
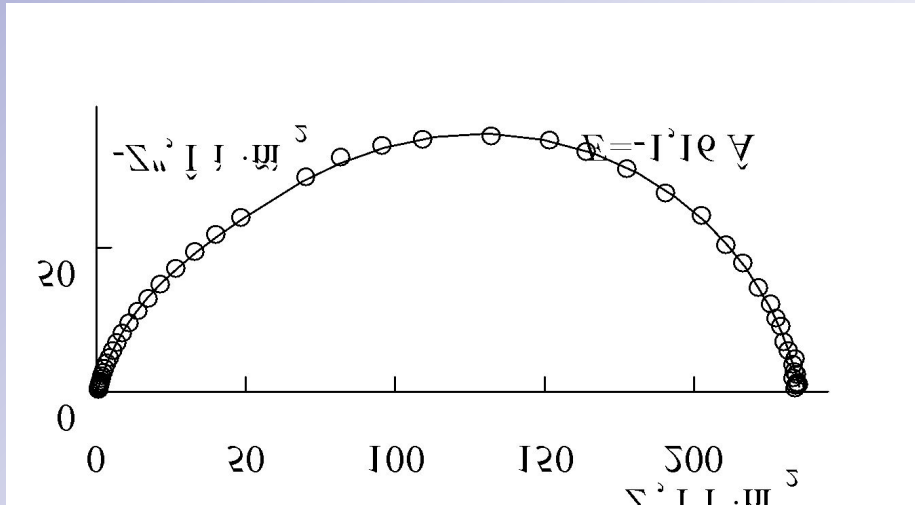


Катодные поляризационные кривые CrSi_2



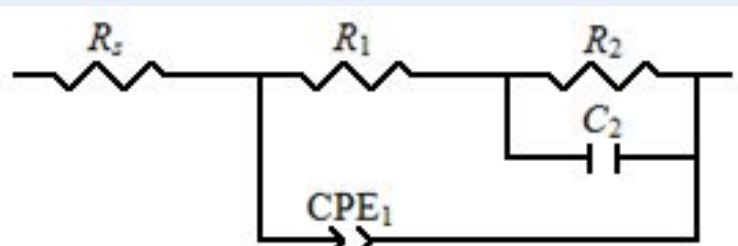
Зависимость дифференциальной емкости от потенциала при частоте 10 кГц

Спектры импеданса CrSi_2 в 1,0 М NaOH

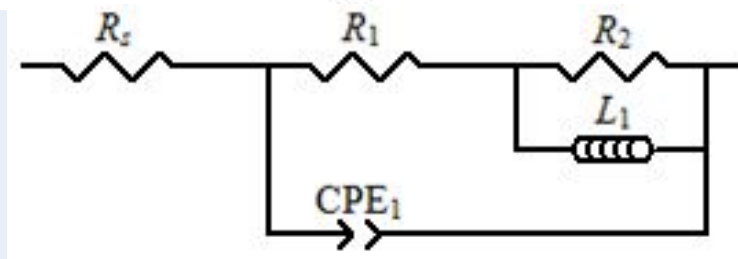


точки – экспериментальные данные, линия – расчет по схеме

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

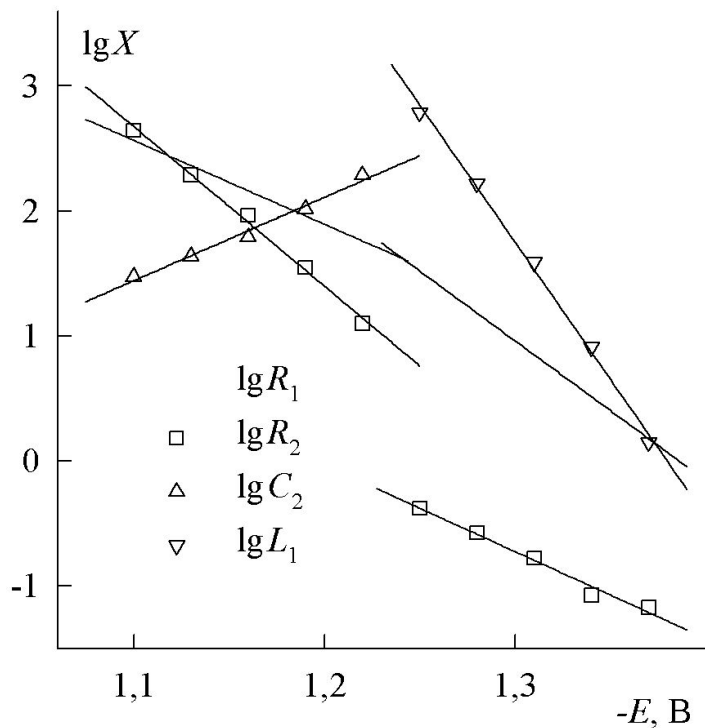


$\chi^2 = (0,9 - 3,4) \cdot 10^{-4}$



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









Зависимости $\lg R_1$ (R_1 , Ом·см²), $\lg R_2$ (R_2 , Ом·см²), $\lg C_2$ (C_2 , мкФ/см²), $\lg L_1$ (L_1 , мГн·см²) для м-CrSi₂-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

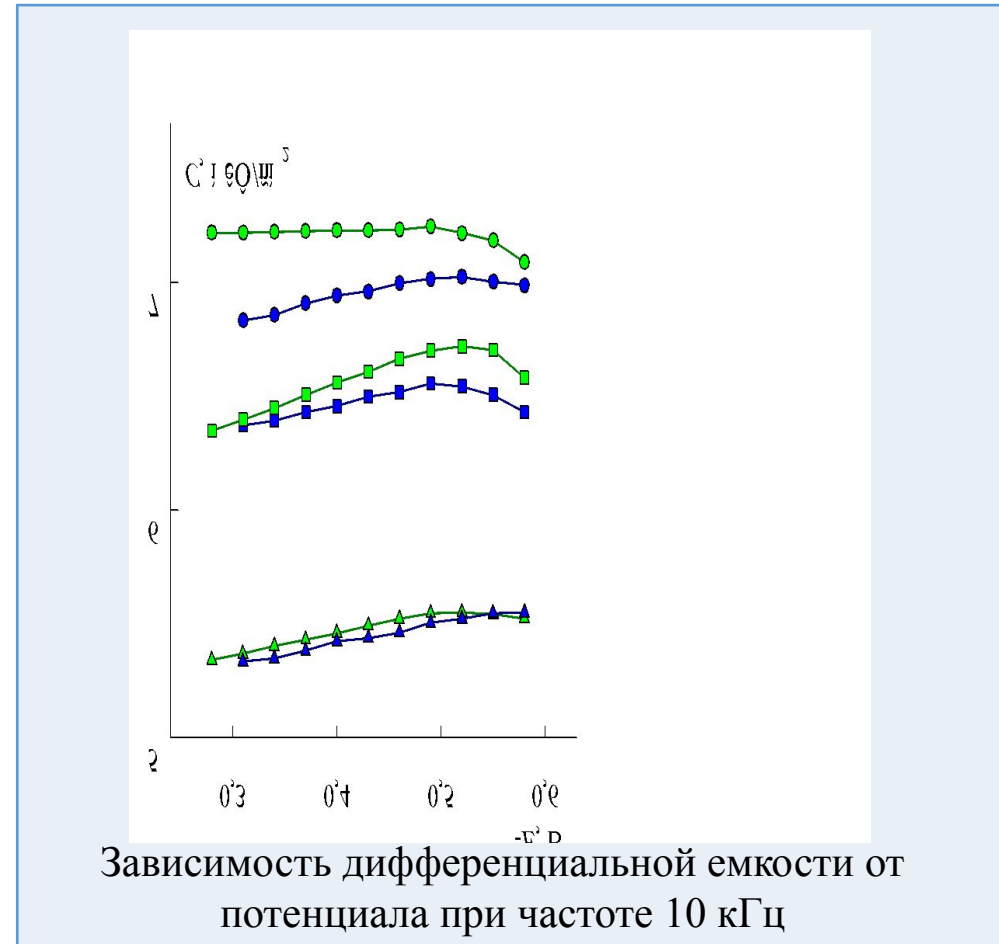
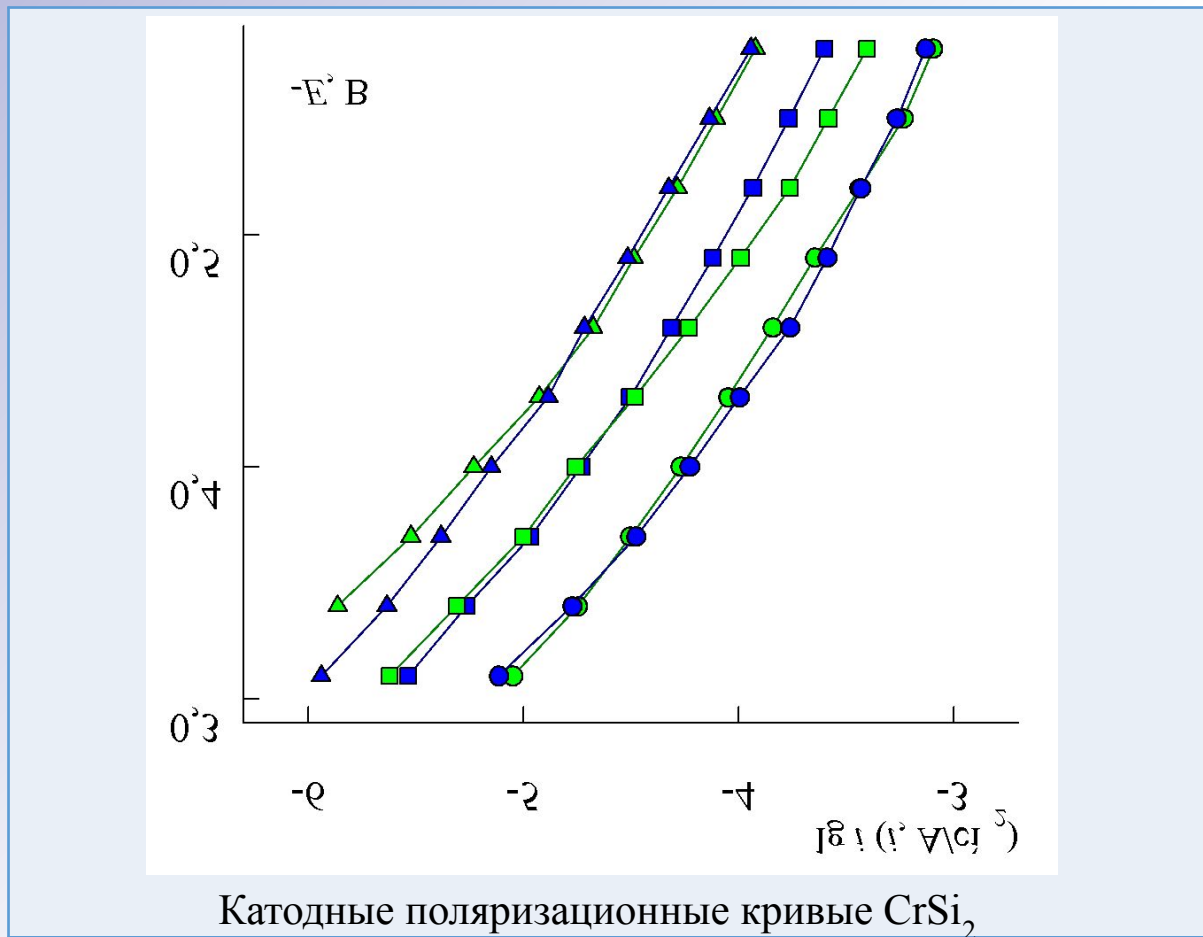
м-CrSi₂

п-CrSi₂

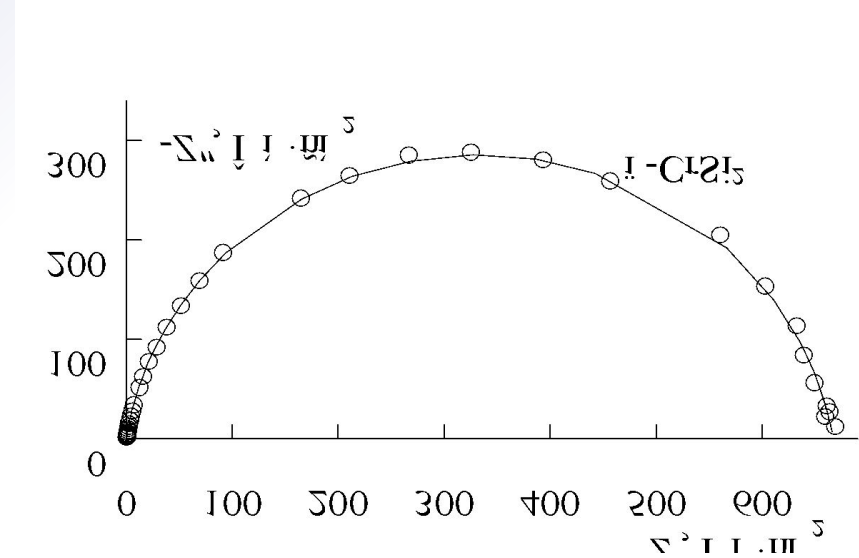
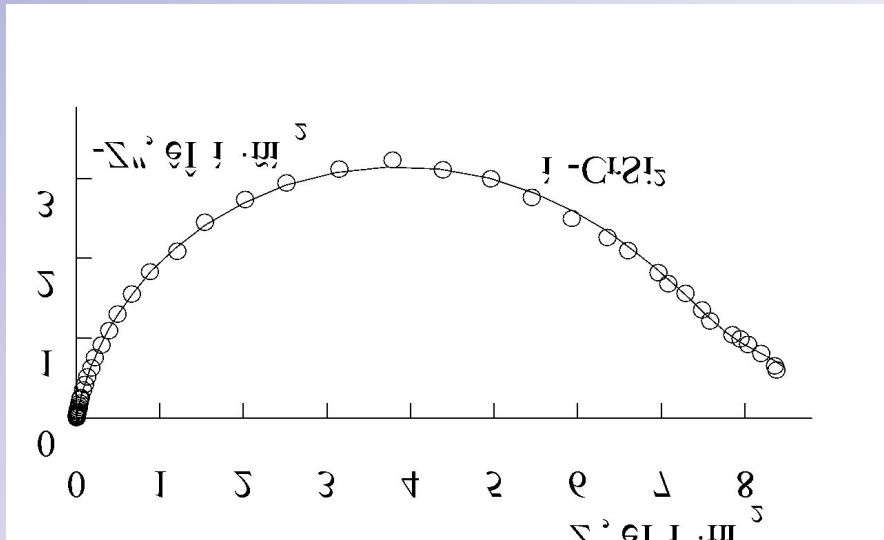
Катодное выделение водорода на CrSi_2 в сернокислом растворе

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

$-\left(\frac{\partial \eta}{\partial \lg i}\right)_{pH}, \text{В}$	$-\eta, \text{В}$ 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

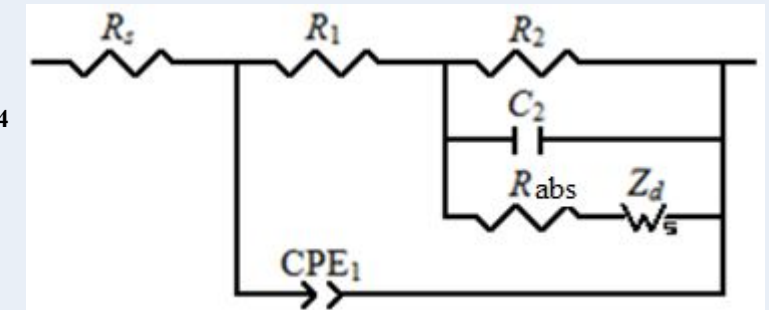


Спектры импеданса CrSi_2 в $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

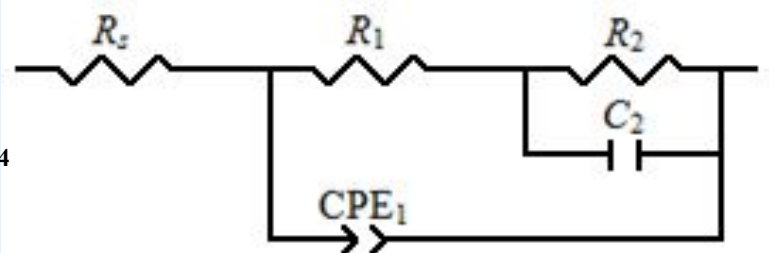


точки – экспериментальные данные, линия – расчет по схеме

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



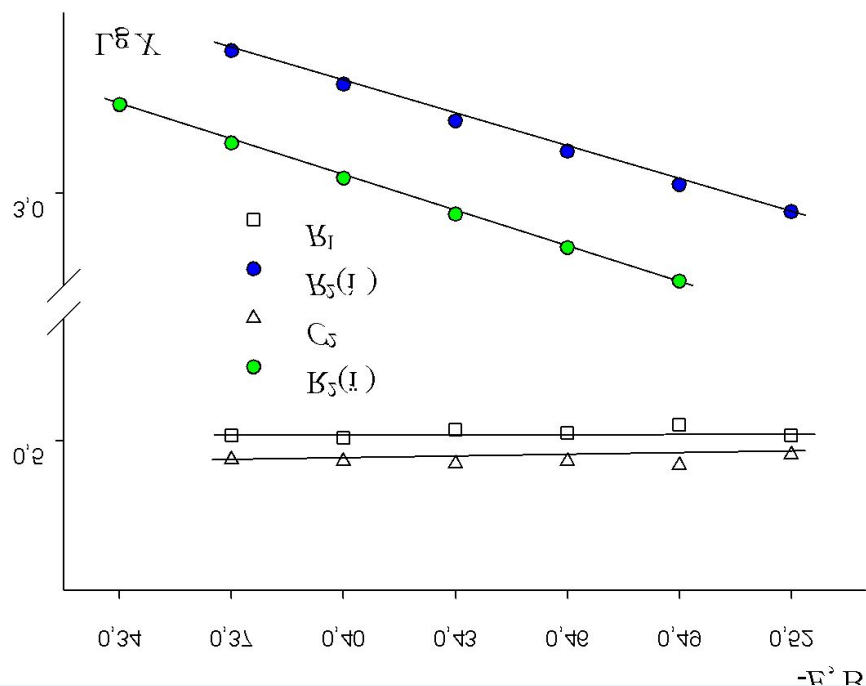
$\chi^2 = (0,5 - 2,0) \cdot 10^{-4}$



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 (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·см²),
 $\lg R_2$ (R_2 , Ом·см²), $\lg C_2$ (C_2 , мкФ/см²)
 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 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 $H_{\text{адс}}$ 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!