

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ РЯДА МЕТАЛЛОПОДОБНЫХ И ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА И РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ЕЕ ПОВЫШЕНИЯ*

А.Б. Шеин, *Пермский государственный национальный исследовательский университет*

В.И. Кичигин, *Пермский государственный национальный исследовательский университет*

В.В. Пантелеева, *Пермский государственный национальный исследовательский университет*

Исследована электрокаталитическая активность ряда металлоподобных и интерметаллических соединений в реакции выделения водорода в кислых и щелочных растворах. Найдены способы повышения активности исследованных материалов в реакции выделения водорода. Предложены критерии, применимые в рамках метода электрохимической импедансной спектроскопии, которые позволяют определить природу стадий реакции выделения водорода, тип изотермы адсорбции водорода, установить присутствие или отсутствие абсорбции водорода, определить значения констант скорости стадий реакций выделения и абсорбции водорода.

Ключевые слова: силицид, германид, интерметаллическое соединение, реакция выделения водорода, электрокатализ.

Цели проекта – исследование электрокаталитической активности ряда металлоподобных и интерметаллических соединений переходных металлов в реакции выделения водорода (РВВ) и поиск способов повышения их электрокаталитической активности для целей водородной энергетики. Конкретная фундаментальная задача – исследование новых электродных материалов (силициды M_xSi_y и германиды M_xGe_y металлов группы железа, тройные соединения редкоземельного металла (РЗМ), германия и металла группы железа) в качестве электрокатализаторов РВВ в щелочных и кислых средах, поиск путей повышения активности этих материалов в РВВ.

Методы и подходы, использованные при выполнении проекта. Все исследо-

вания проведены на хорошо аттестованных материалах. Силициды Fe, Co, Ni и дигерманид железа были получены методом Чохральского из высокочистых металлов и кремния или германия. Образцы интерметаллических соединений ряда CeM_2Ge_2 ($M = Fe, Co, Ni, Cu$) и $RE-Ni_2Ge_2$, где RE – редкоземельный металл ($RE = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$), получены дуговой плавкой компонентов в атмосфере высокочистого аргона с последующим отжигом (870 К, 720 ч) в вакуумированной кварцевой ампуле.

Основными инструментами исследования процессов, протекающих на межфазных границах исследуемых электродов с растворами электролитов, были

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-03-96000).

электрохимические методы (поляризационные измерения, электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС)). Наряду с использованием традиционных подходов к анализу результатов электрохимических измерений был разработан новый подход к анализу импедансных данных. Использовались также методы исследования поверхности и поверхностных слоев материалов (сканирующая электронная микроскопия, микрорентгеноспектральный анализ).

Важнейшие результаты, полученные за отчетный период. Предложены диагностические критерии для выяснения механизма РВВ и определения кинетических параметров стадий РВВ на основании данных ЭИС. При этом определяются экспериментальные значения производных от $\lg X$ ($X = R_1, R_2, C_2$ – элементы фарадеевского импеданса эквивалентной схемы $R_s(Q[R_1(R_2C_2)])$, где R_s – сопротивление раствора, Q – элемент постоянной фазы) по перенапряжению η и по концентрации ионов H^+ (или OH^-), и они сравниваются с теоретически предсказываемыми значениями производных для различных механизмов РВВ. Значения констант скорости получают из величин отрезков, отсекаемых прямолинейными участками $\lg X$, η -кривых на оси ординат при $\eta = 0$. Значения коэффициентов переноса стадий РВВ находят из наклонов $\lg X$, η -зависимостей или из наклонов зависимостей $\lg X$ от концентрации ионов H^+ (или OH^-). Анализ проведен для случаев, когда адсорбция атомарного водорода на электроде описывается уравнениями изотерм Ленгмюра или Темкина.

Показано, что признаком выполнения изотермы Темкина является наличие области потенциалов, в которой R_1 и C_2 не зависят от потенциала электрода. Независимость или очень слабая зависимость емкости C_2 от η может наблюдаться также при выполнении изотермы Ленгмюра в случае механизма Фольмера–Тафеля при лимитирующей реакции Фольмера или в случае механизма Фольмера–Гейровского при необратимых обеих стадиях

и очень малом различии коэффициентов переноса α_1 и α_2 , однако в этих случаях сопротивление R_1 изменяется с η .

При использовании предложенных критериев достаточно легко различить механизмы Фольмера–Гейровского и Фольмера–Тафеля при лимитирующей стадии Фольмера, что сложно сделать по поляризационным измерениям.

Предложенные критерии механизма реакции выделения водорода были распространены на случай, когда РВВ сопровождается реакцией абсорбции водорода (РАВ). Показано, что присутствие РАВ, протекающей с кинетическим контролем, можно определить по зависимости параметров фарадеевского импеданса от перенапряжения. В случае механизма Фольмера–Гейровского присутствие РАВ (кинетический контроль) существенно понижает наклон $d\lg R_2/d\eta$ при всех η и наклон $d\lg C_2/d\eta$ при достаточно высоких η . При диффузионном контроле РАВ характер зависимостей R_1, R_2, C_2 от η такой же, как при кинетическом контроле РАВ.

Также рассмотрен механизм Фольмера–Тафеля при наличии РАВ. В этом случае абсорбция водорода сказывается в основном на зависимости сопротивления R_2 от перенапряжения.

С использованием предложенных критериев и поляризационных измерений были исследованы механизм и кинетика РВВ на вышеуказанных материалах в кислых и щелочных растворах.

Силициды металлов группы железа. Экспоненциальное изменение всех параметров фарадеевского импеданса с перенапряжением (по крайней мере, в определенной области η) свидетельствует о том, что адсорбция атомарного водорода на $CoSi_2$ -электроде в сернокислых растворах следует изотерме Ленгмюра. Экспериментальные значения $d\lg R_1/d\eta$, $d\lg R_2/d\eta$ и $d\lg C_2/d\eta$ составляют 9 В^{-1} ; $14,0\text{ В}^{-1}$ и $-12,5\text{ В}^{-1}$ соответственно. Понижение $d\lg R_2/d\eta$ и $d\lg C_2/d\eta$ по сравнению с теоретическими величинами для механизма Фольмера–Гейровского может быть вы-

звано протеканием PAB, в данном случае – с кинетическим контролем.

В щелочных средах силициды кобальта Co_2Si и CoSi_2 обладают более высокой каталитической активностью в PBB по сравнению с кобальтом. Плотности тока на Co_2Si примерно в 10 раз выше плотностей тока на Co-электроре. На основании характера изменения R_1 , R_2 , C_2 с потенциалом электрода сделан вывод, что адсорбция атомарного водорода на силицидах кобальта описывается уравнением изотермы Ленгмюра. На обоих силицидах кобальта PBB протекает по механизму Фольмера–Гейровского. Определены численные значения констант скорости и коэффициентов переноса стадий PBB для обоих силицидов в растворах KOH.

Показано, что для FeSi-электрода в растворах серной кислоты низкочастотная полуокружность на графиках Найквиста связана не с поверхностным процессом выделения молекулярного водорода, а с внедрением части водорода в твердую фазу. Весь спектр импеданса удовлетворительно описывается эквивалентной схемой, учитывающей PBB и PAB. Аналогично поведение импеданса NiSi-электрода в 0,5 M H_2SO_4 .

Для FeSi в щелочном растворе значения производных $d\lg R_1/d\eta$, $d\lg R_2/d\eta$ и $d\lg C_2/d\eta$ близки к теоретическим значениям для механизма Фольмера–Гейровского при лимитирующей стадии Гейровского.

Дигерманид железа. Установлено, что дигерманид железа FeGe_2 в сернокислом электролите относится к материалам с низким перенапряжением выделения водорода (постоянная a в уравнении Тафеля равна 0,46 В) и, таким образом, представляет собой перспективный электродный материал, проявляющий каталитическую активность в PBB. В растворах серной кислоты выделение водорода на FeGe_2 не осложнено проникновением атомарного водорода в материал катода и диффузионными процессами. В щелочном электролите дигерманид железа относится к материалам со средним перенапряжением выделения водорода; реакция выделения водорода

протекает по механизму Фольмера–Гейровского с замедленной стадией разряда.

Интерметаллические соединения системы P3M – металл группы железа – германий. На зависимости скорости PBB (при постоянном потенциале электрода) в кислом растворе от порядкового номера редкоземельного металла, входящего в состав интерметаллического соединения, в Периодической системе элементов наблюдается общая тенденция к увеличению плотности тока при переходе от лантана к лютецию. Кроме того, отмечается значительный пик тока для RE = Gd, который, вероятно, связан с наличием d -орбитали у атомов гадолиния.

Для большинства RE- Ni_2Ge_2 выполняется изотерма адсорбции Ленгмюра для $\text{H}_{\text{адс}}$, выделение водорода происходит по механизму Фольмера–Гейровского. Для первых трех P3M (RE = Y, La, Ce) выполняется изотерма Темкина: для RE = Y, La – в щелочной среде, для RE = Ce – также в кислой среде. Соединение CeCu_2Ge_2 выделяется по характеру спектров импеданса. Возможно, для этого соединения необходимо учитывать два диффузионных процесса – поверхностную диффузию адсорбированного водорода и диффузию водорода в объеме материала электрода.

Модификация поверхностного слоя электродов для повышения электрохимической активности в реакции выделения водорода. Найдены способы повышения активности исследованных материалов в PBB: для силицидов – электрохимическое травление в растворах серной кислоты или KOH, химическое травление в KOH, наводороживание; для FeGe_2 – химическое травление в растворе NaOH; для ИМС – химическое травление в KOH + H_2O_2 , катодная активация. Некоторые результаты приведены в таблице.

Изменения скорости PBB обусловлены развитием поверхности и/или изменением химического состава поверхностного слоя электрода. Например, увеличение истинной поверхности не является основной причиной увеличения скорости PBB

Влияние обработки поверхности электродов на кинетику РВВ

Обработка	Отношение скорости РВВ на обработанном электроде к скорости на необработанном электроде
Co ₂ Si, анодное травление в 1 М NaOH	7 (0,5 М H ₂ SO ₄)
CoSi, анодное травление в 1 М NaOH	4,5 (0,5 М H ₂ SO ₄)
CoSi ₂ , анодное травление в 1 М NaOH	1,5 (0,5 М H ₂ SO ₄)
Co ₂ Si, анодное травление в 0,5 М H ₂ SO ₄	4 (0,5 М H ₂ SO ₄)
CoSi ₂ , наводороживание (50 мА/см ²)	6,5 (0,5 М H ₂ SO ₄)
CoSi ₂ , химическое травление в 25% KOH, 80°C	15 (1 М KOH)
NiSi, химическое травление в 25% KOH, 80°C	4,5 (1 М KOH)
FeGe ₂ , химическое травление в 1 М NaOH, 50°C	2,5 (0,5 М H ₂ SO ₄)
RE-Ni ₂ Ge ₂ , химическое травление в KOH + H ₂ O ₂	2,5 – 3 (1 М KOH)
RE-Ni ₂ Ge ₂ , химическое травление в KOH + H ₂ O ₂	3 – 4 (0,5 М H ₂ SO ₄)
RE-Ni ₂ Ge ₂ , наводороживание в 0,5 М H ₂ SO ₄ (10 мА/см ²)	~2 (0,5 М H ₂ SO ₄)

на NiSi после травления в растворе щелочи, но играет более значительную роль для CoSi₂- и FeGe₂-электрода.

Возможность практического использования полученных результатов. Полученные результаты показывают, что среди изученных металлоподобных и интерметаллических соединений имеются материалы с высокой электрокаталитической активностью, потенциально применимые в водородной энергетике при электрохимическом получении чистого водорода.

Дальнейшие перспективы научных исследований. Возможно дальнейшее развитие критериев, используемых для

выяснения механизма РВВ на различных материалах, в том числе на реальных электродах со сложной морфологией неоднородной поверхности. Актуальными остаются исследования, направленные на установление связи электрокаталитической активности интерметаллических соединений с их химическим составом. Продолжение исследований по модификации поверхностных слоев металлоподобных соединений позволит достичь дальнейшего повышения активности электродных материалов в реакции выделения водорода.

Библиографический список

1. Kichigin V.I., Shein A.B. Diagnostic criteria for hydrogen evolution mechanisms in electrochemical impedance spectroscopy // *Electrochim. Acta.* – 2014. – Vol. 138. – P. 325–333.
2. Kichigin V.I., Shein A.B. Kinetics and mechanism of hydrogen evolution reaction on cobalt silicides in alkaline solutions // *Electrochim. Acta.* – 2015. – Vol. 164. – P. 260–266.
3. Kichigin V.I., Shein A.B. Influence of hydrogen absorption on the potential dependence of the Faradaic impedance parameters of hydrogen evolution reaction // *Electrochim. Acta.* – 2016. – Vol. 201. – P. 233–239.
4. Кузьминых М.М., Костров А.И., Пантелеева В.В., Шеин А.Б. Электрохимическая активность дигерманита железа в реакции выделения водорода. I. Кислая среда // *Конденсированные среды и межфазные границы.* – 2015. – Т. 17. – № 3. – С. 341–348.
5. Костров А.И., Кузьминых М.М., Пантелеева В.В., Шеин А.Б. Электрохимическая активность дигерманита железа в реакции выделения водорода. II. Щелочная среда // *Конденсированные среды и межфазные границы.* – 2015. – Т. 17. – № 3. – С. 349–357.
6. Кичигин В.И., Шеин А.Б., Шамсутдинов А.Ш. Кинетика катодного выделения водорода на моносилциде железа в кислых и щелочных средах // *Конденсированные среды и межфазные границы.* – 2016. – Т. 18. – № 3. – С. 326–337.
7. Шеин А.Б., Кичигин В.И. Кинетика катодного выделения водорода на CeCu₂Ge₂-электроде в кислых и щелочных растворах // *Вест. Перм. ун-та. Сер.: Химия.* – 2014. – Вып. 3(15). – С. 14–24.
8. Кичигин В.И., Шеин А.Б. Кинетика катодного выделения водорода на CeCu₂Ge₂-электроде в щелочном растворе. Влияние поверхностной и объемной диффузии атомарного водорода // *Вест. Перм. ун-та. Сер.: Химия.* – 2016. – Вып. 3(23). – С. 6–19.

**INVESTIGATION OF ELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF SOME METALLIDES
AND INTERMETALLIC COMPOUNDS IN HYDROGEN EVOLUTION REACTION
AND DEVELOPMENT OF METHODS OF ITS INCREASE**

A.B. Shein, V.I. Kichigin, V.V. Panteleeva

Perm State National Research University

Electrocatalytic activity of some metallides and intermetallic compounds in a hydrogen evolution reaction in acidic and alkaline solutions has been investigated. Ways of increasing the activity of the investigated materials in the hydrogen evolution reaction have been elaborated. Diagnostic criteria applicable to the method of electrochemical impedance spectroscopy have been suggested, which allow determining the nature of the reaction steps of the hydrogen evolution reaction, the hydrogen adsorption isotherm type, and establishing the presence or absence of hydrogen absorption, determining the values of the rate constants of the reaction stages of evolution and absorption of hydrogen.

Keywords: silicide, germanide, intermetallic compound, hydrogen evolution reaction, electrocatalysis.

Сведения об авторах

Шейн Анатолий Борисович, доктор химических наук, заведующий кафедрой физической химии химического факультета, Пермский государственный национальный исследовательский университет (ПГНИУ), 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15; e-mail: ashein@psu.ru

Кичигин Владимир Иванович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры физической химии химического факультета, ПГНИУ; e-mail: kichigin@psu.ru

Пантелеева Виктория Вячеславовна, кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры физической химии химического факультета, ПГНИУ; e-mail: vikpant@mail.ru

Материал поступил в редакцию 21.10.2016 г.