

УДК 541.138.3

DOI: 10.15372/KhUR2022384

EDN: QWBFYY

Исследование реакции выделения водорода на Mn_5Si_3 -электроде в сернокислом электролите

И. С. ПОЛКОВНИКОВ, В. В. ПАНТЕЛЕЕВА, А. Б. ШЕИН

*Пермский государственный национальный исследовательский университет,
Пермь (Россия)**E-mail: igorsergeevichp@gmail.com*

(Поступила 24.08.21; после доработки 06.10.21)

Аннотация

Методами поляризационных и импедансных измерений изучены кинетика и механизм реакции выделения водорода на Mn_5Si_3 -электроде в растворах $x \text{ M H}_2\text{SO}_4 + (0.5 - x) \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, где $x = 0.5, 0.35, 0.20, 0.05$. На основе постоянно- и переменноточковых диагностических критериев установлено, что реакция выделения водорода на силициде марганца (Mn_5Si_3) в сернокислом электролите протекает по маршруту разряд – электрохимическая десорбция. Обе стадии необратимы, коэффициенты переноса стадий не равны. Адсорбция атомарного водорода описывается изотермой адсорбции Ленгмюра. Сделано предположение об осложнении реакции выделения водорода процессом абсорбции водорода материалом электрода, протекающим с кинетическим контролем (во всем исследованном диапазоне потенциалов). Отмечено влияние тонкой оксидной пленки на кинетику выделения водорода на Mn_5Si_3 при невысоких катодных поляризациях.

Ключевые слова: силицид марганца Mn_5Si_3 , реакция выделения водорода, сернокислый электролит, импеданс

ВВЕДЕНИЕ

Реакция выделения водорода (РВВ) – одна из наиболее изучаемых электрохимических реакций. Интерес к ней обусловлен важностью данного электродного процесса для теоретической электрохимии, водородной энергетики, электрокатализа, электросинтеза и др. [1–3].

Реакция выделения водорода относится к электрокаталитическим процессам, и в настоящее время ведется поиск материалов, активных по отношению к выделению водорода. Материалы, используемые для получения водорода, должны обладать высокими электрокаталитическими свойствами и при этом быть коррозионно-стабильными как в условиях протекания процесса, так и во время перерывов электролиза для исключения изменения состояния его

поверхности и кинетических закономерностей катодного процесса. С этой точки зрения силициды переходных металлов являются перспективными материалами. Исследованию РВВ на силицидах переходных металлов посвящено много работ [4–11]. Получены различные результаты, свидетельствующие о том, что электрокаталитическая активность силицидов по отношению к РВВ существенно зависит от природы металла [4–7], соотношения металл/кремний [4, 8] в силициде и состава среды [9–11].

Кинетика РВВ на силициде марганца Mn_5Si_3 изучена недостаточно, в частности мало сведений о кинетике РВВ на Mn_5Si_3 в кислых средах. В настоящей работе исследованы кинетические закономерности реакции выделения водорода на силициде марганца Mn_5Si_3 в растворах серной кислоты различной концентрации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалом для исследования служил силицид марганца Mn_5Si_3 , полученный методом Чохральского в печи для промышленного выращивания монокристаллов ОКБ-8093 (“Редмет-8”).

Электрохимические измерения проведены при температуре 25 °С в условиях естественной аэрации без перемешивания в растворах 0.5 М H_2SO_4 ; 0.35 М H_2SO_4 + 0.15 М Na_2SO_4 ; 0.20 М H_2SO_4 + 0.30 М Na_2SO_4 ; 0.05 М H_2SO_4 + 0.45 М Na_2SO_4 . Для приготовления растворов использовали деионизованную воду (удельное сопротивление воды – 18.2 МОм·см, содержание органического углерода – 4 мкг/л), полученную с помощью системы очистки воды Milli-Q (Millipore, Франция), и реактивы (H_2SO_4 , Na_2SO_4 квалификации “х. ч.”). Измерения проведены с помощью потенциостата-гальваностата со встроенным частотным анализатором Solartron 1280C (Solartron Analytical, Великобритания) в электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с разделенными пористой стеклянной диафрагмой катодным и анодным отделениями. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорид-серебряный электрод, в качестве вспомогательного электрода – платиновый электрод. Потенциалы (E) в работе приведены относительно стандартного водородного электрода.

Перед проведением измерений рабочую поверхность электрода шлифовали абразивными бумагами с последовательным уменьшением размера зерна, обезжиривали этиловым спиртом, ополаскивали рабочим раствором. После погружения в раствор электрод подвергали катодной поляризации при плотности тока $i = 0.5 \text{ мА/см}^2$ в течение 10 мин, затем выдерживали при потенциале разомкнутой цепи до установления стационарного значения, далее регистрировали спектры импеданса. Перед измерением спектров импеданса при каждом потенциале проводили потенциостатическую поляризацию электрода до установления практически постоянного значения силы тока, затем измеряли импеданс при данном потенциале E и более низких потенциалах, изменяя потенциал с определенным шагом. На основе полученных значений i для данного значения E строили катодные потенциостатические кривые. Диапазон используемых в импедансных измерениях частот переменного тока f ($\omega/2\pi$) – от 20 кГц до 0.02 Гц (ω – угловая частота, рад/с), амплитуда переменного сигнала – 5–10 мВ.

При измерениях и обработке импедансных данных использовали программы CorrWare2, ZPlot2, ZView2 (Scribner Associates, Inc.).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Катодные потенциостатические кривые Mn_5Si_3 -электрода в растворах серной кислоты приведены на рис. 1. На катодных кривых силицида в области потенциалов от –0.46 до –0.73 В регистрируется линейный участок с наклоном 0.176–0.180 В (табл. 1); при $E < -0.73$ В отмечается понижение наклона с ростом катодной поляризации. Рассчитанные на основе поляризационных измерений величины кинетических параметров PVB на Mn_5Si_3 при потенциалах линейной зависимости E от $\lg i$ близки к теоретическим для замедленной стадии переноса заряда (см. табл. 1).

Дифференциальная емкость Mn_5Si_3 -электрода при частоте переменного тока f , равной 10 кГц, в исследованной области составляет примерно 5.4–6.4 мкФ/см², слабо зависит от потенциала и уменьшается при снижении кислотности среды. Графики зависимостей представлены на рис. 2.

Низкие значения дифференциальной емкости Mn_5Si_3 -электрода в исследованных растворах, по-видимому, обусловлены присутствием на его по-

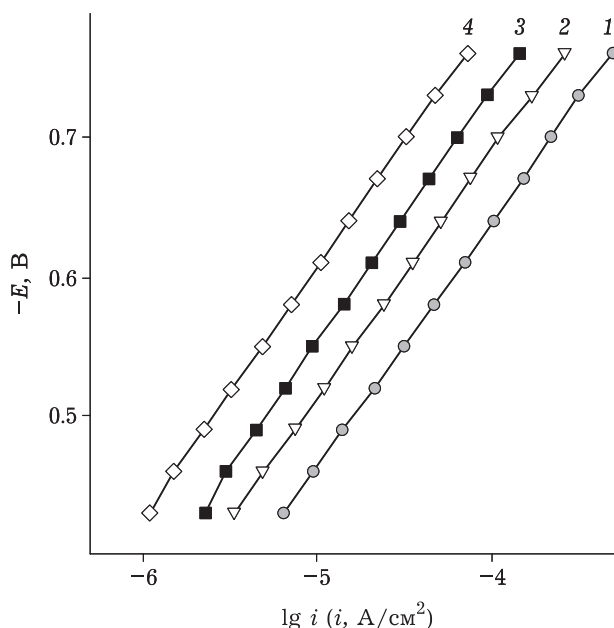


Рис. 1. Катодные потенциостатические кривые Mn_5Si_3 -электрода в растворах: 0.5 М H_2SO_4 (1); 0.35 М H_2SO_4 + 0.15 М Na_2SO_4 (2); 0.20 М H_2SO_4 + 0.30 М Na_2SO_4 (3); 0.05 М H_2SO_4 + 0.45 М Na_2SO_4 (4).

ТАБЛИЦА 1

Кинетические параметры реакции выделения водорода на Mn_3Si_3 -электроде в растворах серной кислоты

Раствор	$-\left(\frac{\partial E}{\partial \lg i}\right)_{c_{\text{H}^+}}, \text{ В}$	$\left(\frac{\partial \lg i}{\partial \lg c_{\text{H}^+}}\right)_E$	$-\left(\frac{\partial E}{\partial \lg c_{\text{H}^+}}\right)_i, \text{ В}$
0.5 М H_2SO_4	0.176	0.78	0.136
0.35 М H_2SO_4 + 0.15 М Na_2SO_4	0.177	0.78	0.136
0.20 М H_2SO_4 + 0.30 М Na_2SO_4	0.179	0.78	0.136
0.05 М H_2SO_4 + 0.45 М Na_2SO_4	0.180	0.78	0.136

верхности тонкой диэлектрической пленки диоксида кремния ($\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$, стандартный электродный потенциал $E^0 = -0.86 \text{ В}$ [12]). Оксидная пленка формируется на силициде уже при потенциале коррозии и не подвергается восстановлению во время катодной поляризации. Авторами [10, 13, 14], исследовавшими катодные процессы на силицидах переходных металлов в кислых средах, также отмечено влияние тонкой оксидной пленки SiO_2 на кинетику выделения водорода на силицидах при невысоких катодных поляризациях.

Снижение дифференциальной емкости с уменьшением кислотности электролита (см. рис. 2) может быть обусловлено меньшей скоростью химического растворения SiO_2 в растворах с меньшей кислотностью. Согласно [15], скорость химического растворения различных форм

диоксида кремния (кварц, аморфный оксид) минимальна при $\text{pH} \sim (2-3)$ и возрастает при отклонении в обе стороны от этого значения.

Спектры импеданса Mn_3Si_3 -электрода (рис. 3) в исследованных растворах представляют собой емкостные полуокружности со смещенным центром, которым на графике зависимости фазового угла φ от логарифма частоты переменного тока f соответствуют несимметричные максимумы. Величина модуля импеданса $|Z|$ электрода во всех растворах изменяется в соответствии с ходом поляризационных кривых (см. рис. 1).

Для моделирования РВВ на Mn_3Si_3 -электроду при потенциалах линейной зависимости E от $\lg i$ на катодных кривых в исследованных растворах использована эквивалентная электрическая схема (рис. 4). В этой схеме: R_s – сопротивление электролита, R_1 – сопротивление переноса заряда, сопротивление R_2 и емкость C_2 описывают адсорбцию атомарного водорода на поверхности электрода, элемент CPE_1 (Constant Phase Element) моделирует емкость двойного электрического слоя на неоднородной поверхности твердого электрода.

Импеданс элемента постоянной фазы равен:

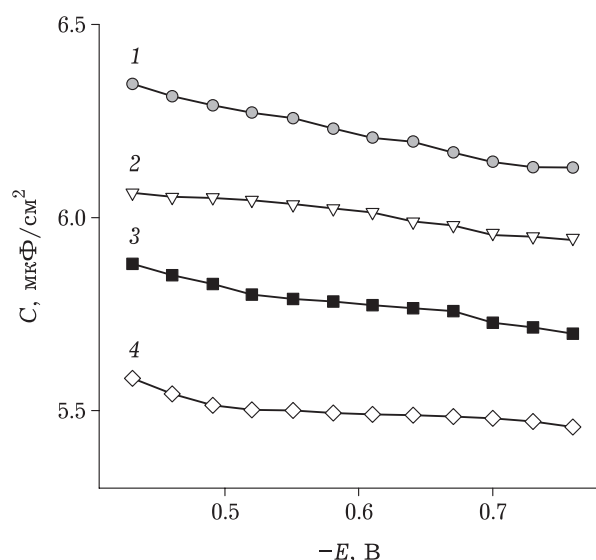


Рис. 2. Зависимость дифференциальной емкости Mn_3Si_3 -электрода при частоте 10 кГц от потенциала в растворах: 0.5 М H_2SO_4 (1); 0.35 М H_2SO_4 + 0.15 М Na_2SO_4 (2); 0.20 М H_2SO_4 + 0.30 М Na_2SO_4 (3); 0.05 М H_2SO_4 + 0.45 М Na_2SO_4 (4).

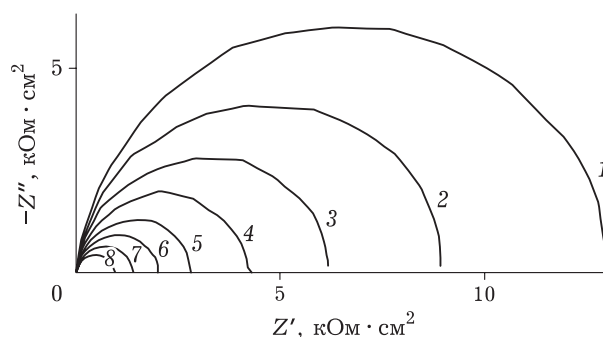


Рис. 3. Спектры импеданса Mn_3Si_3 -электрода в 0.35 М H_2SO_4 + 0.15 М Na_2SO_4 при $-E, \text{ В}$: 0.49 (1), 0.52 (2), 0.55 (3), 0.58 (4), 0.61 (5), 0.64 (6), 0.67 (7), 0.70 (8).

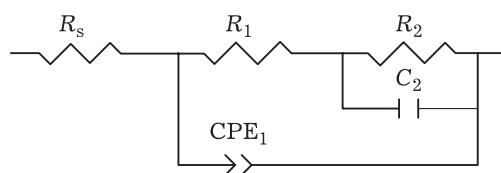


Рис. 4. Эквивалентная электрическая схема для Mn_3Si_3 -электрода в растворах серной кислоты в области потенциалов выделения водорода.

$$Z_{\text{CPE}} = Q^{-1}(j\omega)^{\gamma-1}$$

где Q – численное значение адмиттанса при $\omega = 1$ рад/с, $\Phi/(\text{см}^2 \cdot \text{с}^\gamma)$; $j = \sqrt{-1}$ – мнимая единица; $0 < \gamma < 1$ – параметр, характеризующий фазовый угол CPE_1 .

В этом соотношении при $(\gamma - 1) < 0$ элемент постоянной фазы представляет неидеальную емкость; γ – величина, значительно меньше 1 (типично $\gamma < 0.2$) [16].

Критерий χ^2 (хи-квадрат), вычисленный в ZView2 для этой схемы, составляет $(0.7-3.6) \cdot 10^{-4}$ (при использовании data modulus weighting); сумма квадратичных отклонений равна $(0.6-3.9) \cdot 10^{-2}$; ошибка определения значений параметров схемы не превышает 5 % и только для величины R_1 достигает 10 %. Последнее, по-видимому, связано со сложностью определения малых значений R_1 на фоне больших значений R_2 . Значения

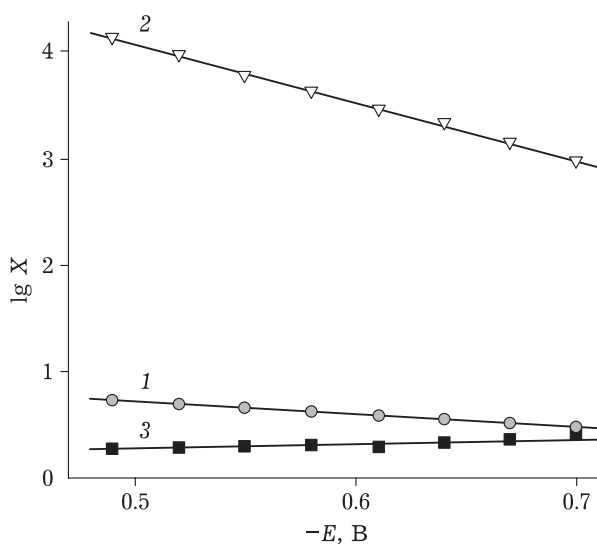


Рис. 5. Зависимости $\lg X$ ($X = R_1$ (1), R_2 (2), C_2 (3)) от потенциала Mn_3Si_3 -электрода в растворе $0.35 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.15 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$.

ния параметров эквивалентной схемы для раствора $0.35 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.15 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ приведены в табл. 2.

Результаты определения численных значений параметров R_1 , R_2 , C_2 эквивалентной схемы (см. рис. 4) проанализированы в зависимости от потенциала в полулогарифмических координатах и представлены на рис. 5 и в табл. 3. В об-

ТАБЛИЦА 2

Значения параметров эквивалентной схемы (см. рис. 4) для Mn_3Si_3 -электрода в растворе $0.35 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.15 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$

$-E, \text{ В}$	$R_1, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$R_2, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$C_2 \cdot 10^6, \Phi/\text{см}^2$	$Q_1 \cdot 10^5, \Phi/(\text{см}^2 \cdot \text{с}^\gamma)$	γ
0.49	5.38	13475	1.96	1.24	0.103
0.52	5.05	9322	1.96	1.39	0.107
0.55	4.56	6116	2.02	1.40	0.110
0.58	4.14	4322	2.05	1.46	0.116
0.61	4.04	2919	2.00	1.48	0.117
0.64	3.62	2054	2.07	1.50	0.120
0.67	3.23	1408	2.29	1.49	0.126
0.70	3.05	938	2.52	1.48	0.137

ТАБЛИЦА 3

Величины наклонов $(\partial \lg X / \partial E)_{c_{\text{H}^+}}$ ($X = R_1, R_2, C_2$) для Mn_3Si_3 -электрода в растворах серной кислоты

Раствор	$\left(\frac{\partial \lg R_1}{\partial E} \right)_{c_{\text{H}^+}}, \text{ В}^{-1}$	$\left(\frac{\partial \lg R_2}{\partial E} \right)_{c_{\text{H}^+}}, \text{ В}^{-1}$	$\left(\frac{\partial \lg C_2}{\partial E} \right)_{c_{\text{H}^+}}, \text{ В}^{-1}$
$0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$	1.5	5.9	0.68
$0.35 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.15 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$	1.2	5.5	0.44
$0.20 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.30 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$	0.7	5.7	0.37
$0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.45 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$	0.6	5.6	0.25

ласти потенциалов от -0.49 до -0.70 В экспериментальные значения наклонов $(\partial \lg X / \partial E)_{\text{сн}}$, где $X = R_1, R_2, C_2$, близки к теоретическим значениям наклонов для механизма разряд – электрохимическая десорбция, в котором обе стадии необратимы и коэффициенты переноса стадий не равны [17, 18]. Линейность $(\lg X), E$ -зависимостей свидетельствует о том, что адсорбция атомарного водорода хорошо описывается изотермой адсорбции Ленгмюра [17].

Пониженные значения производных $(\partial \lg X / \partial E)_{\text{сн}}$ для Mn_5Si_3 -электрода по сравнению со значениями, приведенными в [17] для маршрута разряд – электрохимическая десорбция, согласно [19] могут быть связаны с тем, что одновременно с реакцией выделения водорода протекает реакция абсорбции атомарного водорода с дальнейшей его диффузией вглубь материала электрода. Авторами [10–12], исследовавшими катодные процессы на силицидах переходных металлов в кислых средах, также отмечено влияние на кинетические закономерности РВВ процесса абсорбции водорода. Отсутствие дополнительной временной константы, характеризующей абсорбцию водорода, на спектрах импеданса Mn_5Si_3 (см. рис. 3) свидетельствует о том, что скорость-определяющим процессом при абсорбции водорода, по-видимому, является переход водорода из адсорбированного состояния в абсорбированное.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реакция выделения водорода на силициде Mn_5Si_3 в сернокислном электролите протекает по маршруту разряд – электрохимическая десорбция. Обе стадии необратимы, коэффициенты переноса стадий не равны. Адсорбция атомарного водорода описывается изотермой адсорбции Ленгмюра.

Отмечается присутствие на поверхности электрода при невысоких катодных поляризациях тонкой оксидной пленки.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Пермского научно-образовательного центра “Рациональное недропользование”, 2021 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Safizadeh F., Ghali E., Houlachi G. Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions – A review // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014. Vol. 40, No. 1. P. 1–19.

2 Sapountzi F. M., Gracia J. M., Weststrate C. J., Fredriksson H., Niemantsverdriet J. W. Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2017. Vol. 58. P. 1–35.

3 Sheng W., Gasteiger H. A., Shao-Horn Y. Hydrogen oxidation and evolution reaction kinetics on platinum: Acid vs alkaline electrolytes // *J. Electrochem. Soc.* 2010. Vol. 157, No. 11. P. 1529–1536.

4 Шеин А. Б. Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов. Пермь: Перм. гос. ун-т, 2009. 269 с.

5 Поврозник В. С., Шеин А. Б. Внутренние и внешние факторы катодного выделения водорода на силицидах металлов семейства железа // *Защита металлов*. 2007. Т. 43, № 2. С. 216–221.

6 Vijn A. K., Belanger G., Jacques R. Electrochemical activity of silicides of some transition metals for the hydrogen evolution reaction in acidic solutions // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1990. Vol. 15, No. 11. P. 789–794.

7 He Y., Wang T.-L., Zhang M., Wang T.-W., Wu L.-F., Zeng L., Wang X., Boubeche M., Wang S., Yan K., Lin S.-H., Luo H. Discovery and facile synthesis of a new silicon based family as efficient hydrogen evolution reaction catalysts: A computational and experimental investigation of metal monosilicides // *Small*. 2021. Vol. 17, No. 8. Art. 2006153.

8 Kichigin V. I., Shein A. B. Kinetics and mechanism of hydrogen evolution reaction on cobalt silicides in alkaline solutions // *Electrochimica Acta*. 2015. Vol. 164. P. 260–266.

9 Mittermeier T., Madkikar P., Wang X., Gasteiger H. A., Piana M. Probing transition-metal silicides as PGM-free catalysts for hydrogen oxidation and evolution in acidic medium // *Materials*. 2017. Vol. 10, No. 6. P. 661–672.

10 Кичигин В. И., Шеин А. Б., Шамсутдинов А. Ш. Кинетика катодного выделения водорода на моносилициде железа в кислых и щелочных средах // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016. Т. 18, № 3. С. 326–337.

11 Кузьминых М. М., Пантелеева В. В., Шеин А. Б. Катодное выделение водорода на дисилициде железа. II. Кислая среда // *Известия высших учеб. заведений. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62, № 2. С. 59–64.

12 Сухотин А. М. Справочник по электрохимии. Л.: Химия, 1981. 488 с.

13 Shamsul Huq A. K. M., Rosenberg A. J. J. Electrochemical behavior of nickel compounds // *Electrochem. Soc.* 1964. Vol. 111, No. 3. P. 270–278.

14 Пантелеева В. В., Вотинов И. С., Полковников И. С., Шеин А. Б. Кинетика катодного выделения водорода на моносилициде марганца в сернокислном электролите // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019. Т. 21, № 3. С. 432–440.

15 Zhang X. G. *Electrochemistry of silicon and its oxide*. New York: Kluwer Academic/ Plenum Publishers, 2001. 510 p.

16 Кичигин В. И., Шерстобитова И. Н., Шеин А. Б. Импеданс электрохимических и коррозионных систем: учеб. пособие по спецкурсу. Пермь: Пермский гос. ун-т, 2009. 239 с.

17 Kichigin V. I., Shein A. B. Diagnostic criteria for hydrogen evolution mechanisms in electrochemical impedance spectroscopy // *Electrochimica Acta*. 2014. Vol. 138. P. 325–333.

18 Кичигин В. И., Шеин А. Б. Дополнительные критерии механизма реакции выделения водорода в методе импедансной спектроскопии // *Вестн. Пермского ун-та. Сер.: Химия*. 2018. Т. 8, № 3. С. 316–324.

19 Kichigin V. I., Shein A. B. Influence of hydrogen absorption on the potential dependence of the Faradaic impedance parameters of hydrogen evolution reaction // *Electrochimica Acta*. 2016. Vol. 201. P. 233–239.