

УДК 541.13

Л.Ф.Козин, А.К.Богданова

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ЩЕЛОЧНОГО РАСТВОРА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИМ СПЛАВОМ ЭЛЕКТРОДЕ ИЗ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ

Определены закономерности и кинетические параметры выделения водорода из 30 % -го раствора КОН на активированном никелем, ниобием, молибденом и вольфрамом электроде из нержавеющей стали X18H10T при нескольких температурах. Обнаружено, что на активированных электродах перенапряжение выделения водорода в зависимости от температуры снижается в 2.2—2.5 раза. Показано, что угловой коэффициент и коэффициент переноса заряда в тафелевской зависимости $\eta_{H_2} - \lg i_k$ близки к теоретическим значениям. Изломы на поляризационных кривых $i_k - E$ свидетельствуют об образовании моногидридов MeH. Рассчитаны эффективные энергии активации выделения водорода. Установлено, что скорость разряда ионов водорода на активированных электродах лимитируется кинетическими ограничениями. Определены величины предельного перенапряжения и предельного тока выделения водорода в безактивационной области. Приведены величины энергии прочности связи металл-водород для моногидридов никеля, ниобия, молибдена, вольфрама, хрома и железа.

ВВЕДЕНИЕ. Настоящее и будущее мировой энергетики обусловлено прогрессом водородной энергетики, в основе которой лежат технологии получения водорода, являющегося ценным реагентом, энергоносителем, применяемым в различных отраслях промышленности [1]. Известны 10 методов получения водорода и важное место среди них занимает электролиз при температурах, близких к 100 °С [1]. Высокая энергоёмкость этого процесса (4.5—5.0 кВт·ч/м³ H₂) [1], связанная, главным образом, с высоким перенапряжением выделения водорода, требует создания новых катодных материалов. Они должны составлять альтернативу металлам платиновой группы по величине перенапряжения выделения водорода, обладать большой истинной поверхностью и низкой стоимостью. Так, есть сведения о получении катодных материалов с развитой поверхностью путем цинкования, алитирования матрицы с последующим растворением нанесенного слоя и образованием развитой поверхности [2, 3]; о катодном нанесении наноразмерных частиц на инертный в рабочем электролите электрод — макропористый стеклографит, непористый графит и другие [4]; о применении композитных материалов с низким перенапряжением

выделения водорода на основе соединений металлов с неметаллами, например, Ni—S_x-электроды с различным содержанием серы, получаемые электроосаждением дисперсного никеля из электролитов с добавками тиомочевины [5]. Большое внимание уделяется разработке катодов на основе сплавов каталитически активных неплатиновых металлов. Исследована кинетика выделения водорода на электроде из никеля Ренея с композитным покрытием [6]. Значительные деполаризационные эффекты реакции выделения водорода получены при применении модифицированной поверхности катодной матрицы из нержавеющей стали X18H10T сплавами Co—Mo и Co—W [7].

В настоящей работе исследовано катодное поведение модифицированной полиметаллическим сплавом матрицы из нержавеющей стали X18H10T с целью получения кинетических характеристик реакции выделения водорода из 30 %-го водного раствора КОН в интервале температур 300—358 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В качестве металлов-модификаторов катодной поверхности электрода использовали никель, ниобий, молибден и вольфрам, из которых никель и во-

льфрам обладают высокой каталитической активностью относительно реакции рекомбинации свободных атомов водорода и имеют низкое перенапряжение выделения водорода [8].

Поверхность матрицы электрода модифицировали путем нанесения заданных количеств металлов-модификаторов при высоких температурах, используя в качестве реакционной среды высококислотный алюминий. Металлы-модификаторы W, Nb, Mo (х.ч.) и Ni (ос.ч.) перед использованием механически измельчали и вместе с катодной матрицей обезжировали органическими растворителями — ацетоном и этанолом. На основе диаграмм состояния соответствующих бинарных систем Al—Me (Me — Ni, Nb, W, Mo) [9], а именно областей, богатых алюминием, был выбран весовой состав шихты, % вес.: Al — 67, Ni — 12.5, Nb — 8.3, W — 8.8, Mo — 3.5 и температурный интервал модифицирования — 1200—1400 К. Количество компонентов были откорректированы по объему и высоте алундового тигля (30.5 см³ и 7.2 см) и составили, г: Ni — 3.20, Nb ~ 2.09, Mo ~ 0.90, W ~ 2.20, Al ~ 17.02. Процесс проводили с применением флюса — эквимольной смеси KCl—NaCl ($t_{пл} = 700^{\circ}\text{C}$), его масса равнялась 8.45 г. Общая высота столбика смеси при температуре модифицирования в тигле, по расчетам, составила 3 см. Избыточное свободное пространство тигля позволяло маневрировать мешалкой и самой матрицей в ходе процесса. Тигель, с находящейся в нем алундовой мешалкой, заполняли алюминием и шихтой, покрывали флюсом и помещали в кварцевый контейнер, который был снабжен двумя отростками: нижний — для подачи инертного газа, верхний — для его отвода без прямого выхода в атмосферу. Верх контейнера, выходящий за пределы зоны нагрева на 25 см, герметично закрывался тефлоновой пробкой, к которой крепились стальные матрицы и мешалка. Для отражения тепловых потоков перед тефлоновой пробкой были установлены никелевые диски.

Модифицирование матрицы и исследование катодного процесса выделения водорода осуществляли в инертной атмосфере аргона, очищенного от кислорода геттером (Ti) при 1073 К. Сплавляемую смесь компонентов нагревали до 1393 К и поддерживали эту температуру, при перемешивании, в течение 7 ч. Затем извлекали мешалку и в нагретую до указанной температуры

смесь опускали поочередно стальные матрицы катодов, которые покрывались пленкой сплавов заданного состава. Время модифицирования составляло 0.5—1 мин. При этом поверхностный слой матрицы частично растворялся в расплавленном алюминии, а алюминий диффундировал внутрь матрицы и обогащал ее металлами-модификаторами.

После "алюмотермического" модифицирования матрицу отмывали от флюса ($t \sim 80^{\circ}\text{C}$), выщелачивали алюминий водным раствором KOH ($\leq 100^{\circ}\text{C}$), что, как предполагалось, способствовало образованию развитой поверхности катодной матрицы. После выщелачивания катодную матрицу промывали бидистиллятом и сушили при 80°C в токе аргона.

Элементный и количественный состав модифицированной поверхности стальной матрицы определяли при помощи рентгеновской флуоресцентной спектроскопии на приборе Elvax, а морфологию поверхности исследовали с привлечением растрового электронного микроскопа РЭМ-101.

Кинетические параметры реакции выделения водорода на модифицированной катодной матрице в зависимости от температуры были получены при потенциодинамическом снятии поляризационных кривых в 30 %-м растворе KOH (марки ч.д.а.). Катодную поляризацию проводили в пирексовой термостатированной трехэлектродной ячейке с отдельными катодным и анодным пространствами, вблизи поверхности катода, равной 1 см², устанавливали капилляр Луггина. Вспомогательным электродом служила платиновая спиралевидная проволока, а электродом сравнения — хлоридсеребряный электрод. Значения измеряемого потенциала пересчитывали по водородной шкале. Развертку потенциала (ПИ-50-1 и программатор ПР-8) производили со скоростью 2 мВ/с от значения стационарного потенциала неполяризованного электрода при прямом ходе записи поляризационной кривой и затем до стационарного бестокового потенциала при записи обратного хода. Поляризационные кривые регистрировали на лабораторном компенсационном двухкоординатном приборе ЛКД-4. Температуру в ячейке поддерживали при помощи термостата У-4. Активировали поверхность модифицированной катодной матрицы для восстановления окислов, пле-

нок окислов, образовавшихся при ее гидрохимической обработке, катодной поляризацией в 30 %-м растворе КОН при комнатной температуре. Поверхность матрицы подвергали воздействию электролитического водорода — наиболее сильно активатора. Завершали активирование катода при установлении устойчивых значений стационарного потенциала.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Рентгено-флуоресцентный анализ состава поверхности модифицированной катодной матрицы зафиксировал некоторые отклонения, было установлено заниженное содержание молибдена и вольфрама, а никеля — завышенное относительно количеств, введенных в шихту. Очевидно, заниженное содержание металлов вызвано их растворимостью в расплавленном алюминии, составляющей 2—5 и 2—10 % вес. для молибдена и вольфрама соответственно при температуре модифицирования, а также образованием твердых растворов [9]. Кратковременное (0.5—1 мин) пребывание стальной матрицы в смеси компонентов при 1393 К, видимо, недостаточно для полной диффузии металлов в ее поверхность из-за низкой скорости проникновения. Увеличение времени контакта поверхности матрицы с модифицирующей смесью приводит к ее коррозии, поэтому ее извлечение из реакционной среды после 0.5—1 мин модифицирования сопровождается весовыми потерями металлов, остающихся в шихте. Избыточное количество никеля, появление примесей железа и хрома связаны со встречной диффузией элементов основы матрицы — нержавеющей стали — в ее поверхностный слой. Результаты анализа и наиболее важные энергетические параметры металлов-компонентов модифицированной катодной поверхности приведены в табл. 1.

Для понимания электрохимических процессов, происходящих на поверхности катодной матрицы, необходимо знать значение потенциала ее нулевого заряда. В работе [3] по методу средневзвешенного потенциала рассчитан потенциал нулевого заряда нержавеющей стали. Нами также был установлен средневзвешенный потенциал нулевого заряда для полиметаллического сплава катодной матрицы из нержавеющей стали. При расчете использовали приведенные в табл. 1 значения потенциалов нулевого заряда металлов ($E_{н.з.}$, В) [10]: Ni – 0.25, Fe – 0.35, Cr – 0.45, Mo – 0.30, W – 0.25, Nb – 0.6 и средневзве-

Т а б л и ц а 1

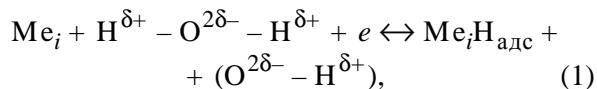
Металлы — компоненты полиметаллического сплава и их энергетические параметры

Металл	C_m , % мас.	$-E_{н.з.}$	$-E^0$	G_{M-H} , кДж/моль [11]
		В [10]		
Вольфрам	1.71	0.12	0.10 (WO_2)	260
Железо	16.62	0.35	0.4402 (Fe^{2+})	270
Молибден	1.21	0.30	0.200 (Mo^{3+})	250
Никель	61.41	0.25	0.250 (Ni^{2+})	290
Ниобий	15.24	0.60	0.63 ($NbO \cdot (SO_4)_2$)	320
Хром	3.81	0.45	0.744 (Cr^{3+})	280

П р и м е ч а н и е: C_m — содержание металла; $E_{н.з.}$ — потенциал нулевого заряда; E^0 — стандартный потенциал; G_{M-H} — энергия связи M–H.

шенный потенциал в кислом растворе составил ≤ -0.37 В. Потенциал нулевого заряда полиметаллического катода для щелочного раствора $E_{н.з.}^{\Sigma III}$, рассчитанный на основе симбатного хода линейных зависимостей стандартных потенциалов и потенциалов нулевого заряда металлов для кислых и щелочных растворов, составил -0.74 В.

Следовательно, при катодной поляризации в области потенциалов -0.8 — -1.2 В в щелочном растворе поверхность катода из нержавеющей стали, модифицированная полиметаллическим сплавом, заряжена отрицательно. Разрядку ионов водорода на отрицательно заряженной катодной поверхности предшествует адсорбция индуцированных диполей молекул воды, ориентированных к катодной поверхности одним или двумя положительно заряженными индуцированными протонами (на протонах сосредоточены положительные заряды по $+0.3e$; два отрицательных заряда по $-0.3e$ — на индуцированном атоме кислорода):



где $\delta^+ = 0.3e$ (e — заряд электрона) [12].

Концентрацию образующихся гидридов металлов Me_iH можно представить [13] следующим уравнением:

$$[Me_iH] = k_1 i_k = k_2 a_{H_2O} \exp\left(-\frac{\alpha E_i F}{RT}\right). \quad (2)$$

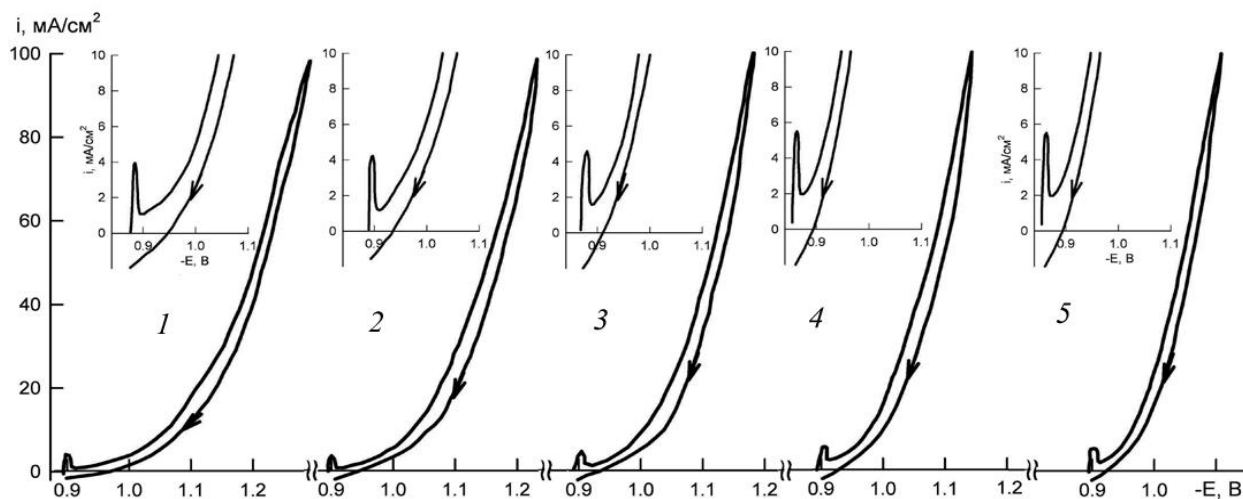


Рис. 1. Поляризационные кривые выделения водорода из 30 %-го раствора КОН на модифицированной Ni, Nb, W, Mo матрице из нержавеющей стали при температурах, К: 1 — 300; 2 — 313; 3 — 328; 4 — 343; 5 — 358.

Проведя соответствующие преобразования, получим для скорости катодного процесса:

$$i_k = k_i a_{\text{H}_2\text{O}} [\text{Me}_i\text{H}]^{-1} \exp\left(-\frac{\alpha E_i F}{RT}\right), \quad (3)$$

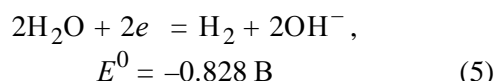
где k_i — константа скорости, $k_i = k_2/k_1$ (по данным работы [13]); a — активность молекул воды в двойном электрическом слое; остальные — общеизвестные величины.

Наблюдаемые стационарные потенциалы модифицированной катодной матрицы в 30 %-м растворе КОН принимали равными равновесным, поскольку они близки к равновесным потенциалам реакции выделения водорода из воды (рис. 1). Таким образом, значения стационарных потенциалов в качестве равновесных применяли для определения перенапряжения выделения водорода по уравнению [14]:

$$\eta_{\text{H}_2} = E_{\text{ст}} - E_i, \quad (4)$$

где $E_{\text{ст}}$ — стационарный потенциал неполяризованного; E_i — потенциал поляризованного модифицированного полиметаллическим сплавом электрода.

На рис. 1 представлены поляризационные потенциодинамические кривые прямого и обратного хода процесса выделения водорода в 30 %-м растворе КОН в температурном интервале 300—358 К на модифицированном полиметаллическим сплавом катоде. Суммарно процесс выделения водорода в щелочном растворе может быть представлен уравнением:



и реакцией молизации с образованием молекулы H_2 из двух атомов водорода:

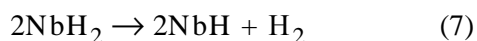


с выделением энергии $Q = 423.07$ кДж/моль [15].

На всех катодных i — E -кривых присутствует гистерезис (рис. 1), причем обратный ход поляризационных кривых находится под кривыми прямого хода, то есть сдвинут в более отрицательную сторону, с анодной составляющей при потенциалах отрицательнее стационарного. На прямом ходе поляризационной кривой, также вблизи стационарного потенциала, наблюдается максимум катодного тока (более наглядно представлен на вставке рис. 1), после которого ход кривой соответствует типичному виду кривой выделения водорода. Следует отметить, что ток максимума несколько возрастает с увеличением температуры поляризации.

На наш взгляд, перечисленные выше явления на потенциодинамических поляризационных кривых, представленных на рис. 1, являются откликом процессов, происходящих на поверхности модифицированной катодной матрицы между ее компонентами и водородом при потенциалах интенсивного катодного выделения последнего из 30 %-го раствора КОН. Компоненты полиметаллического сплава — переходные металлы, содержащие d -электроны, об-

разуют гидриды. Для атомов переходных металлов полиметаллического сплава катодной матрицы характерно образование гидридов металлического класса [16, 17]. Природу сил связи в металлических гидридах трактуют, исходя из трех различных теорий, но наиболее близка к пониманию природы их связи теория, согласно которой гидридный водород представляют в виде аниона, образующегося при отрыве электрона металла и возникающей частично ионной связи [16]. Твердую фазу переменного состава MH_{1-x} , типа твердых растворов внедрения, образуют все компоненты полиметаллического сплава, но ниобий и хром образуют еще и бинарные твердые соединения. Известны относительно стабильный моногидрид NbH и значительно менее стабильный дигидрид NbH₂, температура диссоциации которого при 1 атм составляет 31 °С [18]:



с теплотой реакции 9.6 ккал. Величина энергии связи Nb–H в моногидриде ниобия, равная 320 кДж/моль [11], — основание для заключения о стабильности гидридов системы Nb–H.

Твердые растворы внедрения и гидриды некоторых переходных металлов (Nb, Ni, Cr и др.) получают электрохимическим методом, непосредственным выделением водорода из растворов кислот на катоде соответствующего металла. Хром, так же как ниобий, растворяет водород экзотермически и выделяющегося тепла в процессе адсорбции достаточно для проникновения атома водорода в объем приповерхностного слоя. Кроме Nb и Cr, с экзотермическим эффектом, но значительно меньшим, растворяют водород, молибден и вольфрам [19]. Переходные металлы — никель и железо — растворяют водород с поглощением тепла, то есть эндотермически, и для проникновения атомов водорода в объем металла требуется дополнительная энергия на преодоление энергетического барьера [19]. Железо, вольфрам и молибден в дисперсном состоянии поглощают водород в больших количествах, но образуют не твердые бинарные, а комплексные гидриды [17].

Состояние поверхности — один из факторов, влияющих на скорость процесса проникновения атомов водорода в объем металла электрода, особенно важны в этом аспекте степень ее дисперсности, химический состав, термическая

обработка — спекание при высокой температуре. Морфология поверхности полиметаллического сплава катодной матрицы (рис. 2) развита и неоднородна вследствие модифицирования и последующей гидрохимической обработки. На растровой электронной микрофотографии поверхности модифицированного катода видны поликристаллические сфероиды, формирующие продолговатые переплетающиеся структуры.

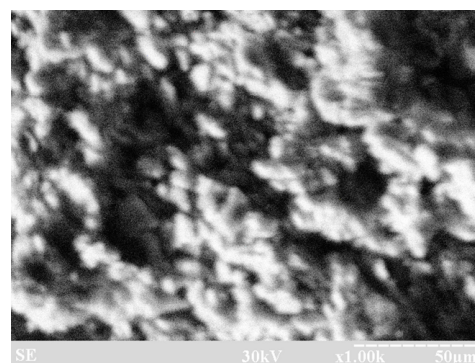


Рис. 2. Растровая электронная микрофотография модифицированной Ni, Nb, W, Mo матрицы из нержавеющей стали. X 1000.

Развитость и неоднородность полиметаллической поверхности катодной матрицы, а также высокое содержание в поверхностном слое (более 60 %) каталитически активного металла никеля способствует увеличению скорости проникновения атомов водорода в нее.

Как отмечалось выше, на прямом ходе катодных поляризационных кривых наблюдается максимум тока вблизи стационарного потенциала. В табл. 2 приведены величины тока максимума i_k и области потенциалов ΔE , соответствующие максимуму тока, на катодных кривых

Т а б л и ц а 2

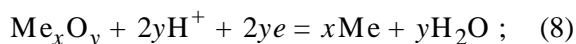
Поляризационные характеристики максимума катодного тока 300—358 К

T, K	$i_k, mA \cdot cm^{-2}$	$\Delta E, V$
300	4.0	–0.874 — –0.884
313	3.5	–0.876 — –0.891
328	4.5	–0.866 — –0.876
343	6.0	–0.866 — –0.879
358	6.5	–0.866 — –0.881

прямого хода (см. вставку на рис. 1).

Из табличных данных видно, что величина максимума тока колеблется в пределах 3.5—6.5 мА/см² и проявляется в узкой области потенциалов (10—15 мВ). При изучении кинетики реакции выделения водорода в аналогичных условиях на немодифицированном катоде из нержавеющей стали X18H10T [3] и на катодах, модифицированных сплавами Ni—W [20] и Ni—Mo [12], максимумы на катодных поляризации кривых не были зафиксированы.

В случае применения катода с полиметаллическим сплавом появление максимума можно объяснить адсорбцией гидридных и оксидных образований в процессе предварительной, длительной катодной активации поверхности электрода атомарным водородом. Из компонентов полиметаллического сплава, как известно, наибольшее сродство к кислороду проявляет ниобий, теплота образования высшего оксида ниобия — 432 ккал [21]. Электродный потенциал ниобия намного отрицательнее потенциала водородного электрода, поэтому оксидные пленки легко образуются на его поверхности в условиях водных растворов без подвода анодного тока. Остальные компоненты полиметаллического сплава — вольфрам, молибден, хром также формируют высшие оксиды, теплоты образования которых соответственно составляют 195.5, 180.4 и 137.1 ккал/моль [22]. Активация поверхности электрода приводит к восстановлению оксидных пленок атомарным водородом и адсорбции водорода на металле:



В процессе насыщения поверхности полиметаллического сплава водородом, кроме восстановления оксидной пленки, образуются твердые растворы водорода и гидриды металлов-модификаторов. Среди образующихся гидридов, как представлено выше, наиболее стабильный твердый бинарный гидрид ниобия [18]. Вероятно, наличие максимума на катодной кривой прямого хода отражает как его присутствие в виде образования более насыщенного по водороду гидрида ниобия NbH₂, так и образование гидридов других компонентов сплава, возможно, интерметаллидов. После проведения катодной активации полиметаллический катод ста-

новится наводороженным катодным материалом с адсорбированными атомами водорода на поверхности и твердыми растворами внедрения водорода, гидридами металлов-компонентов в приповерхностном слое. Среди компонентов сплава преобладает никель (>60 % вес.), в этом аспекте интересно электрохимическое поведение насыщенного водородом никелевого электрода в щелочном электролите [23, 24], представляющего собой гидрид никеля Ni₂H — твердый раствор внедрения Ni—H. Известно [23], что механизм разряда водорода из воды на гидриде тот же, что и на чистом никеле, и на твердом растворе внедрения наклон линеаризированного графика в координатах E — $\lg i$, по данным авторов, составляет 0.120 В.

Кинетические параметры реакции выделения водорода на модифицированном полиметаллическом сплавом катоде определяли, используя линейную зависимость η_{H_2} — $\lg i_k$ (рис. 3) в исследуемом температурном интервале. Полученные значения кинетических параметров представлены в табл. 3. Анализируя их, можно заключить, что электровосстановление водорода

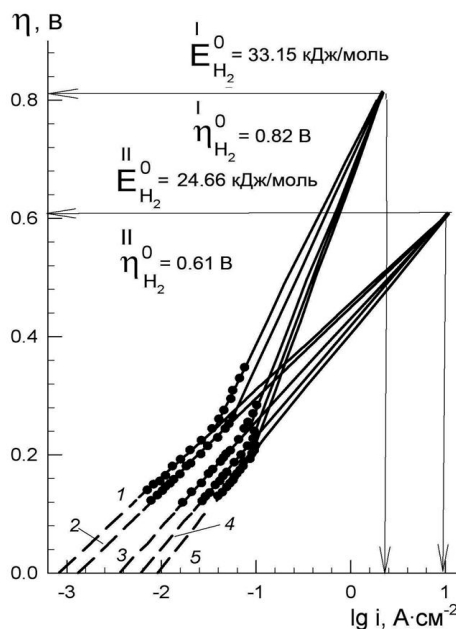


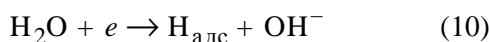
Рис. 3. Зависимость перенапряжения выделения водорода на модифицированной Ni, Nb, Mo, W матрице из нержавеющей стали от температуры, К: 1 — 300; 2 — 313; 3 — 328; 4 — 343; 5 — 358 и определение предельных тока и перенапряжений в области 0.12—0.20 и 0.28—0.38 В.

Т а б л и ц а 3

Кинетические параметры катодного выделения водорода на матрице из нержавеющей стали, модифицированной полиметаллическим сплавом, в 30 %-м растворе КОН

T, K	b_k^3, V	α	η_{H_2}, V ($i_k = 1 A \cdot cm^{-2}$)	$i_o, A \cdot cm^{-2}$	$\eta_{H_2}^0, V$	$E_{\eta_{H_2}}^0, кДж/моль$	$i_k^0, A \cdot cm^{-2}$
300	0.142	0.419	0.450	$7.244 \cdot 10^{-4}$	0.82	33.15	2.51
313	0.150	0.414	0.432	$1.388 \cdot 10^{-3}$			
328	0.156	0.417	0.396	$2.537 \cdot 10^{-3}$	0.61	24.66	12.02
343	0.166	0.410	0.382	$4.365 \cdot 10^{-3}$			
358	0.181	0.392	0.368	$6.607 \cdot 10^{-3}$			

из воды в щелочном растворе подчиняется двухстадийному механизму. Первая стадия протекает по уравнению:

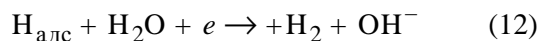


и перенапряжение выделения водорода определяется уравнением Фольмера–Батлера [25]:

$$\eta_k = \frac{2.303RT}{\alpha ZF} \lg i_0 + \frac{2.303RT}{\alpha ZF} \lg i_k, \quad (11)$$

где Z — число электронов, принимающих участие в реакции, $Z=1$ в данном случае.

Вторая стадия представляет собой реакцию Гейровского:



и описывается уравнением Гейровского [12, 20, 26]:

$$\eta_{H_2} = \frac{2.303RT}{\alpha_r F} \lg i_0 + \frac{2.303RT}{\alpha_r F} \lg i_k = a_k + b_k \lg i_k, \quad (13)$$

где a_k — постоянная, зависящая от температуры и природы металла катода, равная перенапряжению выделения водорода при плотности тока $i_k = 1 A/cm^2$; b_k — угловой коэффициент зависимости $\eta_{H_2} - \lg i_k$; α_r — коэффициент переноса электронов, которые принимают участие в реакции электрохимической десорбции атомарного водорода по механизму Фольмера–Гейровского [8].

Экспериментально найденные значения a_k уменьшаются от 0.450 В при 300 К до 0.368 В при 358 К, то есть на 0.082 В. Значение величины a_k , равное 0.450 В при 300 К, ниже таковых величин, полученных на электродах металлов — компонентов полиметаллического сплава в тех же ус-

ловиях, они составляют на железе — 0.76, никеле — 0.65 [8], ниобии 0.86–1.050 [27] и 0.96 В [28], а на Х18Н10Т (нержавеющей стали) — 0.696 В [3].

Сопоставление данных настоящей работы с величиной перенапряжения реакции выделения водорода на немодифицированной поверхности катодной матрицы из нержавеющей стали Х18Н10Т [3] позволяет сделать вывод о деполаризационном эффекте модифицирования поверхности полиметаллическим сплавом, который равен 246 мВ.

По наклону поляризационных кривых, представленных в полулогарифмической зависимости, также были определены угловые коэффициенты b_k для одноэлектронной реакции при условии $\alpha_r = 0.5$. Они имеют более высокие значения, чем теоретические. Зависимость $\eta_{H_2} - \lg i_k$ должна укладываться на прямые с теоретическими угловыми коэффициентами b_k , зависящими от температуры и равными при 300 К — 0.119, 313 К — 0.124, 328 К — 0.130, 343 К — 0.136, 358 К — 0.142 В. Экспериментально установленные угловые коэффициенты b_k также возрастают с температурой и составляют: при 300 К — 0.142, 313 К — 0.150, 328 К — 0.156, 343 К — 0.160, 358 К — 0.181 В. Отклонение экспериментально найденных угловых коэффициентов от теоретических значений в сторону увеличения обусловлено изменением состояния поверхности полиметаллического катода в ходе катодной поляризации, вызванным протекающими на них адсорбционными процессами.

Токи обмена i_o — важный кинетический параметр, который характеризует как прямую, так и обратную реакцию, представлены также в табл. 3. Они имеют достаточно высокие значения, возрастающие с температурой от $7.244 \cdot 10^{-4}$ (300 К) до $6.607 \cdot 10^{-3}$ А/см² (358 К). По значениям токов обмена при температурах поляризации полиметаллического катода была рассчитана эффективная энергия активации процесса разряда ионов водорода по температурно-кинетическому методу [29]. Линейная зависимость логарифма плотности тока обмена $\lg i_o$ от обратного значения абсолютной температуры представлена на рис. 4. Значение эффективной энергии активации, рас-

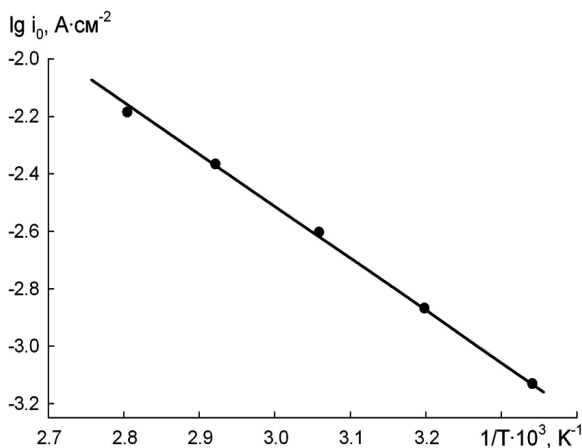


Рис. 4. Определение энергии активации выделения водорода на модифицированной Ni, Nb, Mo, W матрице из нержавеющей стали по температурной зависимости токов обмена.

считанное по значению углового коэффициента прямой, равного $E_{i_0}/2.303R$, составляет 34.81 кДж/моль, что свидетельствует о кинетическом контроле скорости выделения водорода на модифицированном электроде [26, 30].

Согласно взглядам А.В.Городыского [30], точка пересечения поляризационных кривых отвечает величине предельного перенапряжения, описываемого уравнением:

$$\eta_{H_2}^0 = E_{\eta_{H_2}}^0 / \alpha Z F, \quad (14)$$

где α — коэффициент переноса заряда; $\eta_{H_2}^0$ — предельное перенапряжение; $E_{\eta_{H_2}}^0$ — энергия активации; остальное — общеизвестные величины.

Экстраполяцией поляризационных кривых реакции выделения водорода, представленных в полулогарифмической зависимости в исследуемом температурном интервале, до их точки пересечения были определены величины предельного перенапряжения, равные 0.61 В — для участков поляризационных кривых в области перенапряжений 0.12–0.20 и 0.82 В — для перенапряжений 0.28–0.38 В (рис. 3).

Преобразовав уравнение (14) к виду (15), мы можем рассчитать энергию активации реакции выделения водорода, используя установленные значения предельных перенапряжений:

$$E_{\eta_{H_2}}^0 = \eta_{H_2}^0 \cdot \alpha Z F. \quad (15)$$

Рассчитанная энергия активации реакции (5),

которая протекает по двухстадийному механизму на модифицированном полиметаллическим сплавом катоде из нержавеющей стали, в области перенапряжений 0.12–0.20 В (при $\eta_{H_2}^0 = 0.61$ В, $\alpha = 0.419$, $Z = 1$, $T = 300$ К) составляет:

$$E_{\eta_{H_2}}^0 = \eta_{H_2}^0 \cdot \alpha Z F = 0.61 \cdot 0.419 \cdot 1 \cdot 96484 = 24660.35 \text{ Дж/моль (24.660 кДж/моль)},$$

а в области перенапряжений 0.28–0.38 В (при $\eta_{H_2}^0 = 0.82$ В и неизменных значениях остальных параметров):

$$E_{\eta_{H_2}}^0 = \eta_{H_2}^0 \cdot \alpha Z F = 0.82 \cdot 0.419 \cdot 1 \cdot 96484 = 33149.97 \text{ Дж/моль (33.150 кДж/моль)}.$$

Предельное перенапряжение реакции выделения водорода $\eta_{H_2}^0$, найденное путем экстраполяции до точки пересечения (рис. 5) тафелевских зависимостей $\eta_{H_2} - \lg i_k$ высокочистого железа в узком температурном интервале [31], составило 0.662 В, а затем рассчитанная по уравнению (15) энергия активации $E_{\eta_{H_2}}^0$ — 31.94 кДж/моль. Эта величина совпадает с величиной кажущейся энергии активации E для реакции выде-

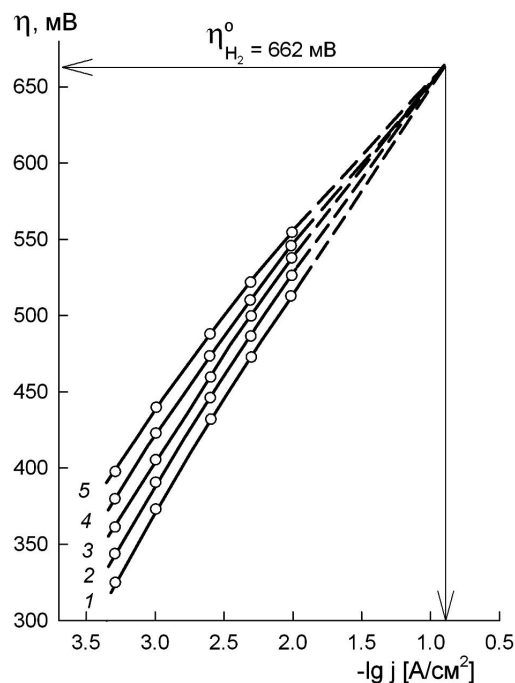


Рис. 5. Тафелевские зависимости для высокочистого железа при температуре, К: 1 – 298; 2 – 293; 3 – 288; 4 – 283; 5 – 278 [31] и определение предельного перенапряжения $\eta_{H_2}^0$.

ления водорода в области перенапряжений 0.5 В, которая уменьшается от 32.5—30.0 кДж/моль с увеличением поляризации [31].

Величины энергий активации для реакции выделения водорода на полиметаллическом сплаве катодной стальной матрицы – как E_{η}^0 , равная 34.81 кДж/моль, так и определенные с привлечением значений предельных перенапряжений, $E_{\eta_H}^0$ 24.66 (для области перенапряжения 0.12—0.2 В) и 33.15 кДж/моль ($\eta = 0.28$ —0.38 В), близки к таковым для высокочистого железа [31].

Значения энергий активации для полиметаллического сплава стальной матрицы, определенные экстраполяцией в сторону малых перенапряжений до $\eta=0$ и по уравнению (14), практически совпадают. Порядок этих величин энергий активации позволяет сделать вывод об электрохимической природе поляризации. Ниобий и хром (табл. 1) обладают большими энергиями связи Э–Н, поэтому процесс электрохимической десорбции — удаления адсорбированного водорода, весьма вероятно, является стадией, лимитирующей скорость всего электрохимического процесса.

ВЫВОДЫ. Для получения катодного материала с деполяризационным эффектом выделения водорода разработан метод модифицирования поверхности катодной матрицы из нержавеющей стали в инертной среде. Согласно методу, матрицу кратковременно погружали в находящийся под слоем флюса расплавленный алюминий, обогащенный металлами-модификаторами — Ni, Nb, W, Mo. Состояние поверхности модифицированной матрицы исследовано с помощью электронной микроскопии и рентгено-флуоресцентного анализа.

Потенциодинамические исследования кинетики реакции выделения водорода из щелочного 30 %-го раствора КОН на модифицированном полиметаллическим сплавом катоде, проведенные при медленной развертке потенциала (2 мВ/с) в диапазоне температур 300—358 К, показали, что водород в щелочном 30 %-м растворе КОН выделяется при менее отрицательных потенциалах относительно немодифицированной матрицы (246 мВ).

Установлены значения величины энергии активации реакции выделения водорода — 34.81 (при $\eta_{H_2}=0$) и 33.16 кДж/моль (по величине предельного перенапряжения выделения водорода $\eta_{H_2}^0$), которые указывают на электрохимиче-

скую природу поляризации. Неоднородность поверхности катодной матрицы с присутствием как бинарных, так и интерметаллидных гидридов, высокая прочность связи М–Н отдельных гидридов и, как следствие, высокие угловые коэффициенты поляризационных кривых зависимости η — $\lg i_k$ позволяют сделать вывод о наличии различных скорость определяющих стадий процесса выделения водорода в зависимости от величины катодной поляризации, среди которых значимое место занимает стадия электрохимической десорбции водорода.

РЕЗЮМЕ. Визначено закономірності та кінетичні параметри виділення водню з 30 %-го розчину КОН на активованому нікелем, ніобієм, молібденом і вольфрамом електроді з нержавіючої сталі X18N10T при декількох температурах. Виявлено, що на активованих електродах перенапруга виділення водню в залежності від температури знижується в 2.2—2.5 рази. Показано, що кутовий коефіцієнт і коефіцієнт переносу заряду в тафелевській залежності η_{H_2} — $\lg i_k$ близькі до теоретичних значень. Злами на поляризаційних кривих i_k — E свідчать про утворення моногідридів Me—H. Розраховано ефективні енергії активації виділення водню. Знайдено, що швидкість розряду іонів водню на активованих електродах лімітується кінетичними обмеженнями. Встановлено величини граничної перенапруги і граничного струму виділення водню в безактиваційній області. Наведено величини енергії міцності зв'язку метал–водень для моногідридів нікелю, ніобію, молібдену, вольфраму, хрому і заліза.

SUMMARY. The laws governing hydrogen evolution from a 30 % KOH solution at a nickel, niobium-, molybdenum- and tungsten-activated Kh18N10T stainless steel electrode at several temperatures have been established, and its kinetic parameters have been determined. It has been found that hydrogen evolution overpotential at activated electrodes decreases by a factor of 2.2—2.5 depending on temperature. It has been shown that the angular coefficient and charge-transfer coefficient in the Tafel relation η_{H_2} — $\lg i_k$ are close to the theoretical values. The kinks on i_k — E polarization curves indicate the formation of monohydrides Me—H. The effective activation energies of hydrogen evolution have been calculated. It has been found that the rate of hydrogen ion discharge at activated electrodes is controlled by kinetic restrictions. The values of limiting overpotential and limiting hydrogen evolution current in the activation-free region have been determined. Values of metal-hydrogen bond strength energy for nickel, niobium, molybdenum, tungsten, chromium and iron are presented.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Козин Л.Ф., Волков С.В.* Современная энергетика и экология: проблемы и перспективы. – Киев: Наук. думка, 2006.
2. *Пшеничников А.Г., Чернышов С.Ф., Крюков Ю.И. и др.* // Электрохимия. -1982. -**18**, № 8. -С. 1011—1015.
3. *Козин Л.Ф., Лисогор А.И., Ковалевский В.И.* // Укр. хим. журн. - 2011. -**77**, № 9–10. -С. 27—38.
4. *Кунтий О.І.* Електрохімія та морфологія дисперсних металів. -Львів: Львівська політехніка, 2008. -С. 188.
5. *Sabela R., Paseka I.* // J. Appl. Electrochem. -1990. -**20**, № 3. -P. 500—505.
6. *Choquette Y., Brossard L., Lasia A., Menard H.* // J. Electrochim. Soc. -1990. -**137**, № 6. -P. 1723—1730.
7. *Манилевич Ф.Д., Козин Л.Ф., Машикова Н.В., Куцый А.В.* // Вопросы химии и хим. технологии. -2011. -№ 4 (2). -С. 52—54.
8. *Антропов Л.І.* Теоретична електрохімія. -Київ: Либідь, 1993.
9. *Хансен М., Андерко К.* Структуры двойных сплавов. -М.: Металлургиздат, 1962.
10. *Справочник по электрохимии* / Под ред. А.М.Сухотина. -Л.: Химия, 1981.
11. *Андреев Ю.Я.* // Физикохимия поверхности и защита металлов. -2012. -**48**, № 3. -С. 242—248.
12. *Козин Л.Ф., Гайдин А.В.* // Журн. прикл. химии. -2009. -**82**, № 3. -С. 414—423.
13. *Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М.* // Защита металлов. -1984. -**20**, № 1. -С. 14—24.
14. *Козин Л.Ф., Машикова Н.В.* // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 11. -С. 48—54.
15. *Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В. и др.* Свойства неорганических соединений. -Л.: Химия, 1983.
16. *Гидриды металлов* / Под ред. В.Мюллера, Д.Блекледжа и Дж.Либовица. -М.: Атомиздат, 1973.
17. *Гидриды переходных металлов* / Под ред. Э.Мюттертиза. -М.: Мир, 1975. -С. 9—35.
18. *Водород в металлах. 2. Прикладные аспекты* / Под ред. Г.Алефельда и И.Фёлькия. -М.: Мир, 1981.
19. *Бабенкова Л.В., Попова Н.М., Благовещенская И.Н.* // Успехи химии. -1985. -**24**, № 2. -С. 177—194.
20. *Козин Л.Ф., Машикова Н.В.* // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 10. -С. 106—115.
21. *Присяжный В.Д., Ткаленко Д.А., Чмиленко Н.А. и др.* // Доп. НАН України. -2000. -№ 9. -С. 145—147.
22. *Реми Г.* Курс неорганической химии. -М.: Мир, 1974. -Т. 2.
23. *Сирота Д.С., Пчельников А.Г.* // Защита металлов. -2004. -**40**, № 1. -С. 47—51.
24. *Сирота Д.С., Пчельников А.Г.* // Там же. -2004. -**40**, № 5. -С. 491—497.
25. *Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р.* Основы современного электрохимического анализа. -М.: Мир, 2003.
26. *Феттер К.* Электрохимическая кинетика. -М.: Химия, 1967.
27. *Локишанов В.З., Ротинян А.Л.* // Электрохимия. -1969. -**5**, № 7. -С. 873—875.
28. *Конончук Т.И., Бормашенко И.Б.* // Укр. хим. журн. -1960. -**26**, № 1. -С. 24—30.
29. *Горбачов С.В.* // Журн. физ. химии. -1950. -**24**, № 7. -С. 888—896.
30. *Городыский А.В.* Вольтамперометрия. Кинетика стационарного электролиза. -Киев: Наук. думка, 1988.
31. *Тамм Ю., Тамм Л., Варес П.* // Электрохимия. -2000. -**36**, № 11. -С. 1327—1331.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 23.07.2014