

Электрохимический синтез неплатиновых катализаторов реакции выделения водорода

Кузнецов В.В.¹, Гамбург Ю.Д.²,
Жалнеров М.В.¹, Жуликов В.В.², Баталов
Р.С.¹

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

² Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Особенности реакции катодного выделения водорода

Плотность тока обмена РВВ [А/см²] T=298.15 К

В 0.5 М Н₂SO₄:

Pt lg $i_o = -3.0$

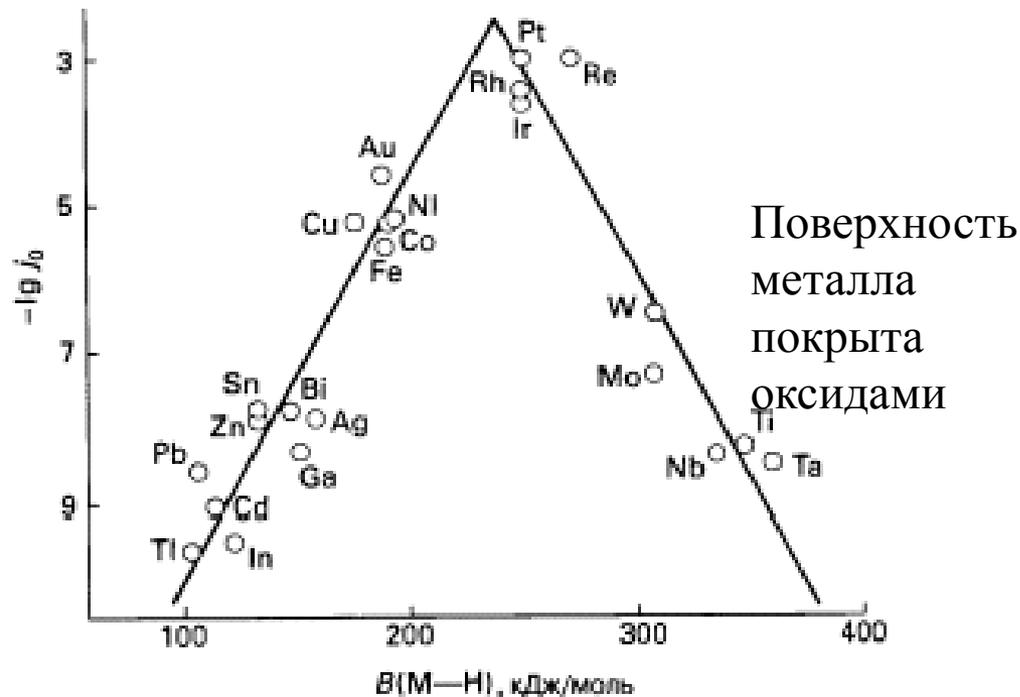
Pd lg $i_o = -3.2$

Ni lg $i_o = -5.2$

В 4.0 М NaOH:

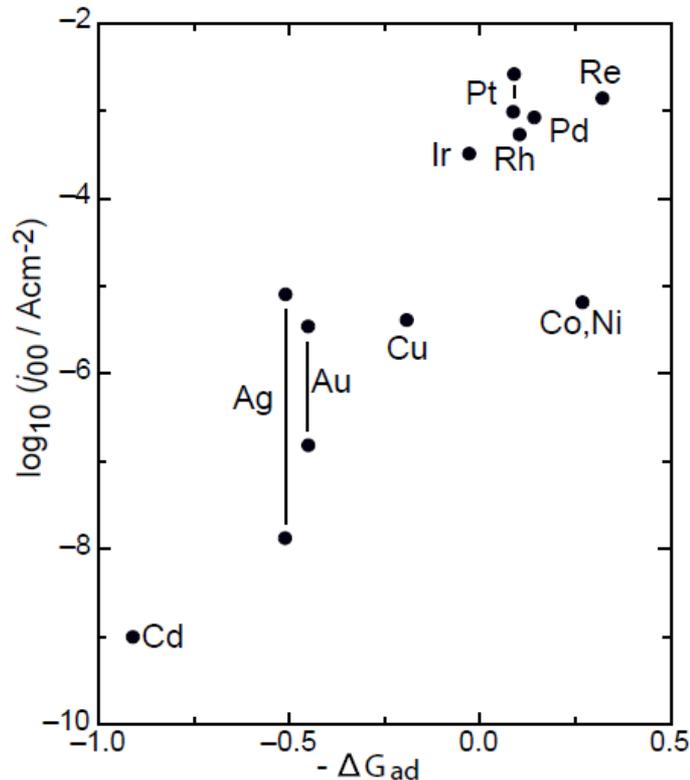
Ni lg $i_o = -5.8$

S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.* **39** (1972) 163.



Основная идея: создать систему, состоящую из металлов, расположенных на «восходящей» и «нисходящей» ветвях «вулканообразной» зависимости

Скорректированная зависимость скорости РВВ от $\Delta G_{\text{адс}}$



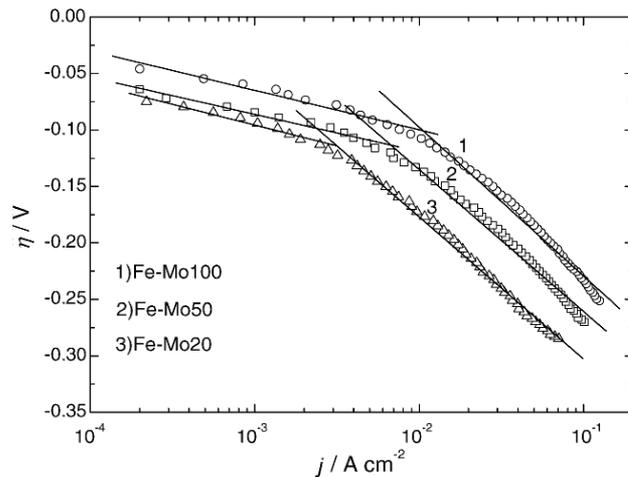
Непонятны причины столь сильного различия между Co и Ni с одной стороны и Re, Pd, Pt – с другой.

Высказано предположение о двух формах адсорбированного водорода на металлах.

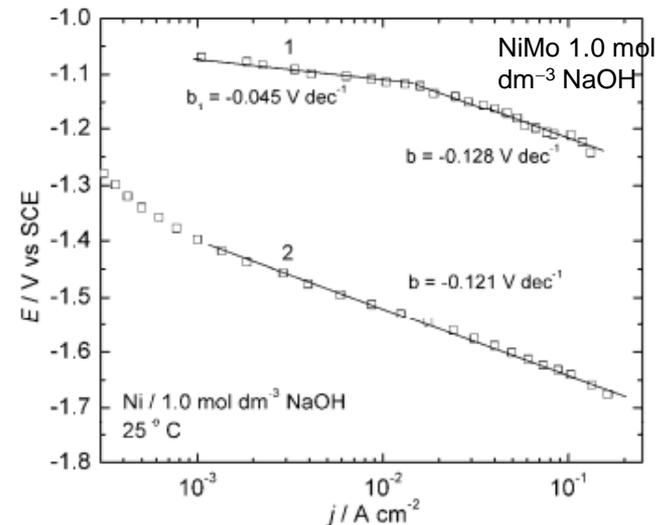
J.K. Norskov, T. Bligaard, A. Logadottir, J.R. Kitchin, J.G. Chen, S. Pandalov, and U. Stimming, *J. Electrochem. Soc.* **152**, J23 (2005).

Сложность кинетики РВВ на системах, состоящих из металла группы железа и тугоплавкого металла

- Отсутствие четко выраженной тафельской области → неопределенность в определении тока обмена
- Неопределенность определения $S_{\text{ист}}$ катода → сложно выделить собственно каталитический эффект



N.R. Elezovic et al., *Electrochimica Acta* **50** (2005) 5594



B.M. Jović et al., *J. Serb. Chem. Soc.* **77**(2) (2012) 211

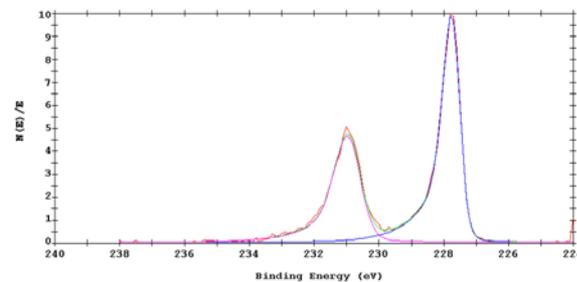
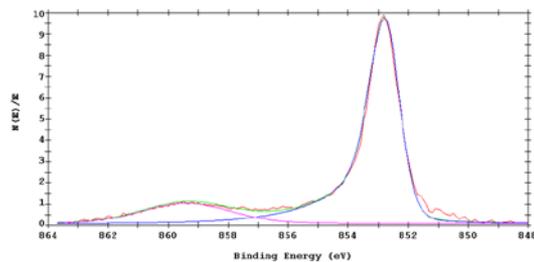
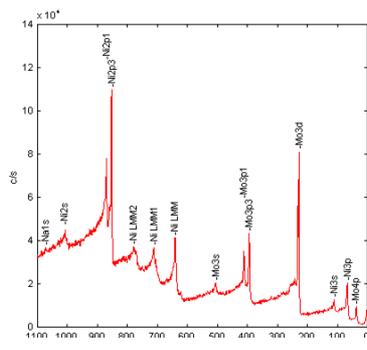
Электрохимический способ получения каталитических систем

- Использование процессов «индуцированного» осаждения*
 - Металлы включаются в состав катодного осадка в нулевой степени окисления
- Использование аммиачно-цитратных растворов

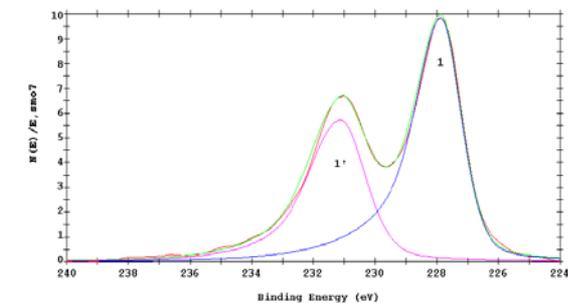
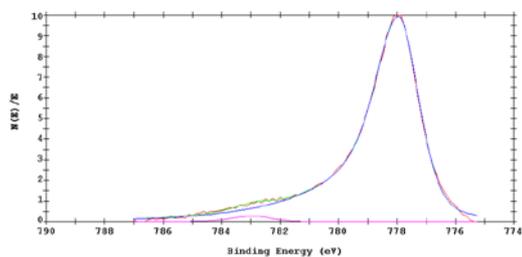
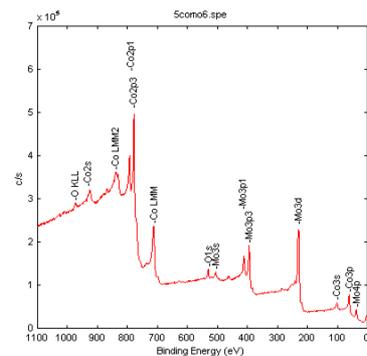
Компонент раствора, моль дм ⁻³	Синтезируемая система				
	Co–Mo	Co–W	Ni–Mo	Fe–Mo	Ni–Re
Сульфат Co(II) (или Ni(II), или Fe(III))	0.20	0.20	0.20	0.10	0.50
Молибдат (или вольфрамат, или перренат) натрия	0.04	0.10	0.04	0.04	0.05
Лимонная кислота	0.28	0.28	0.28	0.28	0.20
Хлорид аммония	0.20	0.20	0.20	0.20	–
pH	6.0	6.0	8.0	3.0	6.0
Температура, °C	25	25	25	25	60
Плотность тока осаждения А см ⁻²	0.05–0.1 5	0.05–0.15	0.05–0.15	0.05–0.15	0.05–0.2
Содержание тугоплавкого металла, ат. %	35–45	5–20	25–30	40–50	80–90

Степени окисления металлов в катодном осадке (XPS исследования)

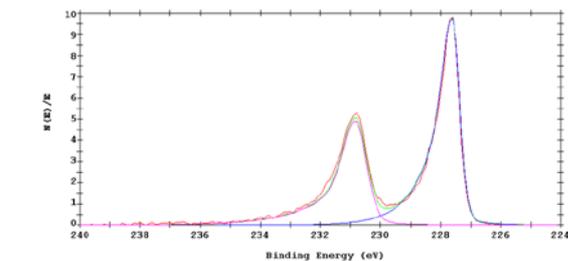
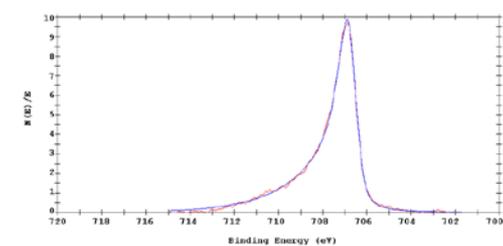
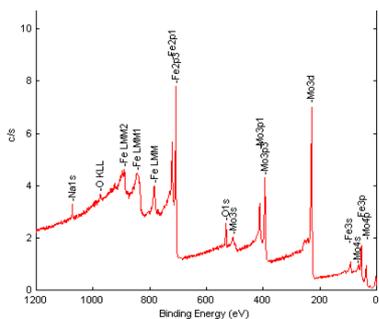
Ni-Mo



Co-Mo



Fe-Mo



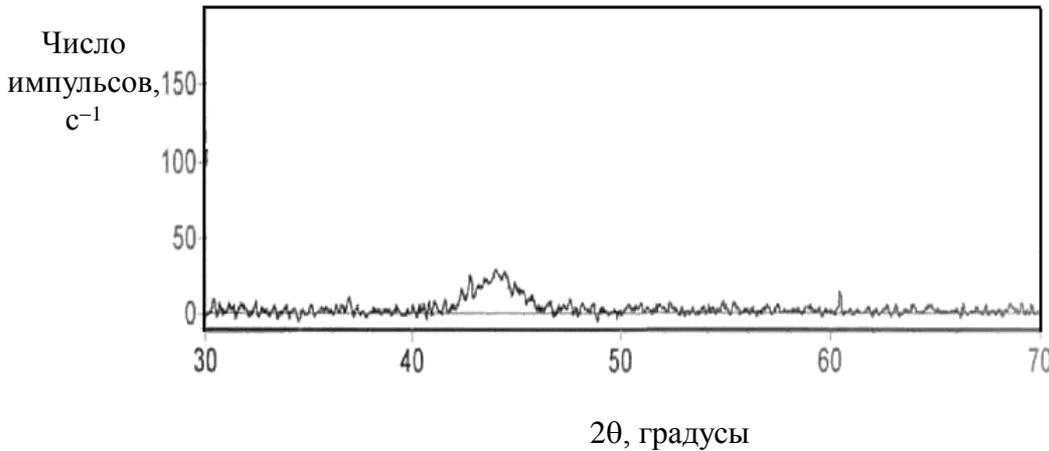
Обзорные спектры XPS

Спектры M 2p

Спектры Mo 3d

Фазовый состав полученных сплавов

- Сплавы Ni(Co,Fe)–Mo и Ni(Co,Fe)–W рентгеноаморфны, на дифрактограммах – лишь главный, сильно размытый рефлекс, например:

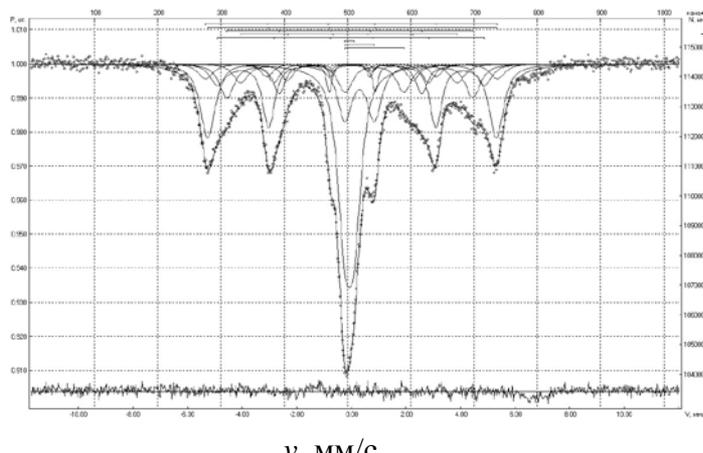


Co–Mo $\text{CuK}\alpha$

Рефлекс соответствует кубической модификации кобальта (г.ц.к.) (111)

Пересыщенные растворы Mo и W в металле группы железа ?

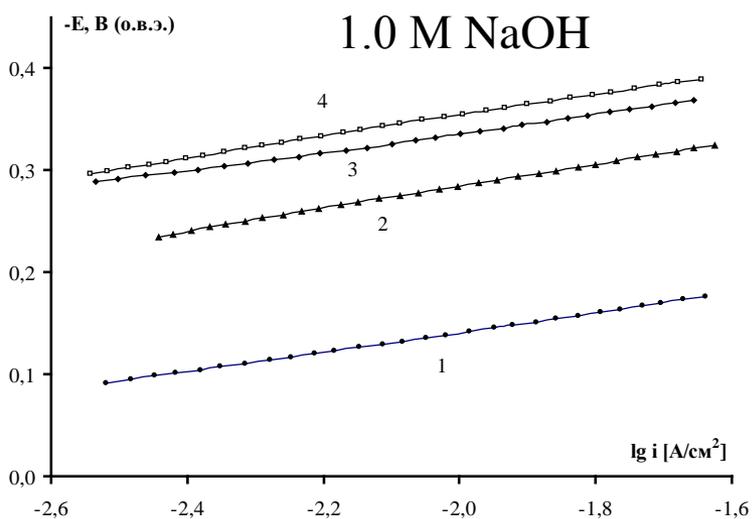
Данные мёссбаэуэвской спектроскопии (Fe–Mo)



Сплавы Ni–Re – твердые растворы никеля в рении. Никель не образует собственной фазы.

Кинетика выделения водорода на сплавах Со–Мо, полученных электролизом

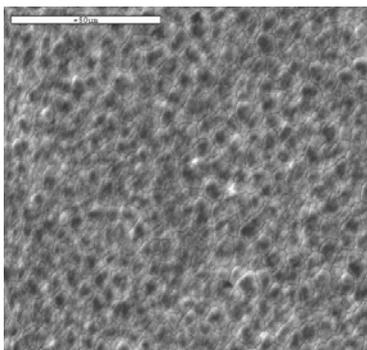
Кинетические параметры РВВ в расчете на видимую (геометрическую) поверхность электрода



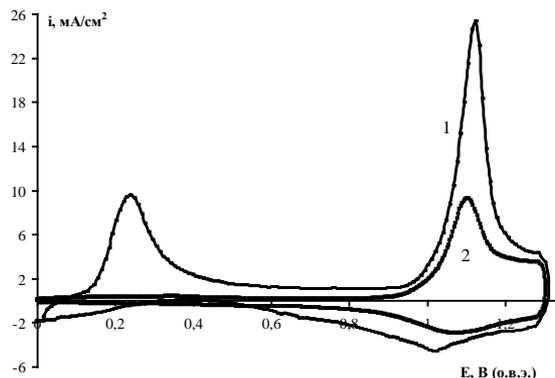
После экспериментов в растворе не было обнаружено соединений кобальта или молибдена (AES–ICP).

N	Катод	$x(\text{Mo})$, ат. %	b , мВ	i_0 , A cm^{-2}
1	Со (рН 6.0)	—	98 ± 6	1.7×10^{-5}
2	Со (рН 4.0)	—	92 ± 5	3.9×10^{-5}
3	Со–Мо	11.2	109 ± 8	5.6×10^{-5}
4	Со–Мо	40.9	96 ± 5	1.5×10^{-3}

Учет истинной площади поверхности электрода (Co–Mo)

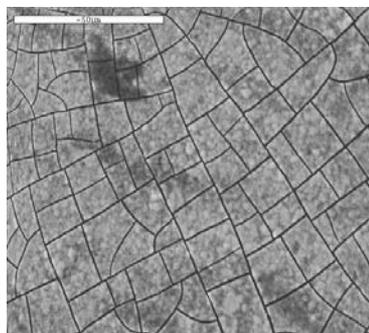


Co-Mo 40.9 ат.% Mo



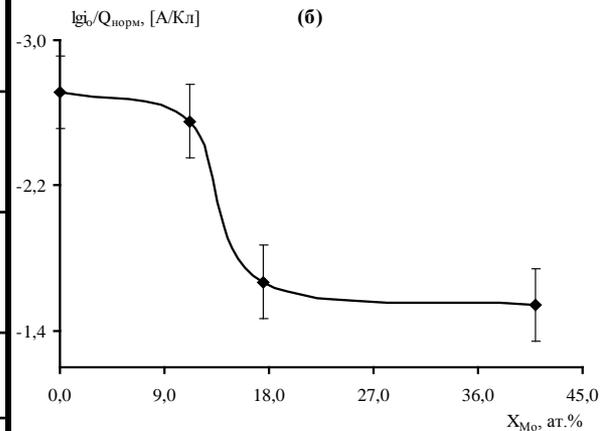
1.0 M NaOH,
20 мВ с⁻¹

*После
нормировки*



Co-Mo 11.2 ат.% Mo

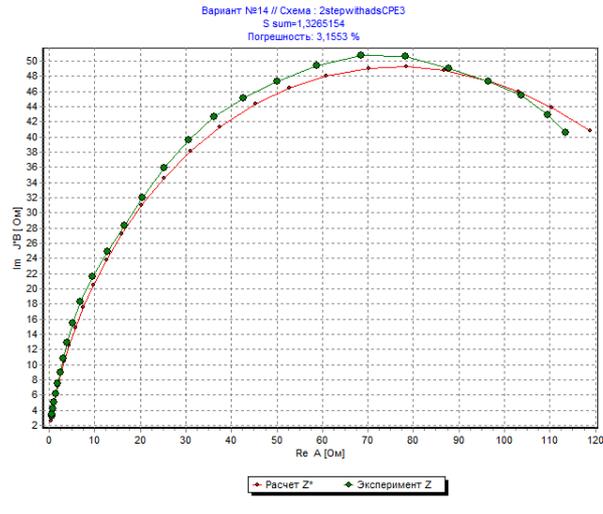
N	Катод	x(Mo) , ат.%	Q(Co(III)/Co(II), мКл см ⁻² вид. пов.
1	Co (pH 6.0)	—	8.8
2	Co (pH 4.0)	—	11.1
3	Co–Mo	11.2	19.7
4	Co–Mo	40.9	52.6



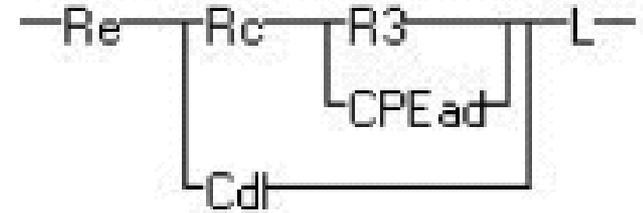
Фактор шероховатости электролитических осадков Co–Mo 100–300 Ch. Fan, J.
Electrochem. Soc. **141** (1994) 382 (импедансные измерения)

Импедансные измерения (Co–Mo и Ni–Re)

• Co–Mo

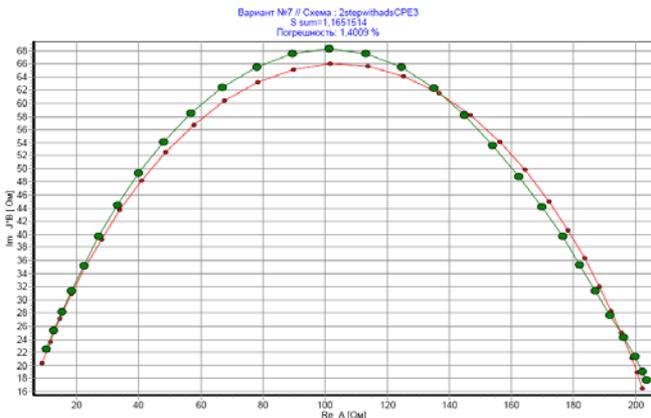


$C_{dl} = 2127 \text{ мкФ}$
 см^{-2} видимой
 поверхности
 ($f = 106 ?$)



Двустадийный
 процесс с адсорбцией
 промежуточного
 продукта, модель
 Фрумкина–Мелик-
 Гайказяна

• Ni–Re



$C_{dl} = 86 \text{ мкФ}$
 см^{-2} видимой
 поверхности
 ($f = 4 ?$)

Потенциостатические
 условия

$E = -0.1 \text{ В (о.в.э.)}$

Феноменологическое моделирование реакции выделения водорода на Со–Мо- катадах

- Реакция Фольмера $\text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{H}_{\text{ат}} + \text{OH}^-$

$$v_{\Phi} = v_{\text{o}\Phi} \left\{ \frac{1 - \theta_{\text{H}}}{1 - \theta_{\text{равн,Н}}} \exp\left(-\frac{\alpha_{\Phi} F \eta}{RT}\right) - \frac{\theta_{\text{H}}}{\theta_{\text{равн,Н}}} \exp\left[\frac{(1 - \alpha_{\Phi}) F \eta}{RT}\right] \right\}$$

- Реакция Гейровского $\text{H}_{\text{ат}} + \text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^-$

$$v_{\Gamma} = v_{\text{o}\Gamma} \left\{ \frac{\theta_{\text{H}}}{\theta_{\text{равн,Н}}} \exp\left(-\frac{\alpha_{\Gamma} F \eta}{RT}\right) - \frac{1 - \theta_{\text{H}}}{1 - \theta_{\text{равн,Н}}} \exp\left[\frac{(1 - \alpha_{\Gamma}) F \eta}{RT}\right] \right\}$$

- Реакция Тафеля $\text{H}_{\text{ат}} + \text{H}_{\text{ат}} \rightleftharpoons \text{H}_2$

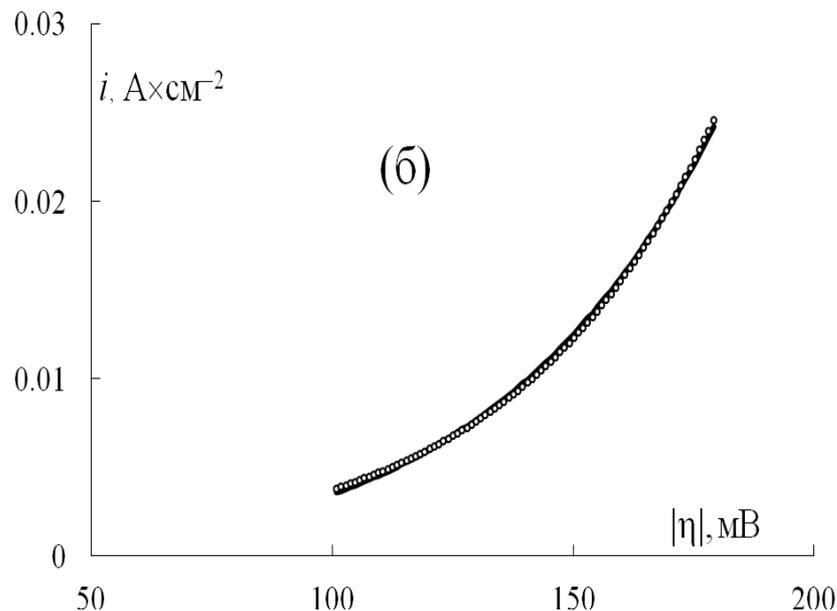
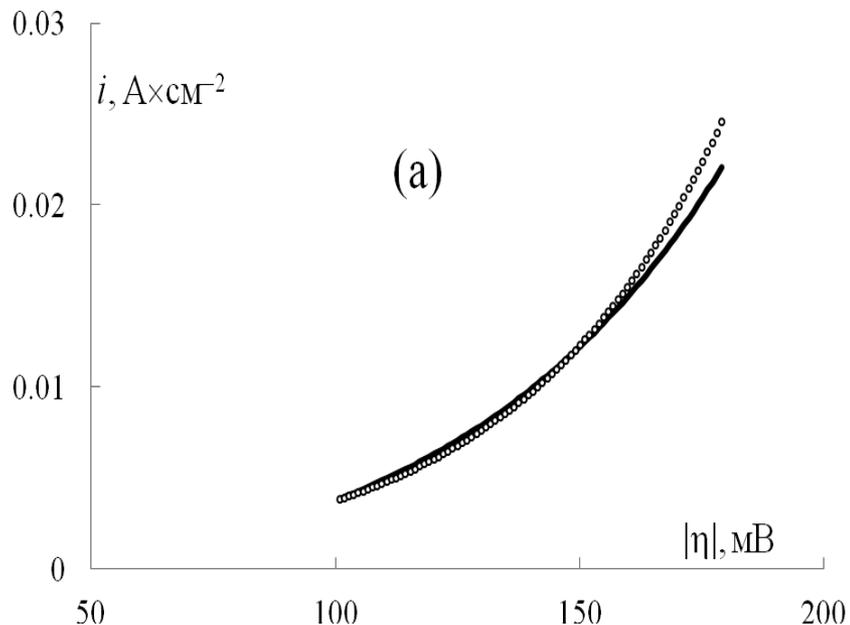
$$v_{\text{T}} = v_{\text{oT}} \left[\left(\frac{\theta_{\text{H}}}{\theta_{\text{равн,Н}}} \right)^2 - \left(\frac{1 - \theta_{\text{H}}}{1 - \theta_{\text{равн,Н}}} \right)^2 \right]$$

- Условие стационарности

$$v = v_{\Phi} = v_{\Gamma} + 2v_{\text{T}}$$

- Подстановка в условие стационарности выражений для реакций Фольмера, Гейровского и Тафеля приводит к квадратному уравнению относительно θ_{H} , что позволяет выразить скорости элементарных стадий и ток, протекающий через катод.
- Оптимизация модели проводилась методом нелинейной регрессии (MathCad 15[®]). Итоговое выражение содержало 4 параметра, подлежащие оптимизации $i_{\text{o}\Phi}$, $i_{\text{o}\Gamma}$, $v_{\text{o}\Gamma}$ и $\theta_{\text{равн,Н}}$ ($i_{\text{o}\Phi} = F \times$; $i_{\text{o}\Gamma} = F \times v_{\text{o}\Gamma}$).
- Математическая обработка результатов проводилась для $|\eta| > 0.1\text{В}$, чтобы пренебречь токами растворения материала катода
- В первом приближении энергетическая неоднородность поверхности катода не учитывалась. Коэффициенты переноса электрохимических стадий приняты равными 0.5.

Результаты расчетов для Со–Мо-катодов

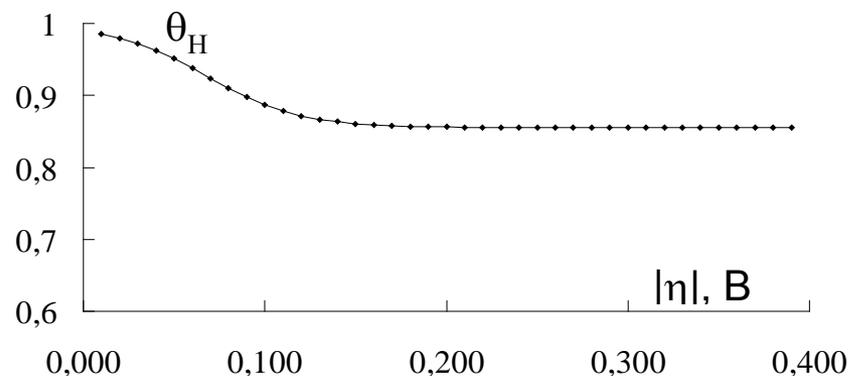


По маршруту Фольмера-
Гейровского без учета реакции
Тафеля

С учетом стадии Тафеля

Точками выделены экспериментальные данные,
проведена аппроксимирующая прямая.

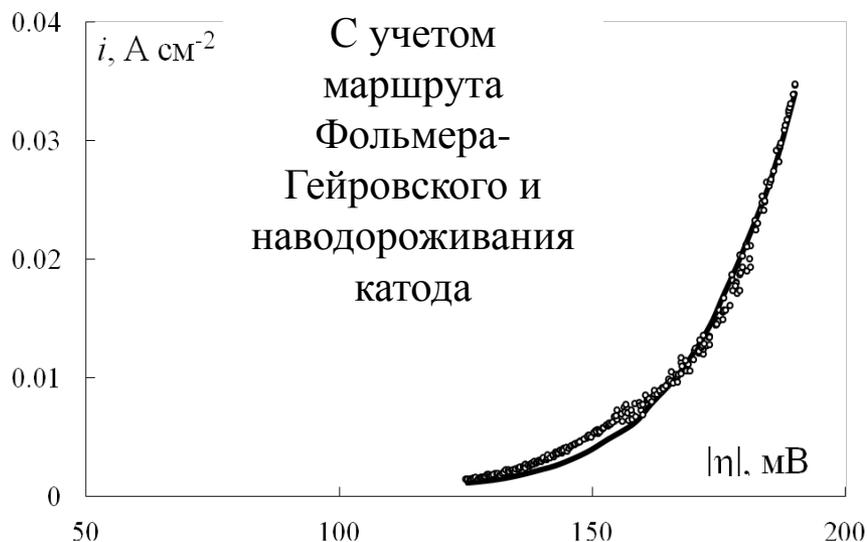
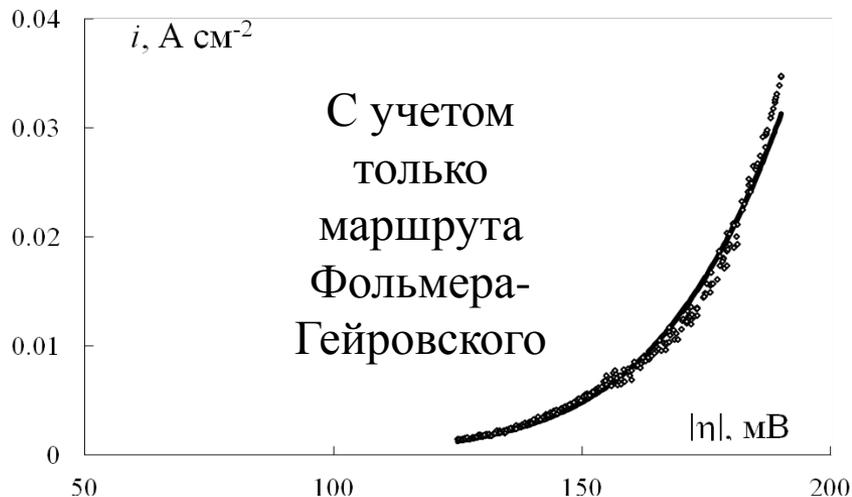
Зависимость степени
заполнения поверхности
катода $\theta_{\text{ат}}$ от
перенапряжения РВВ
(Co–Mo)



Расчетные кинетические параметры РВВ на
кобальтсодержащих катодах

Материал катода	$\lg i_{\text{оФ}}$ [А/см ²]	$\lg i_{\text{оГ}}$ [А/см ²]	$\lg \nu_{\text{оГ}}$ [моль/см ² ×с]	$\theta_{\text{равн.}}$ H	Остаточная дисперсия
Co–Mo (41 ат. % Mo)	–4.41	–3.36	–4.96	0.999	3.4×10^{-8}
Co	–5.91	–4.02	–3.31	0.814	1.0×10^{-8}
Co–W (18 ат.% W)	–5.01	–1.36	–4.37	0.988	3.3×10^{-8}

Результаты расчетов для Ni-Re-катодов



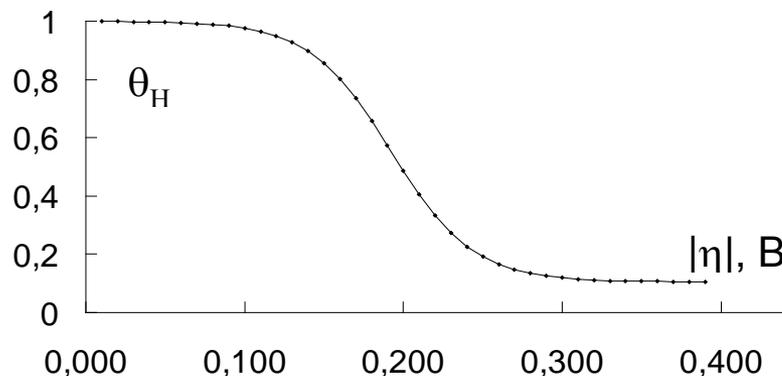
Попытка учесть реакцию Тафеля (по аналогии с Co-Mo-катадами) не привела к положительному результату: v_0 , v_T оказалась отрицательной, что лишено физического смысла. Было предположено, что при протекании реакции происходит существенная диффузия $H_{ат}$ вглубь материала катода (наводороживание).

$$v_{\text{наводороживания}} = k \times \theta_H$$

Условие стационарности:

$$v = v_{\Phi} = v_{\Gamma} + 2v_T + v_{\text{дифф, наводороживание}}$$

Зависимость степени
заполнения поверхности
катода θ_{H} от
перенапряжения РВВ
(Ni–Re)



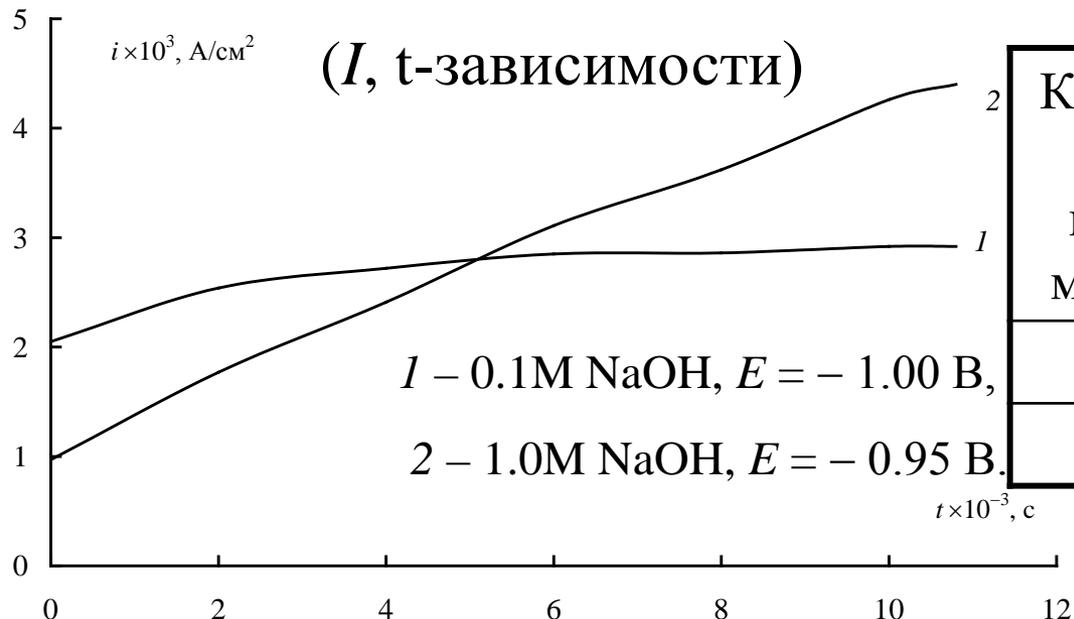
Расчетные кинетические параметры РВВ на Ni–Re катодах

Материал катода	$\alpha_{\text{Ф}}=\alpha_{\text{Г}}$	$\lg i_{\text{оФ}}$ [А/см ²]	$\lg i_{\text{оГ}}$ [А/см ²]	$\nu_{\text{оГ}}$ МОЛЬ/СМ ² ×С	$\lg k_{\text{навод}}$ [МОЛЬ/СМ ² ×С]	$\theta_{\text{равн, Н}}$	Остаточная дисперсия
<i>с учетом только маршрута Фольмера-Гейровского</i>							
Ni–Re (88 ат. %Re)	0.5	–6.35	–2.11	–	–	0.997	6×10^{-7}
<i>с учетом маршрута Фольмера-Гейровского и наводороживания катода</i>							
Ni–Re (88 ат. %Re)	0.5	–6.41	–3.21	–	–2.97	0.999	3.2×10^{-7}
Ni–Re (70 ат. %Re)	0.5	–6.49	–3.09	–	–2.45	0.999	1.6×10^{-7}
<i>с учетом маршрутов Фольмера-Гейровского, Фольмера-Тافеля и наводороживания катода</i>							
Ni–Re (88 ат. %Re)	0.6	–6.68	–2.31	2.4×10^{-8}	–2.78	0.999	6.2×10^{-7}

Устойчивость предложенных систем в процессе электролиза (на примере Fe–Mo катода, самая неустойчивая система)

Потенциостатические
транзиенты тока

В растворе после
эксперимента
(25°C):



Концентрация щелочи, моль дм ⁻³	Концентрация, мг дм ⁻³	
	Fe	Mo
0.1	<0.01	0.23
1.0	2.0	1.1

При электролизе в 0.1 М растворе гидроксида натрия по данным XPS происходит некоторое удаление молибдена из поверхностного слоя катода. Уменьшение каталитической активности компенсируется увеличением $S_{\text{ист}}$ катода (*dealloying. selective leaching*).

Для Co–Mo-катодов отмечается некоторое количество молибдена в 1.0 М растворе NaOH после электролиза (0.11 мг дм^{-3} , 3 часа опыта), кобальт не обнаружен (при 25°C)

Для Ni-Re-катодов ни никель, ни рений в растворе после электролиза не обнаружены (25°C).

В кислых растворах наблюдается заметное растворение никеля.

Требуются более длительные испытания катодов, особенно при повышенных температурах.

Сравнение синтезированных катодных материалов с другими системами, предложенными в литературе

Материал катода	Способ получения	Раствор	$t, ^\circ\text{C}$	Плотность тока РВВ при катодном перенапряжении, $i \times 10^3, \text{A cm}^{-2}$		
				125 мВ	150 мВ	175 мВ
Ni–Mo	Электродуговая плавка	1.0 М NaOH	25	0.6	1.0	1.6
Ni ₂ P	Химический синтез	1.0 М KOH	25	1.0	1.8	3.5
Mo ₂ C	Коммерческий образец	1.0 М KOH	25	1.0	2.0	3.5
MoB	Коммерческий образец	1.0 М KOH	25	~0.5	1.0	2.0
NiFeS	Электроосаждение	6.0 М NaOH	25	20	50	85
Co–Mo	Электроосаждение	1.0 М NaOH	22	6.5	12.3	22.4
Ni–Re	Электроосаждение	1.0 М NaOH	22	1.4	5.2	15.3

Выводы

- Системы, содержащие тугоплавкий металл и металл группы железа и получаемые электроосаждением, перспективны в качестве катодов РВВ в щелочных средах.
- Полученные электроосаждением системы содержат металлы в нулевой степени окисления.
- Увеличение скорости РВВ связано как с увеличением истинной площади поверхности катода, так и с собственным электрокаталитическим эффектом.
- Маршрут РВВ на исследуемых сплавах сложен: нужно, по крайней мере, учитывать реакции Фольмера, Гейровского и Тафеля, а также, в случае Ni–Re-катодов, и процессы диффузии $H_{ат}$ вглубь материала катода.
- Синтезированные материалы обладают достаточной устойчивостью при $25^{\circ}C$ в течение нескольких часов, однако для оценки возможности их практического применения необходимы дополнительные испытания.
- Величина каталитического эффекта, обнаруженного на синтезированных образцах, сопоставима с результатами, приведенными в открытой научной периодике.

Большое
спасибо за
внимание!