



УДК 546.281:541.138

© 2007

В. А. Лавренко, А. Д. Чиркин, В. А. Швець

Катодное выделение водорода на дисилицидах титана, вольфрама и молибдена и соответствующих металлах

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Ю. М. Солониным)

The cathodic hydrogen evolution on titanium, tungsten, and molybdenum disilicides, as well as on the corresponding metals, has been studied in a 3% NaCl solution at 20 °C. The transition metal silicides reveal higher overvoltage than corresponding metals. Two different mechanisms of hydrogen evolution have been established. The slowed down discharge mechanism proved to be characteristic of TiSi₂, WSi₂, and MoSi₂, while the electrochemical desorption one is valid for the respective metals. This correlates with the work functions and hydrogen adsorption energies for metals and disilicides under study.

Несмотря на то что электрохимическое выделение водорода изучается сравнительно давно, все еще остаются экспериментальные области, где не составлено целостное представление о механизме процесса, в частности, применительно к материаловедению неорганических материалов. В классических работах московской школы электрохимии были заложены основы современной теории катодного выделения водорода [1–3]. В настоящее время реакция выделения водорода используется для характеристики реакционной способности металлических сплавов [4–6], в коррозионных исследованиях [7], а также при изучении процессов гидрирования материалов [8]. Однако в литературе очень мало работ по катодному выделению водорода на силицидах переходных металлов [9, 10]. Поскольку в нашей предыдущей работе [11] рассматривались особенности анодных процессов на силицидных электродах в качестве модели коррозионного разрушения материала, изучение катодных процессов в тех же условиях (3%-ный раствор NaCl) необходимо для создания целостной модели коррозионного поведения дисилицидов титана, молибдена и вольфрама.

Катодные поляризационные кривые были сняты на образцах TiSi₂, WSi₂ и MoSi₂, использованных в [11], в потенциодинамическом режиме при развертке потенциала 0,5 мВ/с на потенциостате ПИ-50-1. Электрохимическая ячейка, заполненная 3%-ным раствором NaCl, состояла из керамического катода, платинового анода и хлорсеребряного электрода сравнения. Потенциалы в работе приведены относительно стандартного электрода Ag | AgCl | KCl. Для сопоставления процессов выделения водорода на дисилицидах и соответствующих металлах были сняты катодные поляризационные кривые для титана, вольфрама и молибдена

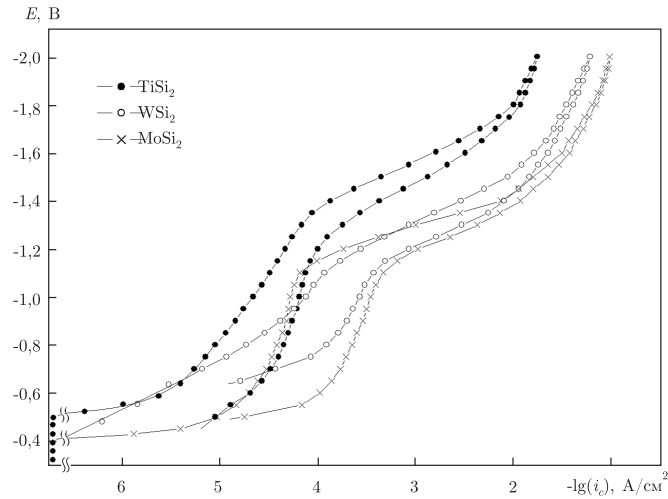


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые для дисилицидов TiSi_2 , WSi_2 и MoSi_2

в аналогичных условиях. Все поляризационные кривые снимали в режиме прямого и обратного хода.

Полученные экспериментально катодные поляризационные кривые представлены на рис. 1, 2. Следует отметить, что мы не рассчитывали перенапряжение водорода для данных объектов, а привели зависимость потенциала от плотности тока относительно стандартного электрода сравнения. Это корректно при сопоставлении катодных и анодных кривых, полученных в одинаковых условиях. Кроме того, поскольку 3%-ный раствор NaCl имеет $\text{pH} \sim 7$, перенапряжение выделения водорода будет завышено на величину $\Delta\eta_{\text{H}_2} = 2,303(RT/F)\Delta\text{pH}$, что составляет $\sim 0,35$ В.

На всех полученных нами катодных поляризационных кривых наблюдается три участка: экспоненциальные при малой и высокой поляризации и находящийся между ними тафелевский линейный участок, соответствующий выделению водорода. Как известно [12], экспоненциальные участки характерны для адсорбционно-десорбционных процессов (кислорода при малой поляризации и водорода — при высокой).

В случае дисилицида титана (см. рис. 1) катодный ток появляется лишь после потенциала $-0,5$ В (имеет место поляризация электрода). Аналогичное явление наблюдалось и в случае анодной поляризационной кривой [11]. Поскольку подобное не наблюдается на чистом титане и других дисилицидах (WSi_2 и MoSi_2), такое поведение TiSi_2 можно объяснить существующей а priori на поверхности дисилицида титана тонкой пленкой $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, образовавшейся на воздухе. Вплоть до начала выделения водорода при $-1,35$ В наблюдается линейная зависимость потенциала от плотности тока, характерная для десорбции кислорода с поверхности электрода по реакции



Прямая линия, в общем, не характерна для десорбционных процессов, но в данном случае имеет место вследствие большого количества сорбированного кислорода на поверхности титана и его бинарных соединений. Аналогичный прямой участок наблюдается и на металлическом титане (см. рис. 2). В то же время обратная поляризационная кривая в этой же области потенциалов имеет экспоненциальную форму, что подтверждает вышесказанное

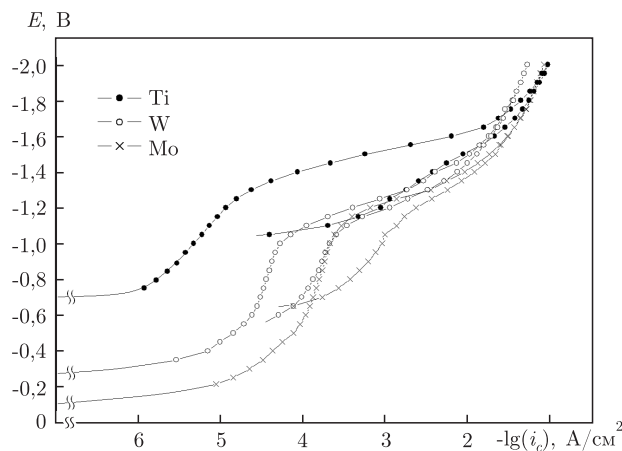


Рис. 2. Катодные поляризационные кривые для титана, вольфрама и молибдена

и соответствует адсорбции кислорода из электролита. Реакция (1) на поверхности дисилицидов молибдена и вольфрама проходит с заметно меньшим перенапряжением, что связано с их меньшим сродством к кислороду, чем у титана и его соединений.

Кинетика выделения водорода на дисилицидах Ti, Mo и W описывается соответствующими тафельскими прямыми $E = a + b \lg i_c$ с коэффициентом b , составляющим в среднем $\sim 0,20$ (табл. 1). При этом скорость процесса падает в ряду $\text{TiSi}_2\text{—WSi}_2\text{—MoSi}_2$, что согласуется с механизмом замедленного разряда для материалов с низкой энергией адсорбции [13], которыми являются бинарные тугоплавкие соединения.

Элементарная стадия разряда



должна протекать тем быстрее, чем ближе ион будет находиться к поверхности электрода, при этом некулоновские адсорбционные силы будут способствовать этому процессу. С другой стороны, наблюдается четкая корреляция между скоростью катодного выделения водорода на дисилицидах и соответствующими работами выхода электрона, возрастающими в ряду $\text{TiSi}_2\text{—WSi}_2\text{—MoSi}_2$ (см. табл. 1). Чем выше работа выхода электрона, тем выше энергия адсорбции одноэлектронного атома адсорбата (водорода), следовательно, тем выше скорость катодного выделения водорода. В случае дисилицида титана работа выхода электрона заметно меньше (3,95 эВ) соответствующих величин для WSi_2 (4,62 эВ) и MoSi_2 (4,73 эВ), что и приводит к значительно большему перенапряжению выделения водорода на TiSi_2 (см. рис. 1).

Зависимость электродного потенциала от плотности тока при выделении водорода на титане, вольфраме и молибдене представлена на рис. 2. Участок поляризационной кривой,

Таблица 1. Параметры перенапряжения выделения водорода (тафельские коэффициенты a и b), работа выхода электрона φ [15]

Показатели	Дисилициды			Металлы		
	TiSi ₂	WSi ₂	MoSi ₂	Ti	W	Mo
b	0,18	0,20	0,19	0,11	0,16	0,16
a	2,22	1,91	1,76	1,84	1,76	1,71
φ , эВ	3,95	4,62	4,73	3,52	4,50	4,30

относящийся к десорбции кислорода в интервале E от $-0,1$ до $-1,2$ В, на всех трех металлах носит экспоненциальный характер. При этом десорбция кислорода с поверхности Ti описывается скорее прямой линией (в более поздней стадии), параллельной соответствующей прямой, описывающей десорбцию кислорода с поверхности дисилицида титана. Подобный характер десорбции аналогично объясняется большим сродством титана и его соединений к кислороду. В случае молибдена и вольфрама десорбционные кривые имеют одинаковую форму, как и для соответствующих силицидов, и находятся в одной области потенциалов.

Катодное выделение водорода на Mo и W описывается тафелевскими прямыми с коэффициентами $b \sim 0,16$, в то время как выделение водорода на титане в области потенциалов от $-1,3$ до $-1,5$ В происходит со скоростью, меньшей более чем на порядок. Кроме того, тафелевский участок выделения водорода на титане имеет меньший наклон ($b = 0,11$), что связано с процессом образования гидрида при взаимодействии титана с атомарным водородом (*in statu nascendi*). Образование гидрида TiH_x подтверждается существенным гистерезисом прямого и обратного хода соответствующей поляризационной кривой, что не наблюдается ни на молибдене и вольфраме, ни на соответствующих дисилицидах. Даже в случае $TiSi_2$ подобный гистерезис экспериментально не наблюдается вследствие меньшей активности связанного в силициде титана в реакции гидридообразования. С другой стороны, снижение скорости выделения водорода на титане наблюдается не только по отношению к металлам шестой группы, скорость выделения водорода на которых соизмерима со скоростью этого процесса на соответствующих дисилицидах, но и по отношению к собственному дисилициду.

При потенциалах $E < -1,6$ В на дисилицидах и соответствующих металлах катодные поляризационные кривые снова приобретают экспоненциальный характер, что соответствует десорбции молекулярного водорода, присутствие которого на поверхности электрода в целом тормозит электрохимический процесс.

Лимитирующей стадией катодного выделения водорода на титане, вольфраме и молибдене является процесс электрохимической десорбции водорода по реакции



Сопоставление параметров перенапряжения выделения водорода и работ выхода электрона для соответствующих металлов (см. табл. 1) указывает на существование корреляции между ними, хотя и не такой очевидной, как в случае выделения водорода на дисилицидах. Однозначно очевидно, что большая величина перенапряжения выделения водорода на титане соответствует работе выхода электрона $3,52$ эВ, значительно меньшей соответствующих величин для W и Mo. Однако корреляция не наблюдается в самой шестой группе, где $\varphi_W > \varphi_{Mo}$, в то время как $a_W \approx a_{Mo}$. Остается предположить, что параметры перенапряжения выделения водорода на вольфраме и молибдене в пределах экспериментальной погрешности близки. Очевидно также, что сопоставление работ выхода электрона является корректным лишь в случае, когда разница между соответствующими величинами довольно большая ($\Delta\varphi \geq 0,5$ эВ), например, при сравнении металлов IV и VI групп.

Более строгим подходом было бы сопоставлять соответствующие энергии адсорбции атомов водорода. Однако данные по энергии газовой адсорбции водорода на металлах варьируются при переходе от одной кристаллографической грани монокристалла к другой, к тому же, включают в себя энергии других адсорбционных форм (в том числе и молекулярных) [14]. Поэтому средняя работа выхода электрона, измеренная с помощью множества

экспериментальных методик на поликристаллах, является более корректной величиной при сопоставлении со скоростями катодного выделения водорода.

Обобщая литературные данные и результаты проведенного исследования, все материалы можно разделить на три группы: с низкой, средней и высокой энергией адсорбции атомарного водорода.

1. Энергия адсорбции атомов водорода мала. Вероятность встречи адсорбированных на поверхности атомов водорода ничтожна и рекомбинации почти нет. Электрохимическая десорбция также невозможна из-за очень большого удаления адсорбированных атомов от катода и малой величины плотности их слоя на нем. Может происходить только медленный разряд ионов H^+ (или H_3O^+) с последующей быстрой рекомбинацией атомов водорода в прикатодном объеме электролита. Скорость разряда растет по мере увеличения энергии адсорбции. Такой механизм характерен для металлов с малой энергией адсорбции (Ag, Au, Zn, Cd, In, Hg, Pb, Tl,), а также бинарных тугоплавких соединений с существенным вкладом ковалентных химических связей (бориды, карбиды, нитриды, силициды).

2. По мере возрастания энергии адсорбции W_H увеличивается плотность слоя адсорбированных атомов и начинается процесс поверхностной рекомбинации. Скорость этого процесса при дальнейшем росте W_H остается примерно постоянной в случае, если поверхность катода бездефектна, либо постепенно замедляется, если адсорбция имеет место, главным образом, на дефектах кристаллической решетки и границах зерен поликристалла. Адсорбированные атомы находятся все еще слишком далеко от поверхности катода, приближающиеся к ним ионы H_3O^+ еще не могут оторвать электрон и электрохимическая десорбция не идет. Это характерно для таких металлов как Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Fe, Co и Ni.

3. Дальнейший рост энергии адсорбции водорода постепенно “парализует” рекомбинацию на дефектах структуры поверхности катода, адсорбированный слой становится достаточно плотным и близко прижатым к поверхности. Тогда начинает работать механизм электрохимической десорбции в результате прямого образования молекулы водорода по реакции (3). Механизм электрохимической десорбции характерен для металлов с высокой энергией адсорбции: Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re.

Таким образом, приведенные соображения вполне адекватно объясняют результаты экспериментального исследования: катодное выделение водорода на дисилицидах *d*-металлов происходит по механизму замедленного разряда, тогда как для соответствующих металлов лимитирующей стадией является электрохимическая десорбция водорода.

1. Dogonadze R. R., Kuznetsov A. M., Levich V. G. Theory of hydrogen-ion discharge on metals: Case of high overvoltages // *Electrochim. Acta.* – 1972. – **39**. – P. 1025–1044.
2. Кристаллик Л. И. Скорости элементарных стадий и механизм катодного выделения водорода. II // *Журн. физ. химии.* – 1960. – **38**. – С. 117–126.
3. Кристаллик Л. И. Адсорбционное равновесие и кинетика при взаимодействии адсорбированных на металле атомов через поверхностный электронный газ // Там же. – 1959. – **33**. – С. 2729–2731.
4. Davydov A., Rybalka K. V., Beketaeva L. A. et al. The kinetics of hydrogen evolution and oxygen reduction on Alloy 22 // *Corrosion Science.* – 2005. – **44**, No 1. – P. 195–215.
5. Rosalbino F., Borzone G., Angelini E. et al. Hydrogen evolution reaction on Ni-RE (RE=rare earth) crystalline alloys // *Electrochim. Acta.* – 2003. – **48**, No 25–26. – P. 3939–3944.
6. Ohmori T., Go H., Nakayama A. et al. Influence of sputtering parameters on hydrogen evolution overvoltage in sputter-deposited Co-Mo alloy electrode // *Materials Letters.* – 2001. – **47**, No 3. – P. 103–106.
7. Jianrui L., Yina G., Weidong H. Study on the corrosion resistance of phytic acid conversion coating for magnesium alloys // *Surface and coating technology.* – 2006. – **201**, No 3–4. – P. 1536–1541.
8. Петрий О. А., Васина С. Я., Коробов И. И. Электрохимия гидридообразующих интерметаллических соединений и сплавов // *Усп. химии.* – 1996. – **65**, № 3. – С. 195–210.

9. Maier C. U., Specht M., Bilger G. Hydrogen evolution on platinum-coated *p*-silicon photocathodes // Internat. J. of Hydrogen Energy. – 1996. – **21**, No 10. – P. 859–864.
10. Vijn A. K., Belanger G., Jacques R. Electrochemical reactions of iron silicide surfaces in sulphuric acid // Materials Chemistry and Physics. – 1988. – **20**, No 6. – P. 529–538.
11. Чиржин А. Д., Лавренко В. А., Панасюк А. Д. и др. Формирование оксидных нанопленок на поверхности дисилицидов титана, молибдена и вольфрама при анодной поляризации // Доп. НАН України. – 2006. – № 12. – С. 96–101.
12. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. – Москва: Высш. шк., 1975. – 586 с.
13. Лавренко В. А., Мельник В. М., Ягупольская Л. Н. и др. Изучение с помощью циклотронного резонанса разряда водородных ионов на металлах и роль этой стадии в процессе электролитического выделения водорода // Докл. АН СССР. – 1973. – **213**, № 1. – С. 126–128.
14. Робертс М., Макки Ч. Химия поверхности раздела металл – газ. – Москва: Мир, 1981. – 539 с.
15. Фоменко В. С., Подчерняева И. А. Эмиссионные и адсорбционные свойства веществ и материалов. – Москва: Атомиздат, 1975. – 320 с.

Институт проблем материаловедения
им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 26.12.2006

УДК 546-31:621:832:662

© 2007

С. М. Лакиза, Л. М. Лопато, Я. С. Тищенко, В. В. Ткач

Поверхня ліквідусу діаграми стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2\text{—Gd}_2\text{O}_3$ в області, що багата на Al_2O_3

(Представлено академіком НАН України С. О. Фірстовим)

A liquidus surface for the Al_2O_3 -rich corner of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2\text{—Gd}_2\text{O}_3$ system is constructed. No ternary compounds were found in the system under study. The ternary transformation point and the ternary eutectic point are discovered. The ternary eutectic $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—GdAlO}_3\text{—F—HfO}_2$ exhibits the cooperative phase growing mechanism which allows one to obtain composite materials by the method of eutectic directional solidification.

Вивчення систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2\text{—Ln}_2\text{O}_3$ (Ln — лантаноїди, У) є актуальним, оскільки матеріали на основі HfO_2 мають вищу температуру плавлення, більш високу хімічну стабільність та нижчий коефіцієнт термічного розширення у порівнянні з цирконієвмісними матеріалами [1].

Подвійні обмежуючі системи вивчено детально у роботах [2–10]. Ліквідус діаграми стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2$ — евтектичного типу з координатами евтектики 33%* HfO_2 , 1890 °С [2]. Нові фази в системі не утворюються. На ліквідусі знаходиться також метатектична точка з координатами 18% Al_2O_3 , 2470 °С, що відтворює нонваріантний процес фазового перетворення $F \rightleftharpoons T + \text{рідина}$ (L) твердих розчинів на основі HfO_2 з кубічною структурою типу флюориту (F) у тверді розчини з тетрагональною структурою (Т). Фазове перетворення твердих розчинів на основі HfO_2 з тетрагональною структурою у тверді розчини з моноклінною структурою (М) відбувається у твердому стані при 1790 °С за евтектоїдним

*Тут і надалі концентрацію наведено у % (мол.).