

УДК 541.13.669

Л.Ф. Козин, Н.В. Машкова

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА НИКЕЛЕВОМ ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ СПЛАВОМ НИКЕЛЬ—ВОЛЬФРАМ**

Определены кинетические параметры электрохимического выделения водорода из воды в 30 %-м растворе КОН на никелевом вращающемся дисковом электроде, модифицированном сплавом Ni—W при температурах 298—328 К (коэффициенты переноса электрона, угловые коэффициенты поляризационных кривых (ПК), токи обмена). Определено предельное перенапряжение при выделении водорода ( $\eta_{\text{H}}^0 = 1.421$  В) и рассчитанные из предельного перенапряжения и температурной зависимости токов обмена значения энергии активации, равные:  $E_{\eta} = 50.74$  кДж/моль и  $E_a = 64.27$  кДж/моль, свидетельствующие о кинетическом контроле скорости реакции выделения водорода. Показано, что образование моногидридов никеля и вольфрама (NiH и WH) при катодном выделении водорода оказывает влияние на величину угловых коэффициентов ПК.

При производстве водорода электролизом воды стоимость продукта технологического процесса примерно на 80 % [1] определяется затратами электроэнергии, в силу чего электролиз используется либо для получения высокочистого водорода (99.9999 % об.) в установках небольшой производительности, либо там, где имеется дешевая электроэнергия (Норвегия, Канада). Как пример, Европейское сообщество совместно с Канадой реализует проект водородной установки с электролизером мощностью 100 МВт, сооружаемой в Канаде, с дальнейшей транспортировкой части получаемого водорода (H<sub>2</sub>) морским путем в г. Гамбург. Другой путь заключается в разработке электролиза водяного пара при высоких температурах, например, в Германии при 1000 °С. В этом случае экономия энергии по сравнению с работой на обычных электролизерах составляет 30—45 % [1].

При электролитическом получении водорода затраты электроэнергии следует разделить на “полезные” по выделению водорода на катоде и “бесполезные” затраты — на выделение кислорода на аноде, величины которых зависят от перенапряжения соответствующих реакций [2]. Поэтому важнейшей проблемой получения водорода электролизом является синтез электродных материалов с малым перенапряжением выделения не только водорода (H<sub>2</sub>), но и кислорода (O<sub>2</sub>).

Металлический никель обладает высокой электрокаталитической активностью, поэтому используется с давних пор как электродный материал при получении H<sub>2</sub> электролизом воды, в топливных элементах и др. [2, 3]. Активно используют

никель в составе металлгидридных носителей водорода (LaNi<sub>5</sub>H<sub>6</sub>, Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>, в водородных картриджах [2]), а также в виде катодной матрицы электролизеров, модифицированной покрытиями карбида вольфрама, молибдена [2] и другими композитами [4].

В никельсодержащих металлгидридных картриджах адсорбированный газообразный водород растворяется в монолитной или дисперсной матрице никелида с образованием гидридов никеля. Согласно диаграмме состояния в системе H—Ni образуются три гидроксида: NiH (1.69 % мас. H), NiH<sub>2</sub> (3.32 % мас. H) и NiH<sub>4</sub> (6.43 % мас. H). Эти гидриды проявляют также способность образовывать твердые растворы с водородом [5].

При катодной поляризации поверхности никелевого электрода образующийся водород внедряется в кристаллическую решетку никеля с образованием  $\alpha$ -твердого раствора Ni—H (0.03 % ат. H) [6]. Для реакции катодного выделения водорода на никеле в 0.5—6.0 М растворах NaOH предложен двухстадийный механизм:



где NiH — новая фаза — гидрид никеля, образующаяся при субмонослойном “осаждении протона” [7]. Для доказательства образования гидроксида никеля при катодном выделении водорода [8] была применена предварительная активация поверхности никелевой подложки электроосаждением пленок палладия или никеля и продемонстрировано,

© Л.Ф. Козин, Н.В. Машкова, 2009

что активированный (электроосажденный) никель способствует абсорбции водорода материалами на никелевой подложке.

В монографии [2] показано на основе анализа зависимости токов обмена реакции электровыделения водорода (РЭВВ), энергии связи  $Me...H$  и величин перенапряжения РЭВВ от энергии Ферми и других функций, что такие металлы как W, Mo, Re, Sb, Co, Ni, а также благородные Ru, Au, Pd, Os, Pt, Rh, должны обладать малым перенапряжением выделения водорода. Можно ожидать, что при нанесении тонких слоев этих металлов, а также сплавов  $Me_1-Ni$  на поверхность никеля получаемые катодные матрицы станут также обладать малым перенапряжением для РЭВВ. В настоящей статье исследованы закономерности выделения водорода на сплаве  $Ni-W$ , нанесенном на никелевый электрод.

Поляризационные кривые были получены в 30 %-м водном растворе КОН (ч.д.а.) на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ), подготовленном следующим образом. Платиновый ВДЭ площадью  $0.2 \text{ см}^2$  механически полировали до зеркального блеска, промывали дистиллированной водой и обезжиривали этанолом. На платиновую основу осаждали никель из электролита состава [9]:  $NiSO_4$  — 200,  $NaCl$  — 13,  $H_3BO_3$  — 32 г/л, pH 5 (I) при температуре  $50^\circ C$  и плотности катодного тока  $20 \text{ mA/cm}^2$  в течение 40 мин. В качестве анода использовали металлический никель. Площадь рабочей поверхности анода значительно превышала площадь поверхности катода для обеспечения малой плотности анодного тока во избежание анодной пассивации электрода. Затем на промытый от остатков электролита никелирования (I) дистиллированной водой ВДЭ электрохимически осаждали сплав никель—вольфрам из электролита состава (г/л) [10]: вольфрам (в виде  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ ) — 68, никель ( $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ ) — 13,  $CO_2Na \cdot (C_2H_3O_2)_2$  (сегнетова соль) — 200 (сегнетовой солью был заменен натрий лимоннокислый, который рекомендован в [10]),  $NH_4Cl$  — 50,  $NH_4OH$  до pH 8.5 раствора (II). Электролиз проводили при температуре  $90^\circ C$  и плотности катодного тока  $200 \text{ mA/cm}^2$ . Согласно [10], при соблюдении этих условий на катоде осаждается сплав никель—вольфрам с содержанием вольфрама ~33 %.

На подготовленном таким образом ВДЭ снимали катодные поляризационные кривые в герметичной ячейке из пирексного стекла объемом  $0.20 \text{ дм}^3$ , катодное и анодное пространства кото-

рой были разделены стеклянным фильтром № 3.

В качестве вспомогательного электрода в анодном пространстве использовали платиновую жесть. Ячейка была снабжена капилляром Луггина, тонкий конец которого находился в непосредственной близости от поверхности электрода. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения (х.с.э.). Скорость развертки потенциала составляла  $4 \text{ мВ/с}$ . Экспериментальная ячейка была снабжена термостатирующей рубашкой. Температуру в ячейке поддерживали постоянной при помощи термостата U-4 с точностью  $\pm 0.5^\circ C$ . Для удаления растворенного кислорода воздуха раствор электролита продували высокочистым аргоном в течение 15 мин. Скорость вращения электрода составляла 980 об/мин, что позволило устранить влияние диффузии компонентов реакции в объеме электролита на скорость электродного процесса в исследованном диапазоне плотностей тока. Для исключения проникновения кислорода воздуха в электролитическую ячейку использовали гидрозатвор.

Токоподвод к ВДЭ осуществлялся через контактный узел, состоящий из вращающегося медного контактного кольца, соединенного с ВДЭ, и двух меднографитовых стержней, прижимаемых к кольцу в диаметрально противоположных точках. В движение ВДЭ приводился с помощью электродвигателя типа АВ-042-2 через систему шкивов, позволяющую обеспечивать заданную скорость вращения электрода.

Поляризационные кривые снимали с использованием потенциостата ПИ-50-1.1 и программатора ПР-8 при развертке потенциала от значения стационарного бестокового потенциала  $E_{ст}$  до  $E > E_{ст}$  (кривые прямого хода) и при развертке потенциала от  $E > E_{ст}$  до  $E = E_{ст}$  (кривые обратного хода).

На рис. 1 приведен прямой и обратный ход катодных поляризационных кривых (ПК) катодного выделения водорода из 30 %-го раствора КОН, полученных на вращающемся никелевом электроде, модифицированном вольфрамом при температурах (К): 1 — 298; 2 — 308; 3 — 318; 4 — 328; 5 — 338. Поскольку прямой и обратный ход ПК не совпадают между собой, для большей наглядности начальные участки ПК показаны на врезках рис. 1 в увеличенном в 10 раз масштабе. На ПК обратного хода отчетливо видно анодную составляющую, которая относится к реакции электрохимического

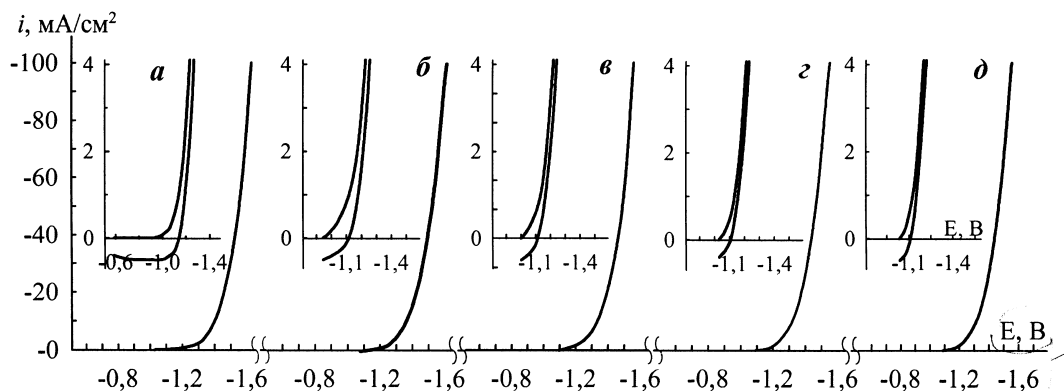
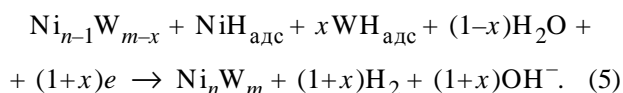
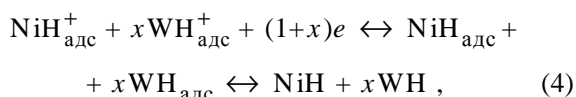
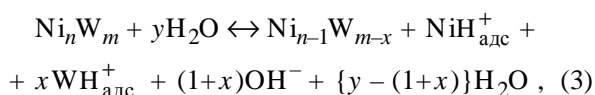


Рис. 1. Поляризационные кривые выделения водорода из 30 %-го раствора КОН на вращающемся никелевом электроде, модифицированном сплавом Ni—W при температурах, К: а — 298; б — 308; в — 318; г — 328; д — 338.

окисления моногидридов никеля (NiH) и вольфрама (WH), образующихся при катодной поляризации вольфрамсодержащего никелевого ВДЭ по следующим реакциям:



Из данных рис. 1 и предложенных уравнений (3)—(5) следует, что гидрид никеля с определенной парциальной долей гидроксида вольфрама  $\Delta N_{\text{WH}} = x\text{WH}$  участвует в электродном процессе выделения водорода. Уравнение (4) описывает электродный процесс восстановления адсорбированных протонов  $\text{NiH}_{\text{адс}}^+$  и  $x\text{WH}_{\text{адс}}^+$  с образованием моногидридов  $\text{NiH}_{\text{адс}}$  и  $x\text{WH}_{\text{адс}}$ . Образующиеся по реакции (4) моногидриды  $\text{NiH}_{\text{адс}}$  и  $x\text{WH}_{\text{адс}}$  (электрохимический механизм) затем молизируются по реакции (5) электрохимической десорбции Я. Гейровского с образованием элементарных Ni и W и молекулярного водорода. Элементарные Ni и W имеют нанодисперсную природу и поэтому более активно взаимодействуют с адсорбированным атомарным водородом, который непрерывно образуется в процессе электролиза по одноэлектронному механизму реакции Фольмера. Атомарный водород, как следует из его нормального электродного потенциала  $E_{\text{H}^+/\text{H}}^0 = -2.1065 \text{ В}$ , обладает высокой реакционной способностью, кото-

рая приводит к образованию моногидридов NiH и WH по химическому механизму. Образование элементарных нанодисперсных Ni и W, а также моногидридов по выше приведенным механизмам обусловливает снижение перенапряжения выделения водорода на никеле и сплавах никеля с вольфрамом.

На рис. 2 показана зависимость стандартной энтальпии реакций диссоциации моногидридов никеля, вольфрама и других металлов [11] от величины атомного радиуса металла [12, 13]. Энтальпия диссоциации моногидрида никеля NiH составляет  $\Delta H_{298}^0 = -291 \text{ кДж/моль}$ . Значение  $\Delta H_{298}^0$  моногидрида вольфрама WH определили, используя метод сравнительного расчета физико-хи-

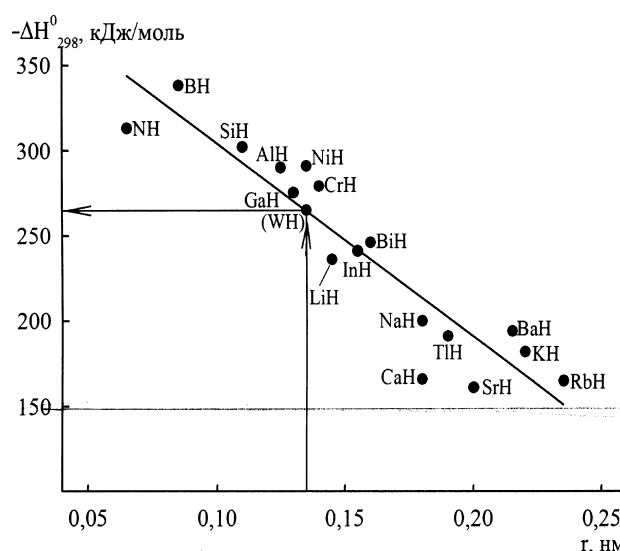


Рис. 2. Зависимость стандартной энтальпии реакции диссоциации моногидридов некоторых металлов от величины атомного радиуса.

мических свойств М.Х. Карапетьянца [12], исходя из зависимости  $\Delta H_{298}^{\circ} - r_w$ . По данным [13] атомный радиус вольфрама  $r_w = 0.135$  нм. Из рис. 2 следует, что энтальпия диссоциации моногидрида вольфрама  $WH$  может составить  $\Delta H_{298}^{\circ} = -265$  кДж/моль.

Для определения кинетических параметров реакции выделения водорода на модифицированном вольфрамом никеле ( $NiW$ ) использовали поляризационные кривые, полученные при прямом ходе ПК на ВДЭ и приведенные на рис. 3. Как видно из рис. 3, наблюдается плавный ход поляризационных кривых РЭВВ при всех эксперимен-

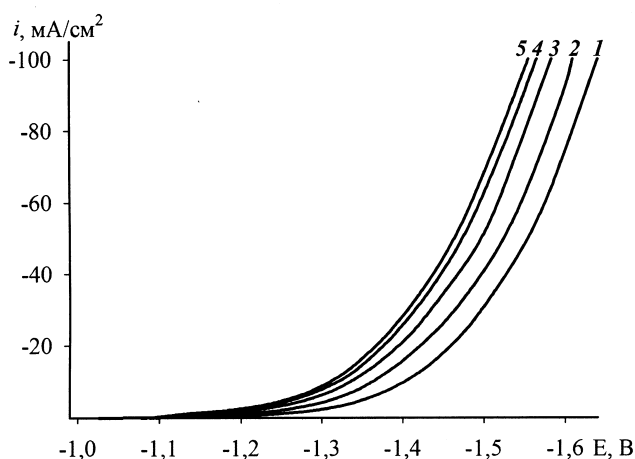


Рис. 3. Зависимость плотности катодного тока в 30 %-м растворе КОН при температурах (К): 1 — 298; 2 — 308; 3 — 318; 4 — 328; 5 — 338 от потенциала никелевого электрода, модифицированного никель-вольфрамовым сплавом.

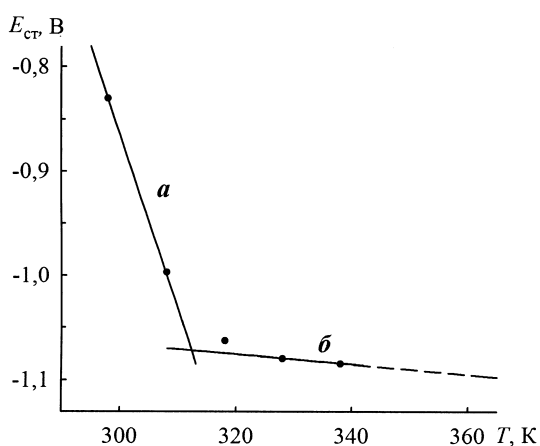


Рис. 4. Зависимость стационарного потенциала никель-вольфрамового электрода (В, относительно х.с.э.) от температуры (К).

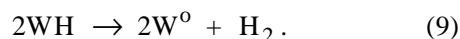
тальных температурах. Причем с повышением температуры стационарный потенциал  $E_{ст}$  никель-вольфрамового электрода сдвигается в электроотрицательную сторону и принимает следующие значения (В): при 298 К  $-0.830$ , при 308 К  $-0.997$ , при 318 К  $-1.063$ , при 328 К  $-1.085$ , при 338 К  $-1.080$ . На рис. 4 показана зависимость стационарных потенциалов никель-вольфрамовых электродов от температуры. Как видно, зависимость  $E_{ст} - T$  отвечает двум линейным участкам: в диапазоне температур 298—318 К (участок *a*) и 318—338 К (участок *б*). Температурный коэффициент  $dE/dT$  на участке *a* составляет  $0.0116$  В/К, а на участке *б*  $dE/dT = 0.0005$  В/К.

Следует отметить, что наблюдаемый излом хода кривой  $E_{ст} - T$  обусловлен, очевидно, склонностью моногидридов  $NiH$  и  $WH$  к протеканию реакции диспропорционирования [14—16]:



Моногидриды никеля и вольфрама можно рассматривать как интермедиаты. Детально закономерности протекания реакций диспропорционирования интермедиатов и ионов низшей валентности описаны в монографии [14].

Излом на кривой  $E_{ст} - T$  может быть связан с низкой термической стойкостью моногидридов никеля и вольфрама, тогда термический распад  $NiH$  и  $WH$  будет протекать по следующим уравнениям:



Наблюдаемый эффект может быть также следствием изменения скорости реакций (3), (4) при катодной поляризации и протеканием реакции электрохимической десорбции Я. Гейровского (5) [14—16]. Не остается без внимания факт, что с повышением температуры ход ПК, приведенных на рис. 3, сдвигается в область более положительных потенциалов, следовательно, при снятии ПК в широком интервале потенциалов при  $E = -1.142$  В наблюдается инверсия в ходе ПК по отношению к стационарным потенциалам ( $E_{ст}$ ), что также обусловлено физико-химическими свойствами моногидридов  $NiH$  и  $WH$ . Как видно, в этом случае зависимость перенапряжения выделения водорода  $\eta_{H_2} - \lg i_k$  линейна и отвечает уравнению электрохимической десорбции [14—18]:

$$\eta_{H_2} = \frac{2.303RT}{\alpha_T \cdot F} \cdot \lg i_0 + \frac{2.303RT}{\alpha_T \cdot F} \cdot \lg \theta + \frac{2.303RT}{\alpha_T \cdot F} \cdot \lg i_k, \quad (10)$$

где  $i_0$  — ток обмена, А/см<sup>2</sup>;  $\alpha_T$  — коэффициент переноса электрона;  $\theta$  — степень заполнения поверхности адсорбированными атомами водорода, остальные обозначения имеют общепринятые значения.

Поскольку процесс образования адатомов водорода является равновесным, то, приняв  $\theta = \text{const}$ , скорость обменных реакций, протекающих на катоде, можно выразить через плотность тока обмена. Тогда уравнение (10) примет вид:

$$\eta_{H_2} = \frac{2.303RT}{\alpha_T \cdot F} \cdot \lg i_0 + \frac{2.303RT}{\alpha_T \cdot F} \cdot \lg i_k = a_k + b_k \cdot \lg i_k, \quad (11)$$

$a_k$  — постоянная, зависящая от температуры и природы материала катода;  $b_k$  — угловой коэффициент зависимости  $\eta_{H_2} - \lg i_k$ , теоретическое значение которого для температур 298, 308, 318, 328, 338 К соответственно равно 0.118, 0.122, 0.126, 0.130 и 0.134 В.

Величина углового коэффициента  $b_k$  зависит от природы компонентов, участвующих в реакции электрохимической десорбции адсорбированного и частично хемосорбированного водорода с образованием моногидридов никеля (NiH) и вольфрама (WH), что свойственно и другим гидридам [19].

Поскольку полученные стационарные потенциалы близки к равновесным потенциалам реакции выделения водорода из воды ( $E_{\text{равн}} = E_{\text{ст}}$ ), они были использованы для расчета перенапряжения выделения водорода по уравнению:

$$\eta_{H_2} = E_{\text{ст}} - E_i, \quad (12)$$

где  $E_i$  — потенциал электрода, поляризованного током  $i$ ;  $E_{\text{ст}}$  — стационарный потенциал.

Рассчитанные значения перенапряжения выделения  $H_2$  использовали для построения кинетических кривых при исследованных температурах, которые приведены на врезке рис. 5. Для определения токов обмена и других кинетических параметров построены ПК в полулогарифмических координатах  $\eta_{H_2} - \lg i_k$  (рис. 5).

Уравнение (5) описывает замедленную стадию электрохимической реакции образования адсорбированного атомарного водорода (реакция Фоль-

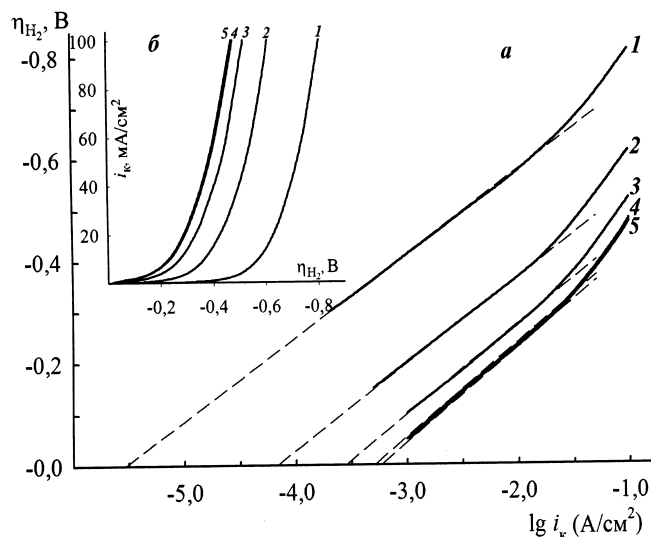
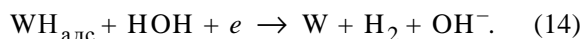
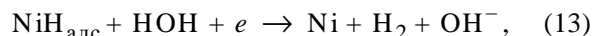


Рис. 5. Зависимость перенапряжения выделения водорода на вращающемся никелевом электроде, модифицированном сплавом Ni—W, при температуре (К): 1 — 298; 2 — 308; 3 — 318; 4 — 328; 5 — 338.

мера) с сопутствующей реакцией молизации адсорбированного атомарного водорода по механизму Я. Гейровского в соответствии с уравнениями (10) и (11):



Используя данные, представленные на рис. 5, рассчитали кинетические параметры электродной реакции: коэффициенты переноса электрона  $\alpha_T$ , экспериментальные угловые коэффициенты  $b_k$ , токи обмена  $i_0$ , перенапряжение выделения водорода  $\eta_{H_2}$  при  $i = 1.0$  А/см<sup>2</sup>, а также предельное перенапряжение  $\eta_{H_2}$ . Методология определения кинетических параметров изложена в работах [14—18]. Полученные значения кинетических параметров приведены в таблице. Экспериментально установлено, что на никелевом электроде, модифицированном вольфрамом, перенапряжение выделения водорода составляет при 298—338 К 0.696—0.589 В, что значительно ниже перенапряжения выделения водорода при тех же условиях на никелевом электроде (примерно на 0.072—0.075 В).

Анализ данных таблицы показывает, что коэффициент переноса  $\alpha_T = 0.37$ — $0.35$  при  $T = 298$ — $318$  имеет значение, меньшее 0.5. Угловые коэффициенты  $b_k = 0.161$ — $0.185$  В зависимости  $\eta_{H_2} - \lg i_k$  превышают теоретические значения  $b_k^{\text{т}} =$

**Кинетические параметры катодного процесса выделения водорода на никелевом электроде, модифицированном сплавом NiW (33 %) в 30 %-м водном растворе КОН при температурах 298—338 К ( $\eta_{\text{H}_2}^0 = 1.421$  В при  $i = 1.0$  А/см<sup>2</sup>)**

$T, \text{ K}$	$\alpha_{\text{r}}$	$b_{\text{к}}, \text{ В}$	$i_0, \text{ А/см}^2$	$\eta_{\text{H}_2}, \text{ В}$
298	0.37	0.161	$0.295 \cdot 10^{-5}$	0.696
308	0.35	0.173	$6.76 \cdot 10^{-5}$	0.641
318	0.35	0.180	$2.82 \cdot 10^{-4}$	0.609
328	0.36	0.183	$5.13 \cdot 10^{-4}$	0.594
338	0.37	0.185	$5.89 \cdot 10^{-4}$	0.589

$= 0.118$ — $0.134$  В для одноэлектронной реакции при условии  $\alpha_{\text{r}} = 0.5$ . Такие параметры электродного процесса могут быть обусловлены “гидридным эффектом”. Авторы [20] полагают, что “гидридный эффект” приводит к увеличению перенапряжения реакции выделения  $\text{H}_2$  на никелевых электродах (катадах) в щелочных растворах. Предполагают, что образование гидроксида никеля на поверхности никелевого катода приводит к увеличению прочности межатомной связи NiH и, как следствие, к уменьшению скорости обменных процессов при химической молизации водорода (очевидно, по Фольмеру) и в итоге к затруднению протекания реакций десорбции молекулярного водорода (очевидно, по электрохимической десорбции Я. Гейровского). При этом увеличивается перенапряжение выделения водорода на никелевом катоде, и угловые коэффициенты зависимости  $\eta_{\text{H}_2} - \lg i_{\text{к}}$  возрастают с 200 до 1000 мВ/дек [20]. Нам представляется, что необычайный рост перенапряжения выделения водорода на никеле, наблюдаемый авторами работы [20], который в то же время не отмечался многочисленными исследователями системы Ni | КОН | Ni,  $\text{H}_2 \uparrow$ , обусловлен другими факторами. Энтальпия диссоциации моногидрида NiH, равная  $\Delta H^0 = -283$  кДж/моль, значительно превышает энтальпию гидратации ионов Ni (I)  $\Delta H^0 = -561$  кДж/моль и Ni (II)  $\Delta H^0 = -2200$  кДж/моль [14]. Поэтому скорости обменных процессов с участием атомарного и молярного водорода при образовании моногидридов и дигидридов должны возрасти.

Образование слоев гидридов титана (TiH, TiH<sub>2</sub>) наблюдали авторы работ [21, 22] при выделении водорода на титановом катоде. Угловые коэффициенты зависимости  $\eta_{\text{H}_2} - \lg i_{\text{к}}$  в этом случае

также достигали  $b_{\text{к}} = 0.180$  В. Определенный вклад в величину  $b_{\text{к}}$  может вносить и частичный перенос заряда (см. ниже).

Интересные данные получены при анализе величин энергии активации в исследуемом температурном интервале. Температурная зависимость токов обмена была использована для расчета энергии активации катодной реакции выделения водорода. На рис. 6 приведена зависимость логарифма токов обмена от обратной температуры. Как видно, зависимость  $\lg i_0 - 1/T$  состоит из двух участков — участка *a*, определяемого температурным диапазоном 298—318 К, и участка *b* — 318—338 К. Рассчитанное значение энергии активации  $E_a$  для участка *a* оказалось равным 64.27, а для участка *b* — 13.78 кДж/моль. Полученные значения  $E_a$  свидетельствуют о том, что в области температур 298—318 К (участок *a*) скорость реакции (5) лимитируется кинетическими ограничениями.

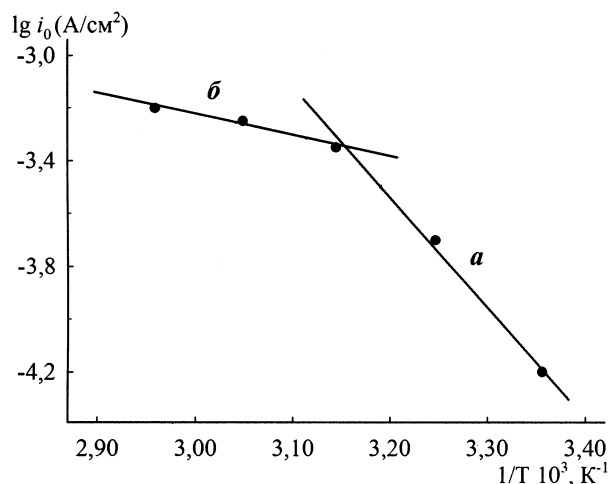


Рис. 6. Зависимость токов обмена реакции выделения водорода на вращающемся никелевом электроде, модифицированном сплавом Ni—W, от обратной температуры.

Величина энергии активации для области относительно высоких температур 318—338 К (участок *b*) обусловлена твердофазными реакциями образования и диссоциации гидридов никеля NiH и вольтфрама WH и реакциями межфазового обмена:



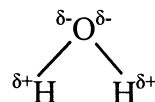
Последнее связано с тем, что скорость термодесорбционных процессов с ростом температуры и ростом при этом реакционной способности ме-

таллов к водороду в системах никеля Ni—H<sub>2</sub> (NiH, NiWH<sub>адс</sub>) и вольфрама W—H<sub>2</sub> (WH, NiWH<sub>2</sub>) возрастает. Об этом свидетельствует сдвиг хода ПК при 318—338 К в область более положительных потенциалов и снижения величин анодных токов (см. рис. 1, а–д и рис. 5, а). Нами также наблюдался мгновенный сдвиг потенциала электрода в электроотрицательную сторону при завершении снятия ПК при обратном ходе снятия кривой и соответственно разрыве электрической цепи, а затем (несколько медленнее) возврат потенциала к стационарному значению E<sub>ст</sub>, близкому к равновесному значению E<sub>р</sub> электрода, в область более электроположительных потенциалов (см. рис. 1).

Такое поведение электродной системы Ni(NiW) + H<sub>адс</sub> → Ni (NiH, WH) H<sub>адс</sub> связано с изменением заряда поверхности. Стандартный потенциал никеля E<sup>0</sup><sub>Ni<sup>2+</sup>/Ni = -0.250 В (н.в.э.), а вольфрама E<sup>0</sup><sub>WO<sub>3</sub>/W</sub> = -0.100, E<sup>0</sup><sub>WO/W</sub> = -0.130 В [23]. В щелочном растворе потенциал никеля сдвигается в область отрицательных значений до E<sup>0</sup><sub>Ni<sup>2+</sup>/Ni = -0.72 В [23]. Потенциалы нулевого заряда (п.н.з.) поверхности никеля и вольфрама в кислых растворах равны между собой: E<sup>н.з.</sup><sub>Ni</sub> = E<sup>н.з.</sup><sub>W</sub> = -0.250 В (н.в.э.) [24]. Как показано в [17, 25], при переходе к щелочным растворам E<sup>н.з.</sup>, также как E<sup>0</sup><sub>Me(Ox)/Me(Red)</sub> i-х металлов, где Me(Ox) и Me(Red) — окисленная и восстановленная формы металла соответственно, сдвигаются в сторону более электроотрицательных значений. Поэтому заряд поверхности никелевого электрода, модифицированного сплавом NiW, приобретает отрицательное значение, что приводит к адсорбции положительно заряженных индуцированных протонов молекулы воды [14]. Причем при потенциалах более отрицательных, чем потенциал нулевого заряда, вплоть до потенциалов, при которых были получены экспериментальные ПК, поверхность электрода заряжена отрицательно. В щелочном растворе на отрицательно заряженной поверхности никеля и сплава NiW адсорбируются индуцированные положительно заряженные диполи O<sup>δ-</sup>-H<sup>δ+</sup> молекулы воды, ориентирующиеся атомами водорода -H<sup>δ+</sup> к поверхности никелевого электрода.</sub></sub>

Следует отметить, что в двух диполях молекулы воды, как показано на схеме, на индуцированных протонах сосредоточены положительные заряды примерно по +0.3e (Σ = +0.3e·2), а на индуцированном атоме кислорода — два отрицательных заряда по -0.3e (Σ = -0.3e·2), то есть по

одному (-0.3e) на двух неподеленных парах электронов кислорода (см. схему) [14, 25, 26]. Взаимодействие положительно заряженных ионов водорода и отрицательно заряженных ионов кислорода приводит к подвижности электрических зарядов в молекуле воды, что и обуславливает влияние п.н.з. на ход катодных [14—18] и анодных ПК [27].



В данной работе использован еще один прием расчета энергии активации [16—18, 25]. Из рис. 7 видно, что с ростом плотности тока при η<sub>H<sub>2</sub></sub> = const lg i<sub>к</sub> уменьшается и при перенапряжении η<sup>0</sup><sub>H<sub>2</sub></sub> = -1.421 В становится равной нулю [16—

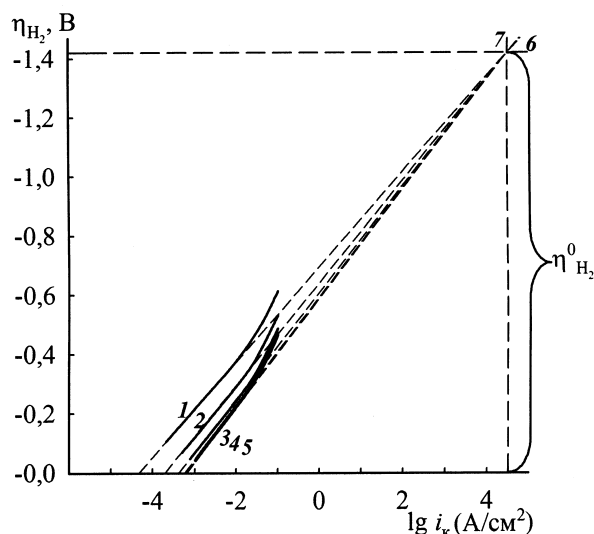


Рис. 7. Определение предельного перенапряжения выделения водорода из 30 %-го раствора КОН на вращающемся никелевом электроде, модифицированном сплавом Ni—W при температурах, К: 1 — 298; 2 — 308; 3 — 318; 4 — 328; 5 — 338; 6 — величина плотности тока, при которой система переходит в безактивационную область; 7 — величина предельного перенапряжения при выделении водорода из воды щелочного электролита.

18, 28]. Согласно теоретическим представлениям А.В. Городыского [28], точка пересечения экстраполированных прямолинейных участков поляризации зависимостей η<sub>H<sub>2</sub></sub>—lg i<sub>к</sub> отвечает достижению при i = i<sub>пред</sub> (i<sub>пред</sub> — предельная плотность тока) предельного перенапряжения (см. рис. 7):

$$\eta_{H_2}^0 = E_0/\alpha z F = -1.421 \text{ В} . \quad (17)$$

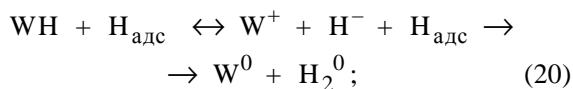
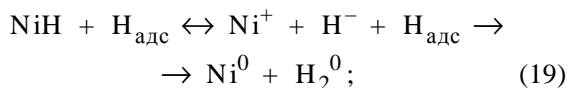
Используя это уравнение можно рассчитать энергию активации реакции выделения водорода на никель-вольфрамовом катоде:

$$E_{\eta_{\text{H}_2}^0} = |\eta_{\text{H}_2}^0| \alpha z F = 1.421 \cdot 0.37 \cdot 1.96.500 = 50.74 \text{ кДж/моль} . \quad (18)$$

Нам представляется, что полученное значение  $E_{\eta_{\text{H}_2}^0}$  является более точным, поскольку на нем меньше отражается вклад, обусловленный электрокаталитическим разложением гидридной составляющей электродной поверхности при выделении водорода в исследуемой системе Ni—NiH<sub>2</sub> и Ni—WHH<sub>2</sub>.

Из таблицы видно, что рассчитанный из экспериментальных данных угловой коэффициент зависимости  $\eta_{\text{H}_2} - \lg i_k$  при  $T = 298 \text{ K}$  превышает теоретическое значение, равное  $b_k = 0.120 \text{ В}$ , и соответствует  $b_k^{\text{эксп}} = 0.160 \text{ В}$ . Определенный вклад в кинетические параметры катодной реакции вносят:

а) каталитический процесс переноса электрона от гидрид-иона  $\text{H}^-$  гидрида никеля NiH или гидрида вольфрама WH по обменным реакциям:



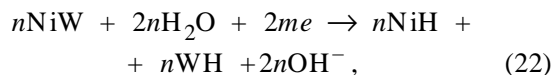
б) участие в переносе заряда индуцированных протонов, обеспечивающих межчастичный перенос заряда при адсорбции индуцированных протонов, их электровосстановление с образованием гидридов NiH и WH с диффузией атомарного водорода в объем сплава Ni—WH приэлектродного слоя [15].

Выигрыш энергии в этом случае заключается в том, что величина переносимого заряда намного меньше длины волны электрона по де-Бройлю [27]:

$$q \ll \lambda_{\text{Br}} = h l \sqrt{2m(W_{\text{eq}} - e\eta_{\text{H}_2}^0)} , \quad (21)$$

где  $h$  — постоянная Планка;  $l$  — путь переноса заряда;  $m$  — масса заряда;  $W_{\text{eq}}$  — работа выхода электрона ( $e$ ) из металла в окружающую среду;  $\eta_{\text{H}_2}^0$  — перенапряжение реакции электронного перехода на межфазной границе.

В этом случае, исходя из электрохимической реакции



можно сделать заключение, что работа выхода электрона из металла (никеля и вольфрама) при катодном процессе гидридообразования отвечает уравнению

$$W_{\text{eq}} = W_{\text{NiW}}^{\text{V}} - \Delta G_{\text{NiH,WH}} - (4\pi N_0 c_0^2 / E) - \Delta G_e^{\text{сольв}} , \quad (23)$$

где  $W_{\text{NiW}}^{\text{V}}$  — работа выхода электрона из никелевого сплава с вольфрамом;  $\Delta G_{\text{NiH,WH}}$  — изменение свободной энергии Гиббса при образовании гидридов NiH, WH; третье слагаемое отвечает работе выхода электрона в раствор; четвертое — изменению свободной энергии Гиббса при выходе его в раствор,  $\Delta G_e^{\text{сольв}} = 1.57 \text{ эВ}$ .

Некоторое расхождение между расчетным значением токов обмена из энергии межатомной связи  $E_{\text{Me-H}}$  и экспериментально наблюдаемыми величинами отмечено в работе [29] для Mo, W, Ti, Cr и др. Последнее обусловлено тем, что значение величины  $E_{\text{Me-H}}$  для этих металлов равно соответственно 3.23, 3.24, 3.58, 3.22 эВ, что превышает  $E_{\text{Me-H}} \leq 2.6 \text{ эВ}$ , характерное для Fe, Co, Ni, Cu и др. Поэтому для Mo, W, Ti, Cr скоростьопределяющая стадия реакции выделения водорода на этих электродах включает не чистый перенос электронов, а и деполяризация составляющие образования моногидридов, энергетические составляющие эффективной адсорбции водорода и реакций межфазового обмена. Важную роль здесь играет также взаимодействие атомарного водорода с электродной поверхностью, а также поверхностная и объемная адсорбции атомарного водорода, сопровождающиеся экзотермической реакцией — образованием гидридов. В исследуемой системе никель—вольфрам образование гидридов NiH и WH облегчается благодаря взаимному влиянию компонентов гидридов на ослабление межатомных связей в электролитическом сплаве Ni—W по сравнению с энергией связи в монокристаллах Ni—Ni и W—W.

Таким образом, по результатам экспериментальных исследований установлены закономерности катодного выделения водорода на вращающемся дисковом электроде с нанесенным электролизом никель-вольфрамовым сплавом. Определены угловые коэффициенты зависимости  $\eta_{\text{H}_2} - \lg i_k$ , коэффициенты переноса, токи обмена и расчи-



таны енергии активации реакции выделения водорода. Определено предельное перенапряжение данной реакции, равное 1.421 В. Обнаружена сложная температурная зависимость токов обмена от температуры: в области температур 298—318 К скорость реакции образования моногидридов NiH и WH и электрохимической десорбции водорода лимитируется кинетическими ограничениями, а в области относительно высоких температур 318—338 К — диффузионными, что обусловлено твердофазными реакциями образования и диссоциации гидридов никеля и вольфрама и реакциями межфазового обмена с образованием молекулярного водорода. Показано, что рассчитанная из температурной зависимости токов обмена энергия активации  $E_a$  для области температур 298—318 К, равная 64.27 кДж/моль, а из предельного перенапряжения  $E_{\eta_{H_2}}^0$  — 50.74 кДж/моль, свидетельствуют о кинетическом контроле скорости выделения водорода на никелевом, модифицированном вольфрамом вращающемся электроде. Показано, что на никелевом электроде, модифицированном вольфрамом, перенапряжение выделения водорода составляет при 298 и 338 К 0.696 и 0.451 В соответственно, что примерно на 0.072—0.075 В ниже перенапряжения выделения водорода при тех же условиях на никелевом электроде.

**РЕЗЮМЕ.** Визначено кінетичні параметри електрохімічного виділення водню з води в 30 %-му розчині КОН на нікелевому дисковому електроді, що обертається, модифікованому сплавом Ni—W при температурах 298—328 К (коефіцієнти переносу електрона, кутові коефіцієнти поляризаційних кривих (ПК), струми обміну). Визначено граничну перенапругу при виділенні водню  $\eta_{H_2}^0 = 1.421$  В. Розраховані значення енергії активації з граничної перенапруги ( $E_{\eta} = 50.74$  кДж/моль) та температурної залежності струмів обміну ( $E_a = 64.27$  кДж/моль), які свідчать про кінетичний контроль швидкості реакції виділення водню. Показано, що утворення моногідридів нікелю і вольфраму (NiH і WH) при катодному виділенні водню впливає на величину кутових коефіцієнтів ПК.

**SUMMARY.** The kinetic parameters of electrochemical reaction of hydrogen evolution (ERHE) from water in 30 % solution of KOH on a rotating nickel disk electrode, modified by alloy Ni—W, at temperatures 298—328 K (electron transfer coefficients, angular coefficients of polarization curves (PC), exchange currents), and the limiting overpotential of the ERHE  $\eta_{H_2}^0 = 1.421$  V was determined. The activation energy of ERHE was calculated by using the limit overpotential value ( $E_{\eta} = 50.74$  kJ·mol<sup>-1</sup>) and on

the basis of temperature dependence of exchange currents of this reaction ( $E_a = 64.27$  kJ·mol<sup>-1</sup>). These values of activation energy indicate kinetic control of ERHE rate. It is shown that the formation of monohydrides of nickel and tungsten (NiH and WH) during the cathodic hydrogen evolution has influence on the values of angular coefficients of PC.

1. Ondrey G., Hofmann P., Moore S. // Chem. Eng. (USA). -1992. -**99**, № 5. -P. 30—31, 33, 35.
2. Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология: проблемы и перспективы. -Киев: Наук. думка, 2006.
3. Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. -Алма-Ата: Изд-во АН Каз.ССР, 1979.
4. Choquette Y., Brossard L. // J. Electrochem. Soc. -1990. -**137**, № 6. -P. 1723—1730.
5. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. -М.: Физматиздат, 1962. -Т. 2.
6. Смяловски М. // Защита металлов. -1967. -**3**. -С. 267—291.
7. Jafarian M., Mahjani M.G., Hosseini M. // Electrochemistry at the Turn of the millennium: 5-st. Annu. ISE Meet. Warsaw, 3—8 Sept., 2000. -Warsaw, 2000.
8. Гринберга Л., Ходаковска Я., Клеперис Я., Клявини Л. // Электрохимия. -2007. -**43**, № 5. -С. 624—629.
9. Кунтій О.І. Гальванотехніка. -Львів: Вид-во Нац. ун-ту “Львівська політехніка”, 2004.
10. Федотьев Н.П., Бибииков Н.Н., Вячеславов П.М., Грилихес С.Я. Электролитические сплавы. -М.: Машгиз, 1962.
11. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. Справочник. -Л.: Химия, 1983.
12. Карпетьянц М.Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. -М.: Наука, 1965.
13. Вайнштейн В.К., Фридкин В.М., Иденбом В.Л. Современная кристаллография. Т. 2. -М: Наука, 1979.
14. Козин Л.Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов. -Киев: Наук. думка, 1989.
15. Козин Л.Ф., Манилевич Ф.Д., Машкова Н.В. // Наукова звітна сесія “Фундаментальні проблеми водневої енергетики”, 18—19 грудня 2007 року. -Київ, 2007. -С. 28.
16. Козин Л.Ф., Машкова Н.В., Манилевич Ф.Д. // Укр. хим. журн. -2008. -**74**, № 4. -С. 91—97.
17. Козин Л.Ф., Гайдин А.В. // Там же. -2008. -**74**, № 5. -С. 37—42.
18. Козин Л.Ф., Машкова Н.В., Манилевич Ф.Д. // Физикохимия поверхности и защита материалов. -2009. -**45**, № 1. -С. 1—6.
19. Yuh Fukai // J. Less-Common Metals. -1991. -**172—174**, pt 1.-P. 8—19.
20. Soares D.M., Teschke O., Torriani I. // J. Electrochem. Soc. -1992. -**139**, № 1. -P. 98—105.
21. Wilhelmsen W., Grande A.P. // Electrochem. Acta. -1990. -**35**, № 11—12. -P. 1913—1917.

22. Brauer E., Gruner R., Rauch F. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. -1983. -**87**, № 4. -С. 341—345.
23. Сухотин А.М. Справочник по электрохимии. -Л.: Химия, 1981.
24. Хейфец В.Л., Красиков Б.С., Ротинян А.Л. // Электрохимия. -1970. -**6**, вып. 7. -С. 916—924.
25. Козин Л.Ф., Гайдин А.В. // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 2. -С. 99—112.
26. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. -М.: Наука, 1979.
27. Салем Р.Р. // Защита металлов. -2006. -**42**, № 6. -С. 574—583.
28. Гордынский А.В. Вольтамперометрия: Кинетика стационарного электролиза. -Киев: Наук. думка, 1988.
29. Sakata T. // Bull. Chem. Soc. Japan. -2000. -**73**, № 2. -Р. 297—305.

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

Поступила 22.04.2009

УДК 541.136+621.352

**Г.В. Сокольський, Н.Д. Иванова, С.В. Иванов, Є.І. Болдирєв**

### **ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ОКСИДНО-МАНГАНОВОЇ СИСТЕМИ В ПРОДУКТАХ АНОДНОГО ЕЛЕКТРОСИНТЕЗУ З ФТОРИДНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ У ПРИСУТНОСТІ ЙОНІВ ЛІТІЮ**

Електрохімічним методом із фторидних електролітів синтезовано зразки оксиду мангану (IV), доповані йонами літію. Методами хімічного аналізу та рентгенівської дифракції досліджено їх фізико-хімічні властивості. Встановлено існування нової фази родини тунельних структур оксиду мангану (IV) ідеального складу  $\text{Li}_{16}\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$  ( $C2/m$ ) за допомогою електронної дифракції. Комп'ютерною обробкою рентгенограм показано багатозначність зразків і оцінено вміст нової фази у зразках на рівні 5 %.

Електрохімічний синтез є одним з найбільш потужних і одночасно простих методів отримання неорганічних наноструктурованих матеріалів із заданими властивостями. Інтерес до оксидно-манганової системи не вщухає вже багато років у зв'язку із широким спектром застосувань властивостей її сполук: від окисних, адсорбційних, каталітичних і до електрохімічних [1]. Наприклад, останнім часом з'явилися дослідження активності оксидно-манганової системи в процесах електроокиснення спиртів у паливних елементах [2, 3]. Певні перспективи очікуються в галузі хімічних джерел струму, де системи на основі діоксиду мангану як катодного матеріалу є альтернативою дорогому і токсичному складному оксиду кобальту  $\text{LiCoO}_2$  у літій-йонних акумуляторах.

Однією з причин інтересу дослідників є різноманітна структурна поведінка системи оксиду мангану (IV). Зокрема, унікально широким є спектр поліморфів, котрі умовно відносять до діоксиду мангану. Відомо п'ять поліморфних модифікацій:  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$  ( $\epsilon$ -),  $\delta$ - та  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$ . Перші три модифікації належать до тунельних структур із ка-

налами різного розміру, стінки яких складаються з октаєдрів  $\text{MnO}_6$ ,  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  — до шарової структури (яка є граничним випадком тунельної структури), а  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  — до структурного типу шпінелі [4, 5] (рис. 1). Модифікацію  $\epsilon$ - $\text{MnO}_2$  порівняно із зазначеними модифікаціями найчастіше відносять до різновиду  $\gamma$ -модифікації завдяки подібності їх рентгенограм: відмінністю  $\epsilon$ - $\text{MnO}_2$  є наявність гексагональної щільної упаковки кисню, а також, як відмічається у роботі [5], аморфного порядку.

Існує велика кількість близьких тунельних структур оксиду мангану (IV) (рис. 1), які відрізняються лише розмірами тунелів: рамсделіт, голландіт, псилломелан, тодоркіт, романкіт. Частіше за все їх не відносять до діоксиду мангану як такого, оскільки для стабілізації структури необхідна присутність у порожнинах структури великих за розмірами катіонів лужних, лужно-земельних металів або молекул води, тобто у складі цих оксидів завжди наявні йони інших металів та вода. Ці структури розповсюджені в природі у вигляді одноіменних мінералів, наприклад, залізо-манганових конкрецій на дні морів та океанів.

© Г.В. Сокольський, Н.Д. Иванова, С.В. Иванов, Є.І. Болдирєв, 2009