



Исследование влияния кислородсодержащих соединений никеля на кинетику водородных электродных реакций в щелочной среде

Ощепков Александр Геннадьевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова, г. Новосибирск

Oshchepkov A.G., Bonnefont A., Saveleva V.A., Papaefthimiou V., Zafeiratos S., Pronkin S.N., Parmon V.N., Savinova E.R. Exploring the influence of the nickel oxide species on the kinetics of hydrogen electrode reactions in alkaline media // **Top. Catal.** 59, 2016, 1319-1331

41-е Фрумкинские Чтения, 24 октября 2017

Водород – перспективный вторичный энергоноситель



Электролиз воды
реакция выделения водорода

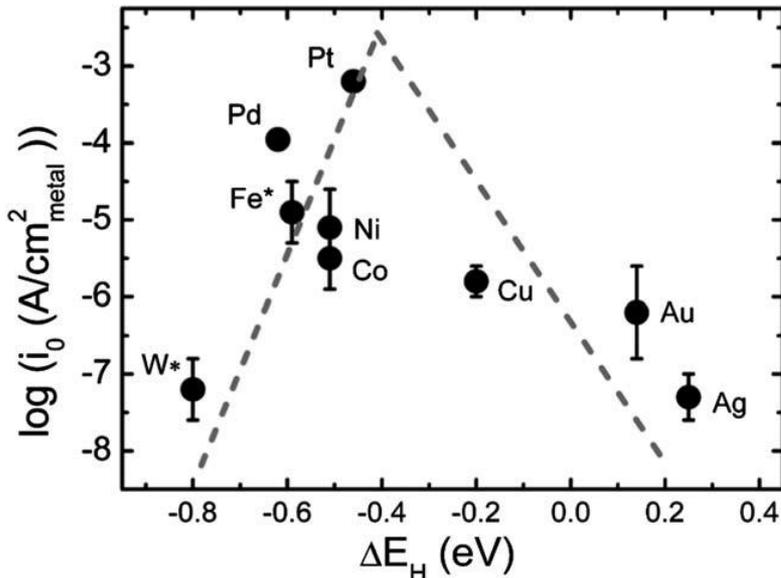


Топливные элементы
реакция окисления водорода

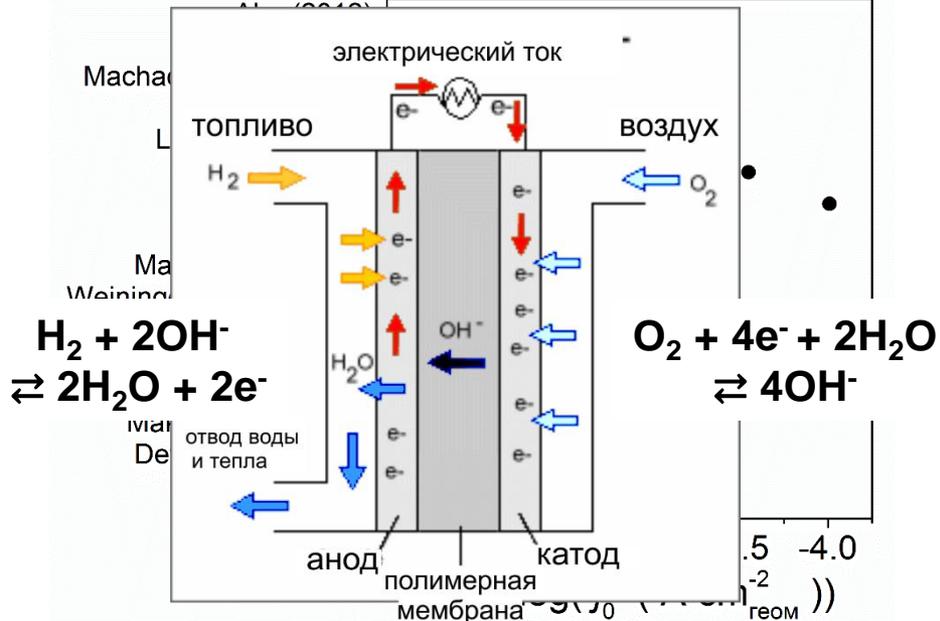


Водородные Электродные Реакции (ВЭР)

Зависимость активности в реакции выделения водорода от энергии связи M-H_{ад} [2]



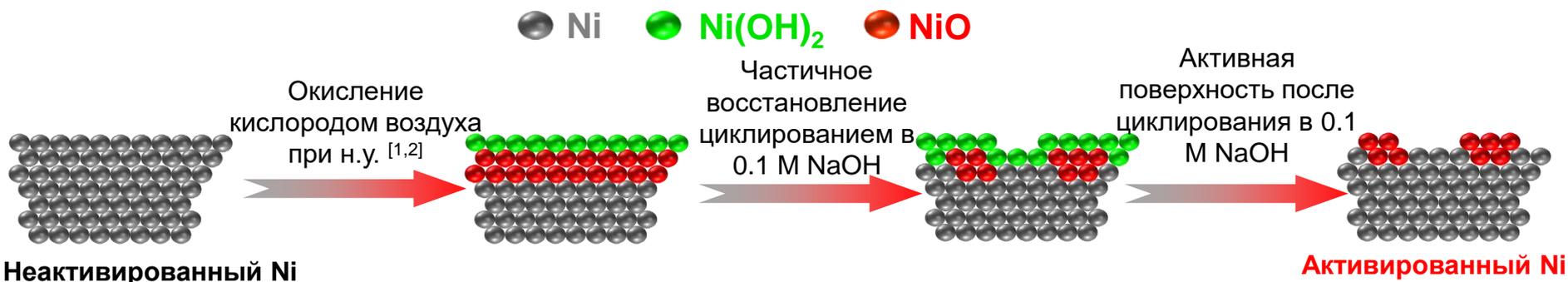
Авердаполимерная реакция выделения водорода, топливные элементы в разных работах [1]



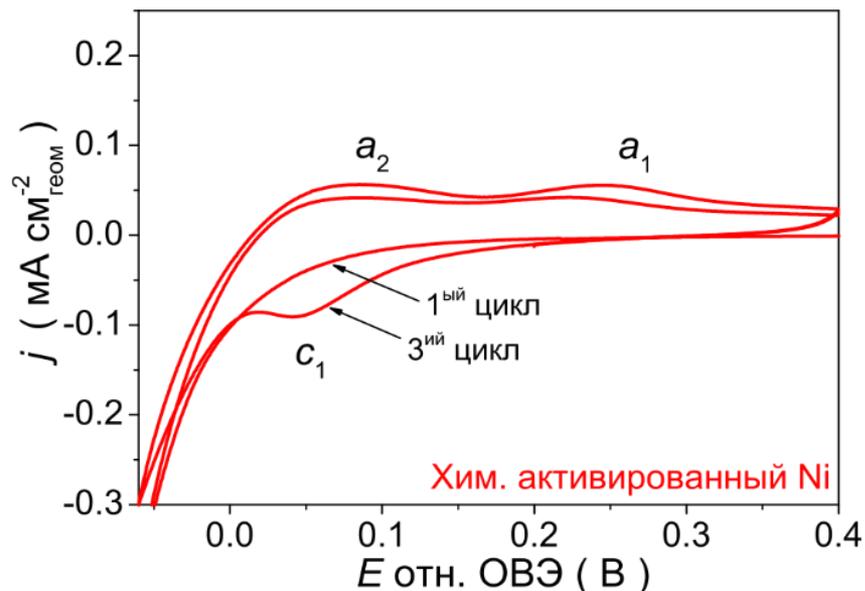
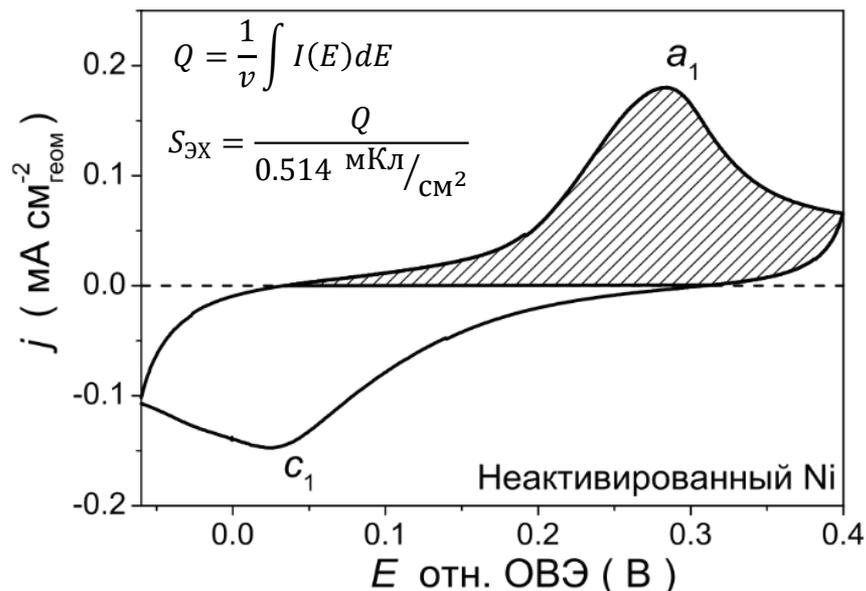
[1] <https://energy.gov/eere/fuelcells/types-fuel-cells>

[2] W. Sheng et al., *Energy Environ. Sci.*, 6, 2013, 1509-1512

Электрохимические свойства поликристаллического Ni электрода: влияние состава поверхности



ЦВА поликристаллического Ni стержня в 0.1 М NaOH, N₂, v=20 мВ/с, T=25 °С



- [1] P.H. Holloway, *J.Vac.Sci.Technol.*, 18, 1981, 653-659
 [2] S.L. Medway et al., *J.Electroanal.Chem.*, 587, 2006, 172-181

$S_{\text{Ni}} = 0.52 \pm 0.03 \text{ см}^2$ $S_{\text{Ni}} = 0.35 \pm 0.03 \text{ см}^2$

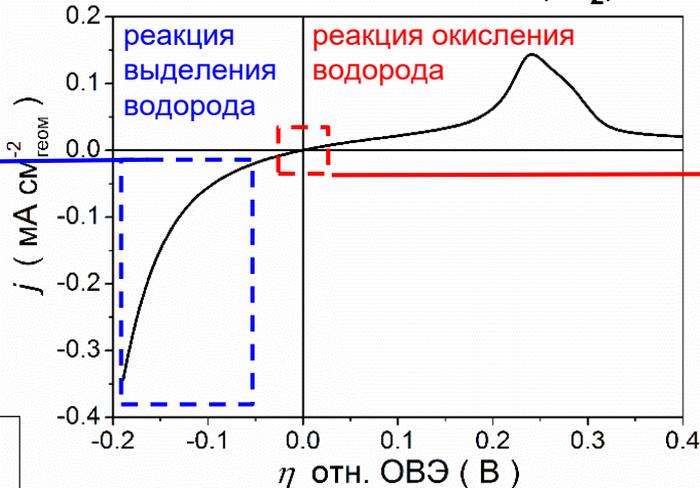
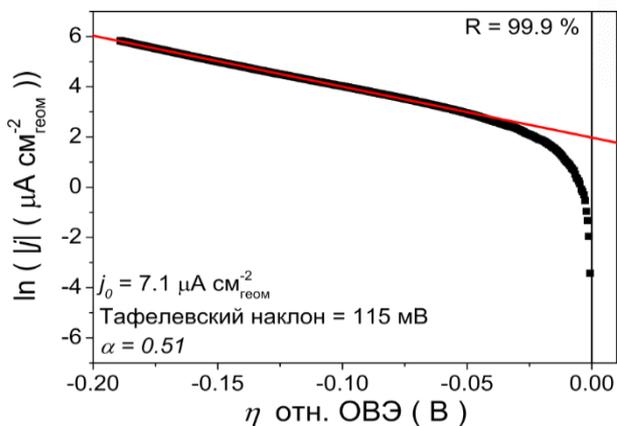
Изучение электрокаталитических свойств Ni в ВЭР

Анодный ход ЦВА кривой, полученной для поликристаллического Ni в 0.1 М NaOH, H₂, v=5 мВ/с, T=25 °С

Анализ кривых Тафеля

$$|\eta| \gg \frac{RT}{nF} \approx 25 \text{ мВ}$$

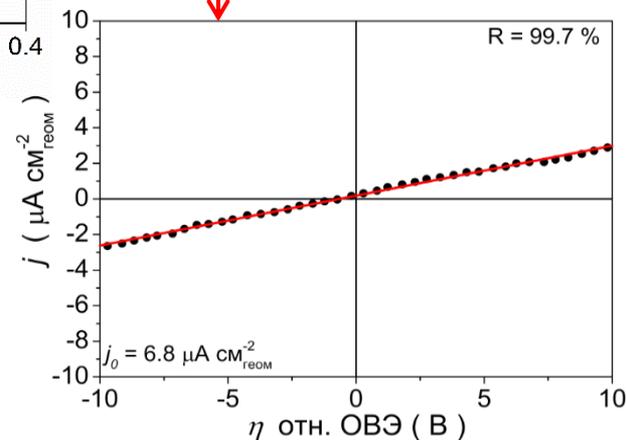
$$\ln |j| \approx \ln j_0 - \frac{\alpha nF}{RT} \eta$$



Анализ области микрополяризации

$$|\eta| \ll \frac{RT}{nF} \approx 25 \text{ мВ}$$

$$j = \frac{j_0 \cdot nF}{RT} \eta$$



Уравнение реакции с переносом заряда



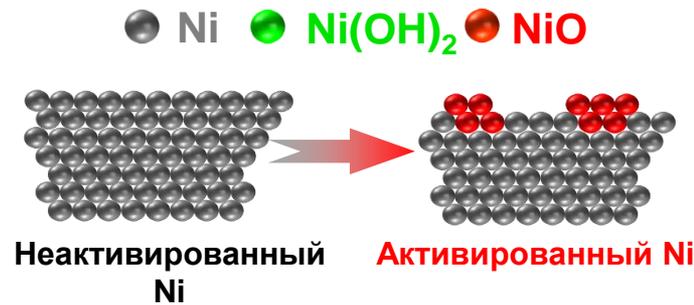
Уравнение Батлера-Фольмера

$$j = j_0 \left(\exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right) \right) \quad v = \frac{I}{nF} \quad \eta = E - E_{\text{равн}}$$

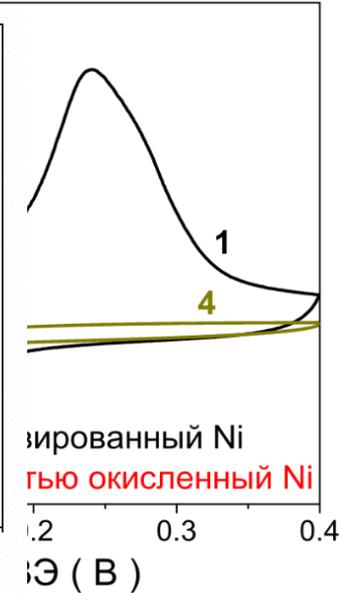
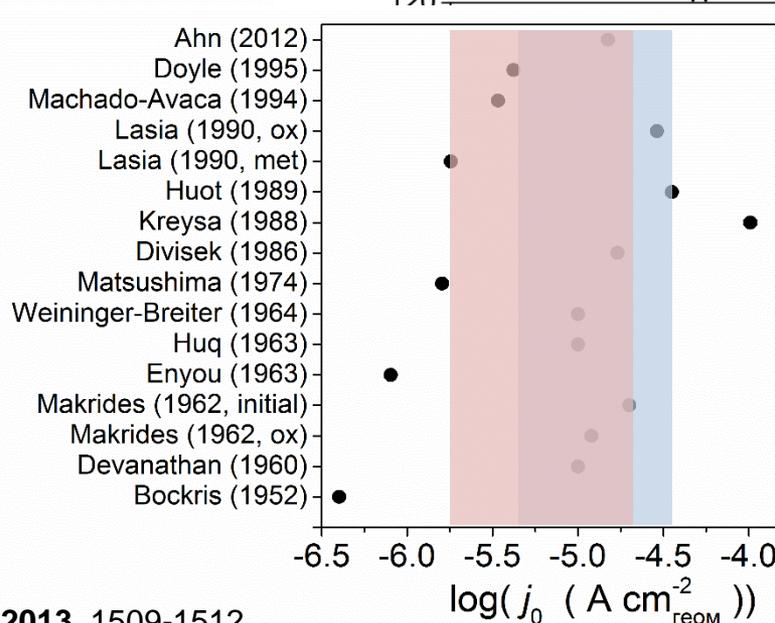
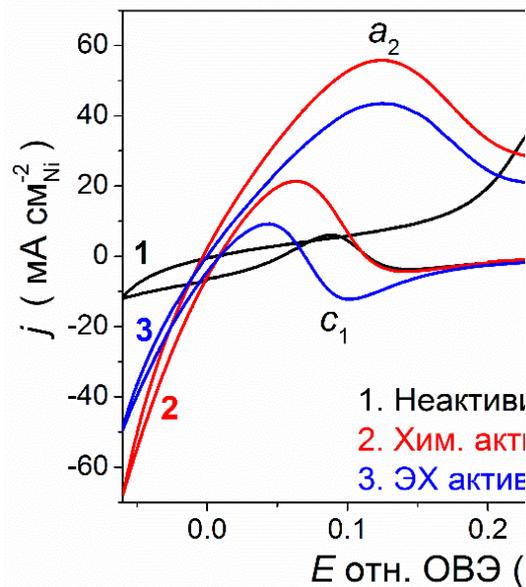
Активность поликристаллического Ni электрода: влияние состава поверхности

Активность Ni электродов в ВЭР, T = 25 °C

Катализатор	$S_{ЭХ} / \text{см}^2$	$j_0, \mu\text{A} \cdot \text{см}^{-2}_{\text{Ni}}$	$j_0, \mu\text{A} \cdot \text{см}^{-2}_{\text{геом}}$
Неактивированный Ni _{ПК}	0.52 ± 0.03	2.3 ± 0.1	6.0 ± 0.6
Хим. активированный Ni _{ПК}	0.35 ± 0.03	20 ± 2	33 ± 5
ЭХ. активированный Ni _{ПК}	0.42 ± 0.04	14 ± 2	29 ± 3



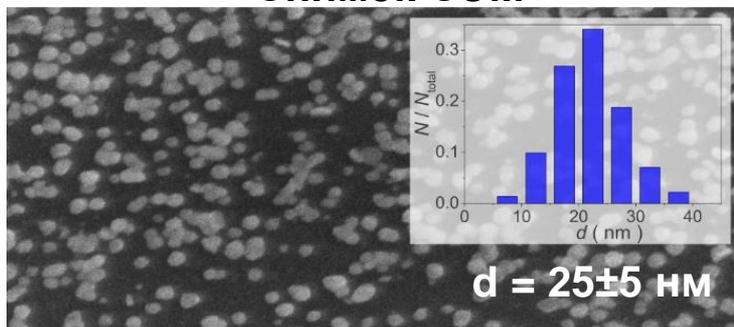
Зависимость активности в реакции выделения водорода от энергии связи $M^2H_{ад}$ [1]
ЦВА поликристаллического Ni стержня в 0.1 М NaOH, H₂, v=5 мВ/с, T=25 °C



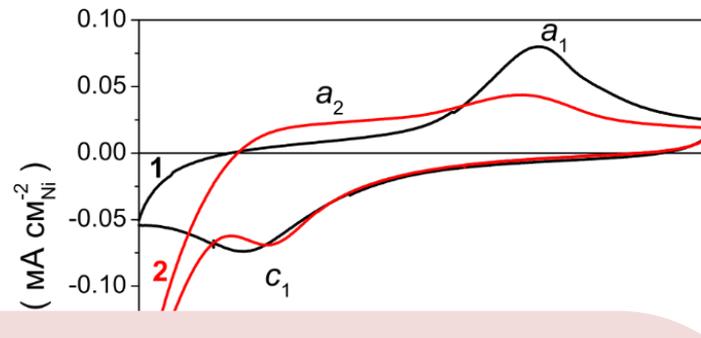
[1] W. Sheng et al., Energy Environ. Sci., 6, 2013, 1509-1512

Микроструктура электроосажденных частиц Ni_{30}/Cu и их активность в ВЭР

Снимок СЭМ



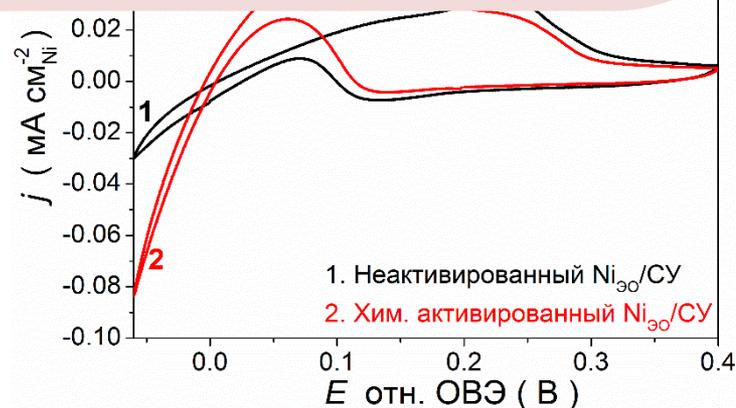
ЦВА, полученные в 0.1 М NaOH, N_2 , $v=20$ мВ/с, $T=25$ °С



Почему электрохимические и электрокаталитические свойства Ni изменяются после частичного окисления поверхности?

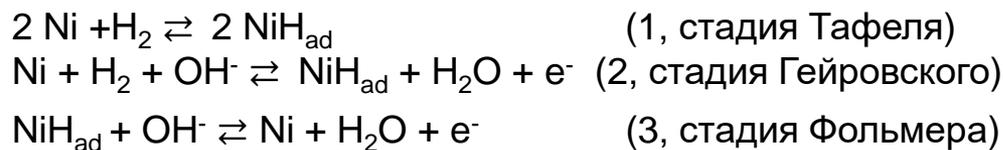
5 °С

Катализатор	$S_{ЭХ} / \text{см}^2_{Ni}$	$j_0 / \mu\text{А см}^{-2}_{Ni}$
Неактивированный Ni_{30}/Cu	0.20 ± 0.09	6.4 ± 0.6
Хим. активированный Ni_{30}/Cu	0.17 ± 0.04	25 ± 3

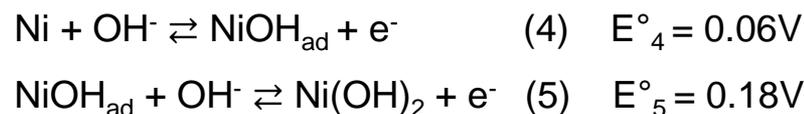


Кинетическое моделирование ЦВА Ni_{ПК} в приближении среднего поля: влияние состава поверхности

Водородные электродные реакции



Образование гидроксида никеля



Уравнение Батлера-Фольмера

$$i = i_0 \left(\exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right) \right)$$

Уравнение баланса заряда :

$$C \frac{dE}{dt} = \frac{U - E}{R_e} - j_F$$

Адсорбция в соответствии с изотермой Лэнгмюра

Фарадеевский ток:

$$j_F = FS_t(v_2 + v_3 + v_4 + v_5)$$

$$\frac{dE}{dt} = v$$

$$v_1 = k_1^0 C_{\text{H}_2} (1 - \theta_{\text{H}} - \theta_{\text{OH}} - \theta_{(\text{OH})_2})^2 - k_{-1}^0 \theta_{\text{H}}^2$$

$$\frac{d\theta_{\text{H}}}{dt} = 2v_1 + v_2 - v_3$$

$$v_2 = k_2^0 \exp\left(\frac{(1-\alpha_2)FE}{RT}\right) C_{\text{H}_2} C_{\text{OH}^-} (1 - \theta_{\text{H}} - \theta_{\text{OH}} - \theta_{(\text{OH})_2}) - k_{-2}^0 \exp\left(\frac{-\alpha_2 FE}{RT}\right) \theta_{\text{H}}$$

$$\frac{d\theta_{\text{OH}}}{dt} = v_4 - v_5$$

$$v_3 = k_3^0 \exp\left(\frac{(1-\alpha_3)FE}{RT}\right) C_{\text{OH}^-} \theta_{\text{H}} - k_{-3}^0 \exp\left(\frac{-\alpha_3 FE}{RT}\right) (1 - \theta_{\text{H}} - \theta_{\text{OH}} - \theta_{(\text{OH})_2})$$

$$\frac{d\theta_{(\text{OH})_2}}{dt} = v_5$$

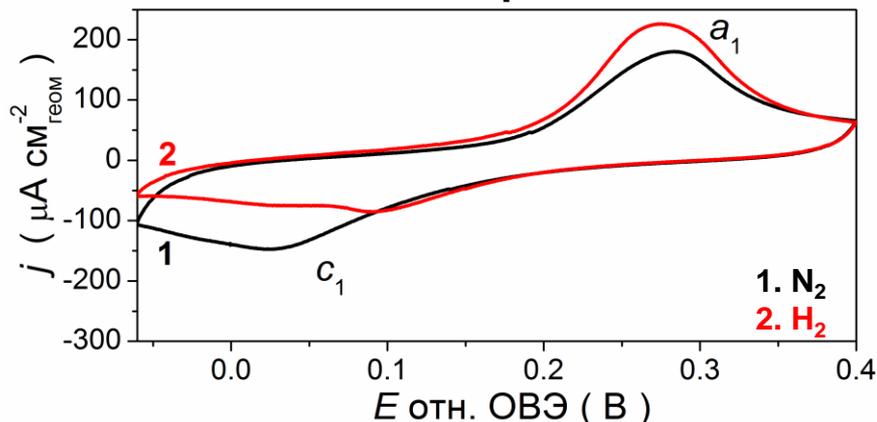
$$v_4 = k_4^0 \exp\left(\frac{(1-\alpha_4)FE}{RT} - \frac{\gamma}{2} \theta_{\text{OH}}\right) C_{\text{OH}^-} (1 - \theta_{\text{H}} - \theta_{\text{OH}} - \theta_{(\text{OH})_2}) - k_{-4}^0 \exp\left(\frac{-\alpha_4 FE}{RT} + \frac{\gamma}{2} \theta_{\text{OH}}\right) \theta_{\text{OH}}$$

$$v_5 = k_5^0 \exp\left(\frac{(1-\alpha_5)FE}{RT}\right) C_{\text{OH}^-} \theta_{\text{OH}} - k_{-5}^0 \exp\left(\frac{-\alpha_5 FE}{RT}\right) \theta_{(\text{OH})_2}$$

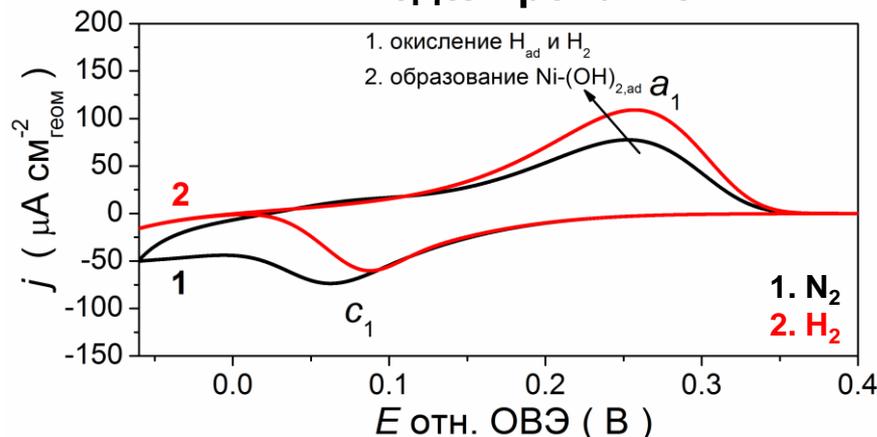
Кинетическое моделирование ЦВА Ni_{ПК} в приближении среднего поля: влияние состава поверхности

Неактивированный Ni

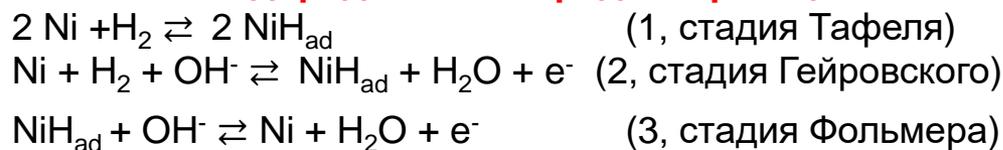
Эксперимент



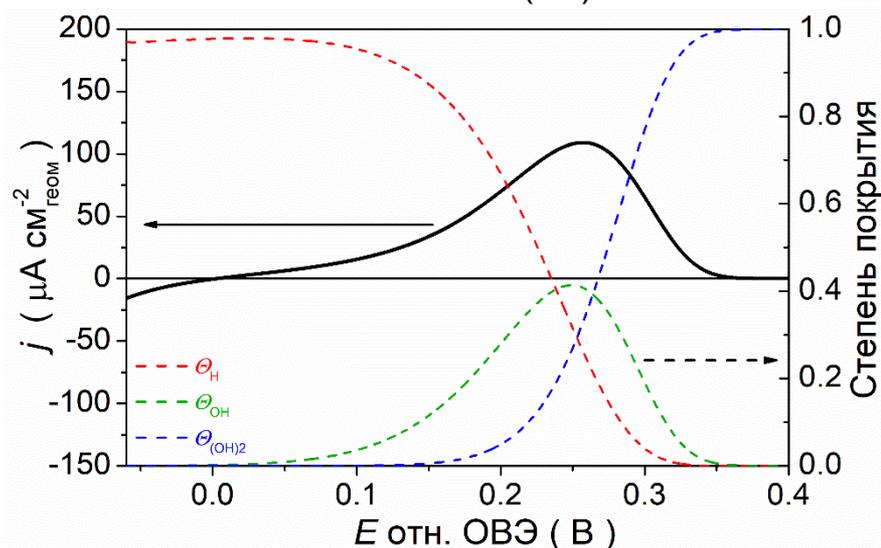
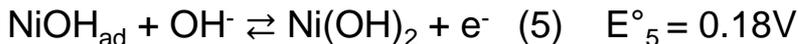
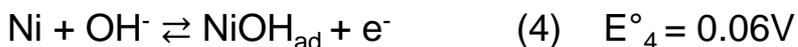
Моделирование



Водородные электродные реакции



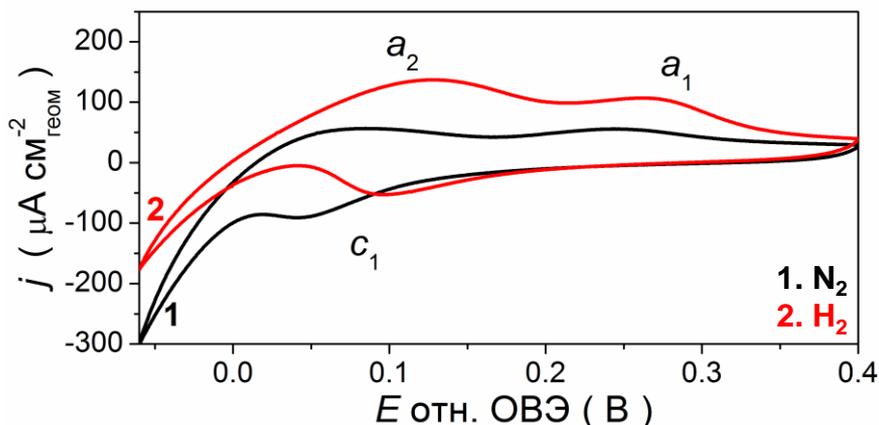
Образование гидроксида никеля



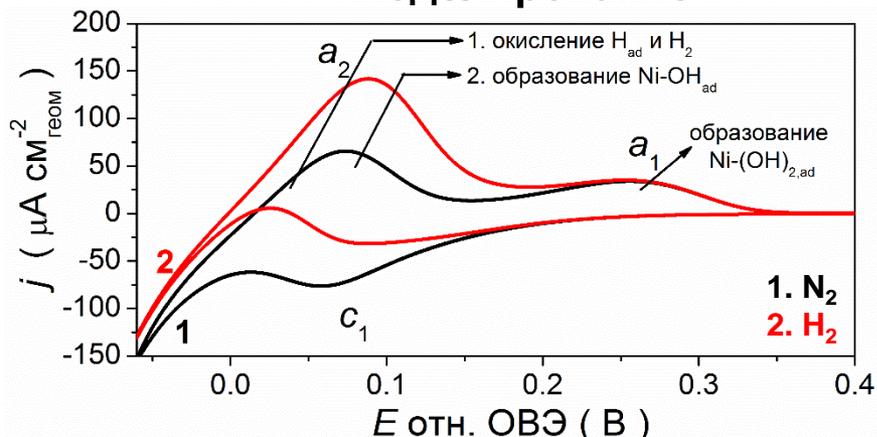
Кинетическое моделирование ЦВА Ni_{ПК} в приближении среднего поля: влияние состава поверхности

Хим. активированный Ni

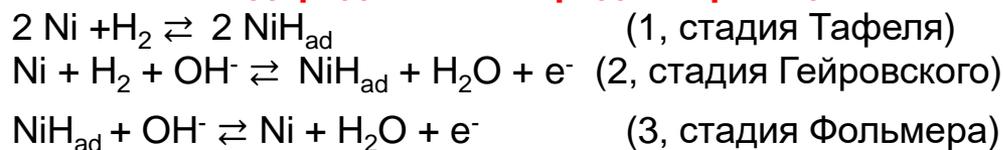
Эксперимент



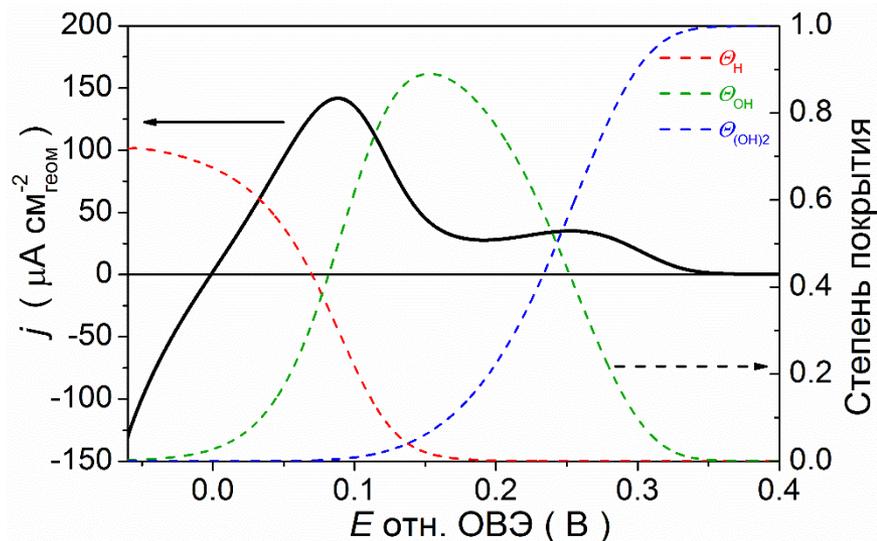
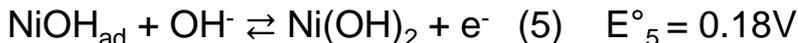
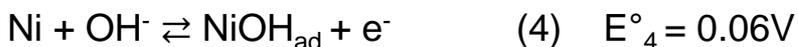
Моделирование



Водородные электродные реакции



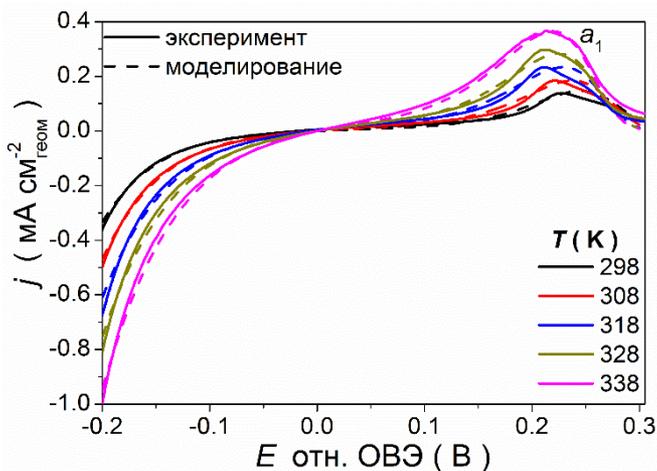
Образование гидроксида никеля



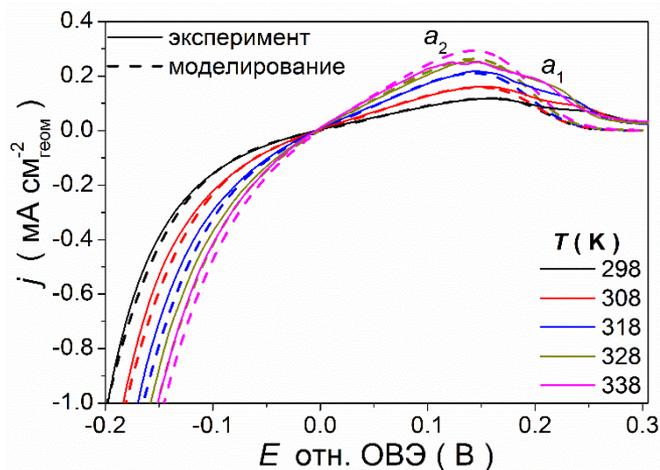
Кинетическое моделирование ЦВА Ni_{ПК} в приближении среднего поля: влияние состава поверхности

ЦВА поликристаллического Ni в 0.1 M NaOH, H₂, v=5 мВ/с, T=298-338 K

Неактивированный Ni



ЭХ активированный Ni

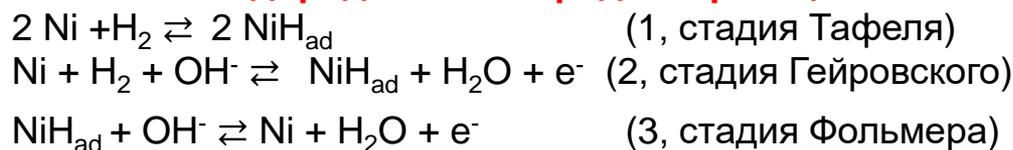


E_a (неактивированный Ni) = 30 ± 1 кДж·моль⁻¹

	k_2^0 , см ⁶ с ⁻¹ моль ⁻²	k_{-2}^0 , с ⁻¹	k_3^0 , см ³ с ⁻¹ моль ⁻¹	k_{-3}^0 , с ⁻¹
E_a , кДж моль ⁻¹	17 ± 1	32 ± 1	42 ± 1	27 ± 1

Механизм ВЭР: Гейровский-Фольмер

Водородные электродные реакции



E_a (ЭХ активированный Ni) = 26 ± 1 кДж·моль⁻¹

	k_1^0 , см ³ с ⁻¹ моль ⁻¹	k_{-1}^0 , с ⁻¹	k_2^0 , см ⁶ с ⁻¹ моль ⁻²	k_{-2}^0 , с ⁻¹	k_3^0 , см ³ с ⁻¹ моль ⁻¹	k_{-3}^0 , с ⁻¹
E_a , кДж моль ⁻¹	4 ± 1	13 ± 1	28 ± 1	33 ± 1	34 ± 2	30 ± 2

Механизм ВЭР: Гейровский-Тафель-Фольмер



Общие выводы работы

- Электрохимические и электрокаталитические свойства Ni сильно зависят от состояния его поверхности - *частичное* окисление поверхности Ni электрода позволяет до 10 раз увеличить его удельную активность в ВЭР, приводя к изменению механизма реакций;
- Данные кинетического моделирования указывают на то, что увеличение активности Ni на *частично* окисленной поверхности происходит вследствие уменьшения энергии связи Ni-H_{ad}, а также увеличения скорости реакции стадии Фольмера;
- Разработанная кинетическая модель позволяет объяснить результаты текущей работы, а также наблюдаемые в литературе расхождения в данных по активности Ni в ВЭР и механизму соответствующих реакций.



Благодарности

Oshchepkov A.G., Bonnefont A., Saveleva V.A., Papaefthimiou V., Zafeiratos S., Pronkin S.N., Parmon V.N., Savinova E.R. Exploring the influence of the nickel oxide species on the kinetics of hydrogen electrode reactions in alkaline media // **Top. Catal.** 59, **2016**, 1319-1331

Oshchepkov A.G., Bonnefont A., Parmon V.N., Savinova E.R. On the Effect of Temperature and Surface Oxidation on the Kinetics of Hydrogen Electrode Reactions on Nickel in Alkaline Media // **Electrochim. Acta**, to be published

Благодарю за внимание!