

УДК 621.357.12+541.49

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ВОДОРОДОМ В ДВОЙНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ СЛОЕ НА ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Федоренко А. М.¹, Федоренко Л. П.¹, Повстяной В. М.²

¹Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия

²Херсонский национальный технический университет, Херсон, Украина

E-mail: fedoram37@gmail.com

Рассмотрены лимитирующие стадии электролиза. Проведен анализ удельного электрического сопротивления pd^z -металлов и их перенапряжения выделения водорода в растворах с $pH < 7,0$. При этом между ними установлена функциональная зависимость, которая позволяет утверждать наличие процесса комплексообразования форм водорода (H^0 , H^-) с металлами, имеющими большую энергию адсорбции. Установлено, что элементы, имеющие конфигурацию pd^{10} , не участвуют в процессах комплексообразования из-за отсутствия свободных d -орбиталей, следовательно, имеют повышенное перенапряжение выделения водорода.

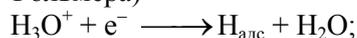
Ключевые слова: комплексообразование, гидрид-ион, pd^z -элементы, перенапряжение, электролиз, рекомбинация водорода, двойной электрический слой, удельное сопротивление металлов, выход по току..

ВВЕДЕНИЕ

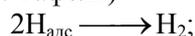
До настоящего времени актуальными вопросами современных производств являются снижение затрат электроэнергии при использовании электролиза и повышение его эффективности. В качестве примера предлагается рассмотреть синтез неорганического восстановителя путем электрохимического восстановления TiO^{2+} в сернокислотных технологических растворах производства пигментного диоксида титана. При восстановлении Ti^{4+} в титанил-ионе образуется сильный восстановитель Ti^{3+} , который используется в качестве блокиратора окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} в технологических многокомпонентных растворах.

Для достижения поставленной цели был проведен систематический анализ стадий рекомбинации водорода в двойном электрическом слое (ДЭС) по теориям Г. Гельмгольца, Б. Гуи, Д. Чапмена, Т. Эрдей-Груза, А.Н. Фрумкина, В. Штерна, Г. Грэма [1–5]. При этом были учтены следующие лимитирующие стадии:

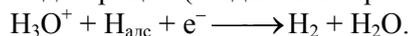
– стадия разряда (стадия М. Фольмера)



– стадия рекомбинации (стадия Ю. Тафеля)



– стадия электрохимической десорбции (стадия Я. Гейровского)



При анализе перечисленных теорий, описывающих строение двойного электрического слоя, четко обнаруживается их неполнота, а лишь общие представления об особенностях структуры катодной поверхности и специфического адсорбционного слоя. В наименьшей степени также это касается состава материалов электродов, переноса электрона от электрода к акцептору. Отсутствуют механизмы переноса электрона от электрода в растворимую фазу электролита, не описаны факторы, влияющие на перенапряжение выделения водорода и роль адсорбирующих компонентов на электродах [6].

Поэтому целью настоящих исследований являются определения основных факторов, влияющих на перенапряжения выделения водорода при электролизе с выявлением лучших материалов для изготовления катодов. Решение этих вопросов позволит повысить выход по току процессов синтеза активных восстановителей, применяемых в технологии производства пигментного диоксида титана.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для получения достоверных результатов при выполнении эксперимента использована электроизмерительная аппаратура: приборы комбинированные Щ300 и Щ301-2, источники постоянного тока Б5-47, СНП-40. Исследовано электролитическое выделение водорода на металлических электродах и определено перенапряжения выделения водорода. При этом были использованы стационарные поляризационные кривые, полученные на потенциостате ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8 в термостатируемой ячейке ЯСЕ-2. Зависимости тока от потенциала регистрировали с помощью двухкоординатного самописца ПДА-1. Рабочий электрод представлял собой сетку из латунной проволоки (диаметр 0,4 мм; размер ячейки 1,0x1,0 мм), сетку из полиметаллической (нержавеющей) стальной проволоки (диаметр 0,3 мм; размер ячейки 1,0x1,0 мм). Состав сетки, %: хром – 17–19; никель – 9–11; марганец – 2,0; кремний – 0,8; титан – 0,6–0,8; медь – 0,3; фосфор – 0,035; сера – 0,02. Указанные сетки были частично покрыты кислотостойким лаком КС-19, для поддержания постоянной поверхности контакта с раствором кислоты. Материал рабочего электрода перед поляризацией обезжировали, выдерживали в растворах активации поверхности металла (латунную сетку в растворе для подготовки меди и сплавов из смеси азотной, ортофосфорной и уксусной кислот, нержавеющую сетку в растворе азотной кислоты) затем промывали дистиллированной водой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На основании исследований установлена четкая функциональная зависимость перенапряжения выделения водорода от степени заполнения nd -подуровня электронами (где $n = 3, 4, 5$) и удельным электрическим сопротивлением переходных металлов (рис. 1–3). Зависимость удельного электрического сопротивления металла (ρ) от количества электронов на орбитали представляется

кривой с отрицательным угловым коэффициентом (рис. 1(а), которая описывается многочленом следующего вида:

$$F_{3d} = (7,27 \pm 0,51) \cdot 10^{-3} - (1,57 \pm 0,21) \cdot 10^{-3} \cdot x + (8,93 \pm 1,82) \cdot 10^{-5} \cdot x^2.$$

При этом следует обратить внимание на рис. 1(б), где представлена зависимость перенапряжения выделения водорода (η) от степени заполнения электронами nd – орбиталей (по Васько А.Т. [7] указана зависимость от порядкового номера элемента). В данном случае наблюдается аналогичное понижение значений перенапряжения выделения водорода до минимума, который приходится на элемент Ni ($3d^8 4s^2$), как и в случае на рис 1(а). Однако на рис. 1(б) обнаруживается после элемента Ni резкое повышение перенапряжения выделения водорода у Cu ($3d^{10} s^1$) (Zn ($3d^{10} s^2$)). Объясняется это невозможностью комплексообразования металлов конфигурации атома nd^{10} с соединениями водорода (H^0, H^-, H_2^-) [8].

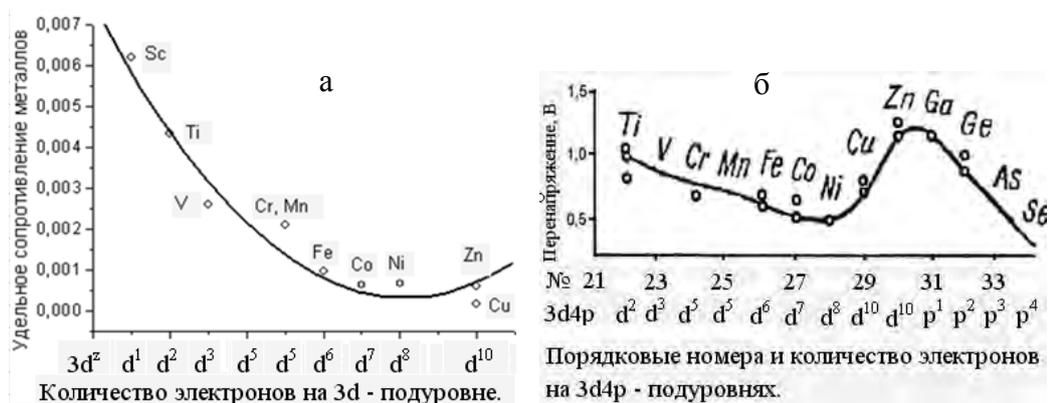


Рис. 1. а) Зависимость удельного электрического сопротивления металлов $3d^z$ – подуровня от количества электронов на d – орбитали; б) зависимость перенапряжения выделения водорода от распределения электронов по подуровням порядкового номера элемента [7].

Процесс комплексообразования не осуществляется, если не возможны взаимодействия nd – металлов с соединениями водорода, т.е. при отсутствии у металлов свободных орбиталей или орбиталей с неспаренными электронами. Такие свойства обусловлены отсутствием хемосорбции водорода на металлах, которые имеют конфигурацию nd^{10} и малую энергию адсорбции водорода (Zn, Cd, Hg и др.).

При анализе графиков, представленных на рис 1(а) и 1(б) легко обнаруживается сходство направления кривых на отрезках Ti – Ni, т. е. у элементов с конфигурацией $3d^z$, где $z < 10$. Для подтверждения обнаруженной зависимости был проведен дополнительно анализ металлов с конфигурацией $4d^z$ и $5d^z$, представленных на рис. 2(а) и 2(б) и 3(а) и 3(б). Обнаружена зависимости удельного электрического сопротивления металлов $4d^z$ путем построения графика и определения полинома:

$$F_{4d} = (7,79 \pm 1,06) \cdot 10^{-5} + (-2,10 \pm 0,36) \cdot 10^{-5} x + (1,45 \pm 0,32) \cdot 10^{-6} x^2$$

На рис. 2(а) и 2(б) не менее четко выражена функциональная зависимость между ρ и η , где минимумы кривых приходятся на элементы Rh ($4d^8 5s^1$) и Pd ($4d^{10} 5s^0$). Отклонение для палладия объясняется осцилляцией электронов с d^{10} на $5s^0$, что подтверждается с помощью резонансного интеграла. При этом возникают состояния свободных d-орбиталей для взаимодействия с формами водорода H^0 , H^- , H_2^- .

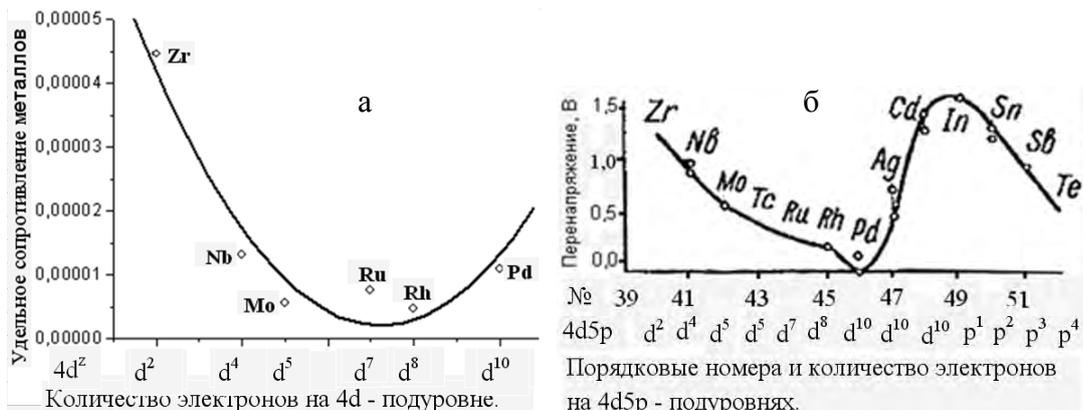


Рис. 2. а) Зависимость удельного электрического сопротивления металлов $4d^2$ – подуровня от количества электронов на d-орбитали; б) зависимость перенапряжения выделения водорода от распределения электронов по подуровням (порядкового номера элемента [7]).

Рассмотренные закономерности также подтверждены исследованиями $5d^2$ – подуровня, результаты анализа представлены на рис. 3(а) и (б), функции:

$$F_{5d} = (6,27 \pm 5,17) \cdot 10^{-5} + (-2,12 \pm 1,88) \cdot 10^{-5} \cdot x + (2,02 \pm 1,47) \cdot 10^{-6} \cdot x^2$$

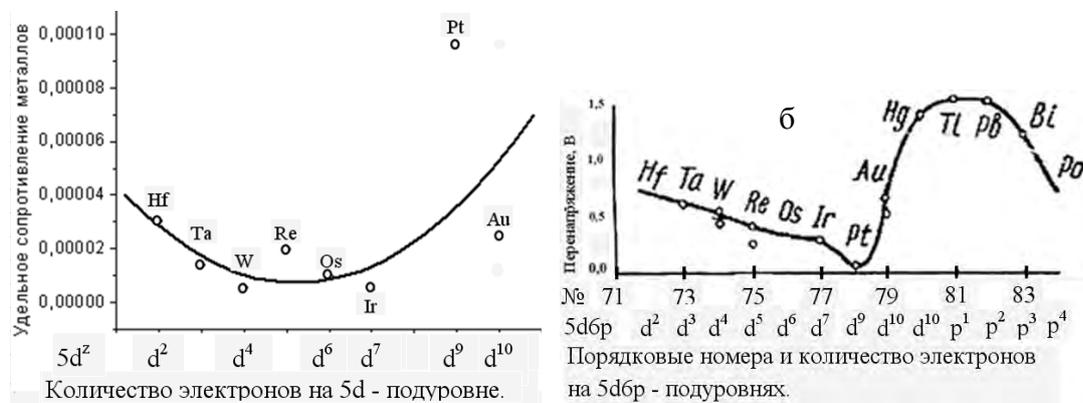


Рис. 3. а) Зависимость удельного электрического сопротивления металлов $5d^2$ – подуровня от количества электронов на d – орбитали; б) зависимость

перенапряжения выделения водорода от распределения электронов по подуровням (порядкового номера элемента, [7]).

Таким образом, важным фактором влияния на перенапряжение выделения водорода для переходных металлов является их отношение к адсорбции водорода и степени комплексообразования его с *nd*-металлами. Это четко проявляется у металлов с повышенным удельным электрическим сопротивлением, таких как Pd, Pt. Для более полного подтверждения этих выводов проведены исследования, которые представлены в таблице.

Таблица

Свойства сплавов *d*-металлов

Наименование материала катода	Конфигурация атома	$\rho \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}$	Комплексообразующая способность к водороду
Латунь, %: Cu – 85; Zn – 15.	Cu – $3d^{10}4s^1$; Zn – $3d^{10}4s^2$	4,65	Не проявляется Не проявляется
Нержавеющая сталь, %: Cr – 18; Ni – 8.	Cr – $3d^54s^1$; Ni – $3d^84s^2$	70 ... 75	Cr – проявляется Ni – проявляется

Из таблицы следует, что лучшим сплавом для электродов должен быть сплав с $\rho = 4,65 \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, а именно латунь, нежели нержавеющая сталь с $\rho = 70 \dots 75 \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, однако элементы латуни имеют малую энергию адсорбции водорода, а компоненты стали – наоборот, что существенно сказалось на понижении перенапряжения выделения водорода (рис. 4).



Рис. 4. Зависимость логарифма плотности силы тока от перенапряжения для электродов из латуни и нержавеющей стали в растворе $1,0 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ при температуре 15°C и 50°C .

Таким образом, нержавеющая сталь состава: хром – 17–19; никель – 9–11; марганец – 2,0; кремний – 0,8; титан – 0,6 – 0,8; медь – 0,3; фосфор – 0,035; сера – 0,02, при высоком удельном электрическом сопротивлении ($\rho = 70 \dots 75 \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) по сравнению с латунью имеет значительно меньшее перенапряжение по водороду. Объясняется это высокой энергией адсорбции к водороду металлов, входящих в полиметаллическую сталь: Cr, Ni, Mn, Ti.

Следует обратить внимание на результаты исследований Васько А.Т. [7], где использованы значения порядковых номеров элементов и перенапряжения выделения водорода (рис. 1(б)–3(б)), между ними какой-либо функциональной зависимости нет, а лишь указана периодичность свойств в подуровнях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлена прямая функциональная зависимость между удельным электрическим сопротивлением pd^2 -металлов и перенапряжением выделения водорода, а также зависимость металлов от степени их комплексобразования с частицами H^0 , H^- и др.
2. Установлено, что для изготовления катодов необходимо использовать сплавы, содержащие металлы с большой энергией адсорбции к водороду, т.е. наличием вакантных d-орбиталей.
3. Полученные результаты исследований будут использованы в технологии электрохимического восстановления ионов металлов в растворах с $pH < 7,0$.

Список литературы

1. Левин А. И. Теоретические основы электрохимии. / Левин А. И. – М.: Металлургия, 1972.– 544 с.
2. Дамаскин Б. Б. Электрохимия. / Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. – М.: Химия, КолосС, 2006. – 672 с.
3. Скорчиллетти В. В. Теоретическая электрохимия. / Скорчиллетти В. В. – Л.: Химия, 1974.–567 с.
4. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. / Антропов Л. И. – К.: Лыбидь, 1993. – 544 с.
5. Дикусар А. И. Основы электрохимии и электрохимических технологий. Учеб. пособие / А. И. Дикусар, Ж. И. Бабанова., С. П. Ющенко – Тирасполь : Изд-во ун-та , 2005. – 187 с.
6. Федоренко А. А. Ниобиевый катод для электрохимического синтеза титана(III) сульфата в технологии титана(IV) оксида / А. А. Федоренко, В. С. Кублановский, Е. Д. Першина, А. М. Федоренко // Вестник НТУ «ХПИ». – 2014. – № 28 (1071). – С. 163–170.
7. Васько А. Т. Электрохимия вольфрама. / Васько А. Т. – К.: Техника, 1969. – 163 с.
8. Федоренко А. А. Электрохимический синтез титана(III) сульфата в технологии производства титана(IV) оксида: дис. кандидата техн. наук: 05.17.03 / Федоренко Андрей Александрович. – Харьков, 2015. – 183 с.
9. Якименко Л. М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. / Якименко Л. М. – М.: Химия, 1977. – 264 с.

INFLUENCE OF THE PROCESS COMPLEXATION OF TRANSITION METALS WITH HYDROGEN IN THE ELECTRIC DOUBLE LAYER ON OVERVOLTAGE OF HYDROGEN

Fedorenko A. M.¹, Fedorenko L. P.¹, Povstyanoy V. M.²

¹*Sevastopol State University, Sevastopol, Crimea, Russian Federation*

²*V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea, Russian Federation*

E-mail: povst@inbox.ru

The purpose of this research is the improvement of the technology of the electrochemical reduction of Fe^{3+} ions to Fe^{2+} and Ti^{4+} to Ti^{3+} in the technological

solutions of production of pigment titanium dioxide and crystalline titanium sulfate(III) (active reductant) with minimal power costs. Special attention is paid to the identification of factors influencing the hydrogen evolution overpotential to nd-metals with the aim of making them effective cathode, with maximum output current, low cost and high stability in sulfuric acid solutions.

Considered limiting electrolysis in order to fulfill the practical tasks of the electrochemical reduction of titanium(IV) to (III) (a strong reducing agent) . Analysis electrical resistivity nd^z-metals (n = 3–5) and hydrogen evolution overvoltage in solutions with a pH<7. At the same time, between the functional dependence, suggests that an important role in reducing the overvoltage of hydrogen is the process of chelation hydrogen compounds (H⁰, H⁻) with a metal having a high energy absorption. It is found that elements having the configuration nd¹⁰ not participate in the processes of complexation , due to the absence of free d-orbitals therefore have a low energy hydrogen adsorption, hence are metals with high hydrogen evolution overpotential. It is found that the best materials for cathodes used in acidic media to be applied nd- metal alloys with empty d- orbitals. It is necessary to take into account the cost of metals, especially 5d^z and 6d^z. Based on studies, we recommended to use in sulfuric acid solutions of metal alloys 3d^z-sublevels : Cr, Mn, Fe, Co, Ni. From 4d^z it proposed to use metal polycrystalline steel (stainless).

Keywords: complexation, hydride ion, nd^z-elements, overvoltage, electrolysis, hydrogen recombination, electrical double layer, the resistivity of metals, the current efficiency.

References

1. Levin A. I., *Theoretical Foundations of Electrochemistry*, 544 p. (Metalurgiya, Moscow, 1972) (in Russ.)
2. Damaskin B. B., Petriy O. A., Tsirlina G. A., *Electrochemistry*, 672 p. (Himiya, Moscow, 2006) (in Russ.)
3. Skorshilletti V. V. *Theoretical electrochemistry*, 567 p. (Himiya, Moscow, 1974) (in Russ.)
4. Antropov L. I. *Theoretical electrochemistry*, 544 p. (Lybid', Kyiv, 1993) (in Russ.)
5. Dikumar A. I. *Fundamentals of electrochemistry and electrochemical technologies*, 187 p. (Universitet, Tiraspol, 2005) (in Russ.)
6. Fedorenko A. A., Kublanovskiy V. S., Pershina E. D., Fedorenko A. M. Niobium cathode for the electrochemical synthesis of titanium (III) sulphate in the technology of titanium (IV) oxide, *Vestnik NTU «KPI»*, **28**, 1071 (2014) (in Russ.)
7. Vasko A. T. *Tungsten Electrochemistry*, 163 p. (Tehnika, Kyiv, 1969) (in Russ.)
8. Fedorenko A. A. (2015), *Electrochemical synthesis of titanium sulfate(III) in the production technology of titanium(IV) oxide: dissertation*, Kharkiv, 183 p.
9. Yakimenko L. M. *Electrode materials in applied electrochemistry*, 264 p. (Himiya, Moscow, 1977) (in Russ.)