

А.В. Цуркан, О.О. Васильєва, В.С. Проценко, Ф.Й. Данилов

## ЕЛЕКТРОВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ І КИСНЮ НА ГАЛЬВАНІЧНИХ ПОКРИТТЯХ Fe ТА Fe/TiO<sub>2</sub>, ОДЕРЖАНИХ ІЗ МЕТАНСУЛЬФОНАТНИХ РОЗЧИНІВ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ

У роботі досліджена електрокаталітична активність композиційних електрохімічних покриттів залізо-діоксид титану відносно електрохімічних процесів виділення водню та кисню у лужному розчині (1 М NaOH). Композиційні покриття були осажені з метансульфонатних електролітів залізнення, що містили певну кількість дисперсної фази нанопорошку TiO<sub>2</sub> (P 25, Degussa, Evonik). Вміст діоксиду титану у композиційних покриттях становив до ~5%. Відзначено помітне прискорення реакції електровідлення водню і кисню при інкорпорації частинок TiO<sub>2</sub> до залізної матриці. Показано, що кінетика цих реакцій описується рівнянням Тафеля. Були обчислені відповідні тафелівські константи та запропоновано можливі механізми електровідлення водню та кисню. Висловлене припущення про те, що каталітичний ефект пов'язаний зі зростанням концентрації поверхневих активних адсорбційних центрів, на яких реалізуються окремі стадії електрохімічних процесів. Крім того, підвищена електрокаталітична активність композиту Fe/TiO<sub>2</sub> може бути наслідком виникнення редокс-системи  $TiO_2 \leftrightarrow Ti_2O_3 \leftrightarrow TiO_2 \cdot nH_2O$ .

**Ключові слова:** композиційні покриття; залізо; діоксид титану; електрокаталіз; кінетика.

### Вступ

Воднева енергетика розглядається як один з найперспективніших варіантів розв'язання проблеми забезпечення людства відновлюваними, екологічно безпечними джерелами енергії [1]. Одним з найпростіших способів одержання водню є електроліз води [1,2]. Реакції електровідлення водню (РЕВ) та кисню (РЕК) традиційно привертають до себе значну увагу дослідників як з огляду на їх важливість для розвитку теорії електрохімічної кінетики, так і на застосування у технічній електрохімії та енергетиці. Основною проблемою тут є розробка нових електрокаталітичних матеріалів із зниженою перенапругою РЕВ та РЕК; ці матеріали також повинні задовольняти цілу низку економічних та технологічних вимог. Наразі найбільш дослідженими електрокаталізаторами для одержання водню та кисню у лужних розчинах є різноманітні матеріали на основі заліза, нікелю і кобальту [3].

Одним з привабливих шляхів одержання електродних матеріалів для реалізації РЕВ та РЕК є електроосадження композиційних гальванічних покриттів. Так, наприклад, при впровадженні часточок дисперсної фази суміші оксидів Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та TiO<sub>2</sub> у електроосаджений сплав нікель-фосфор вдається суттєво знизити перенапругу електровідлення водню [4].

У даній роботі нами розглянуті закономірності РЕВ та РЕК на покриттях Fe та Fe/TiO<sub>2</sub>, електроосаджених з метансульфонатних розчинів [5]. Можна висловити припущення про те, що інкорпорація частинок TiO<sub>2</sub> до залізної матриці обумовить покращення електрокаталітичних властивостей покриттів, причому залізо є дешевою, доступною і малотоксичною альтернативою нікелю, який часто використовується при електроосадженні КЕП, у тому числі, як потенційний електродний матеріал для реалізації РЕВ та РЕК.

### Методика експерименту

Методика електрохімічного синтезу КЕП та аналізу їх складу не відрізнялася від описаної раніше [5]. Єдиною відмінністю від [5], де для електрохімічного синтезу КЕП використовували наночастинки TiO<sub>2</sub> з кристалічною модифікацією рутил, було те, що у даній роботі застосовували нанопорошок діоксиду титану P 25 (Degussa, Evonik, Germany) із середнім діаметром частинок біля 30 нм. Нанопорошок P 25 (Degussa) є сумішшю двох кристалічних модифікацій діоксиду титану (анатаз:рутил=80:20). Склад електроліту та умови електролізу зведені у табл. 1.

Електровідлення водню і кисню вивчали у розчинах 1 М NaOH при 298 К [2] на покриттях з товщиною 20 мкм, що були осажені на

сталеву основу (Ст 3).

Таблиця 1  
Склад електроліту та режим електролізу при одержанні композиційних покриттів Fe-TiO<sub>2</sub>

Склад електроліту	Умови електроосадження
1,25 моль/дм <sup>3</sup> Fe(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 1–10 г/дм <sup>3</sup> TiO <sub>2</sub> рН 1,3	Температура 298 К Густина струму 5–20 А/дм <sup>2</sup> Перемішування за допомогою магнітної мішалки (~ 60 об./хв)

### Результати і обговорення

#### Електроосадження композиційних покриттів Fe/TiO<sub>2</sub>

Встановлено, що з метансульфонатного електроліту осаджуються світло-сірі, рівномірні і компактні композиційні покриття Fe/TiO<sub>2</sub> добре зціплені як з мідною, так і з сталеву основою. Товщина цих покриттів може сягати кількох десятків мікрометрів із збереженням доброї адгезії до підкладки. При цьому швидкість осадження і склад КЕП практично не залежать від тривалості електролізу та природи використаної підкладки (мідь або залізо). Співосадження TiO<sub>2</sub> з залізом практично не впливає на вихід за струмом реакції осадження металу і становить ~95%.

Як видно з отриманих експериментальних даних (рис. 1), при підвищенні катодної густини струму спостерігається зниження вмісту дисперсної фази у покриттях. Такі залежності є характерними для багатьох типів КЕП [6,7] і знаходять адекватне пояснення у рамках запропонованих кінетичних моделей електрохімічного синтезу композиційних осадів [5,8]. Збільшення концентрації частинок TiO<sub>2</sub> у електроліті має своїм закономірним наслідком підвищення вмісту дисперсної фази у одержаному КЕП.

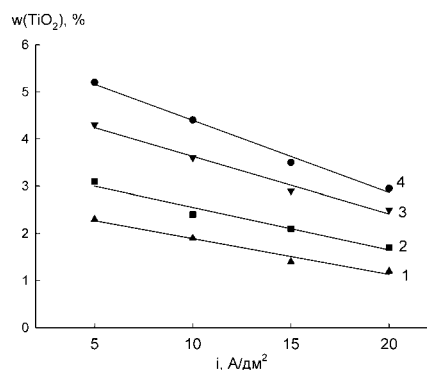


Рис. 1. Залежності вмісту діоксиду титану в композиційному покритті від катодної густини струму при різному вмісті TiO<sub>2</sub> в електроліті (г/дм<sup>3</sup>): (1) – 1; (2) – 2; (3) – 5; (4) – 10. Товщина отримуваних покриттів ~20 мкм

Відповідно до розвинутих раніше концепцій механізму утворення КЕП [6–8], одним з найважливіших чинників, що визначає можливість співосадження металеві матриці й дисперсної фази, є характер й інтенсивність взаємодії частинок неметалевої фази і металу, що осаджується. З результатів електрофоретичних досліджень золю TiO<sub>2</sub>, проведених у модельних розведених розчинах метансульфонові кислоти (рН ~3), випливає, що у кислих середовищах частинки діоксиду титану Р 25 (Degussa) мають позитивний заряд, що збігається з літературними даними [6]. Очевидно, за рахунок електростатичної взаємодії позитивний заряд поверхні частинок TiO<sub>2</sub> сприяє їх включенню у залізну матрицю, яка при електроосадженні має негативний електричний заряд. Зазначимо, що результати дослідження кінетики співосадження заліза і діоксиду титану Р 25 будуть детально розглянуті у окремому повідомленні.

Для вивчення електрокаталітичних характеристик у подальших експериментах використовували покриття залізом та композитом залізо-діоксид титану, осаджені із метансульфонатного розчину при густині струму 10 А/дм<sup>2</sup>, при цьому необхідний вміст дисперсної фази у покритті задавали шляхом варіювання концентрацією TiO<sub>2</sub> у суспензійному електроліті.

#### Закономірності реакції електровиділення водню

Кінетика реакції електровиділення водню (рис. 2) у даному випадку добре описується рівнянням Тафеля:

$$\eta = a + b \lg|i|, \quad (1)$$

де  $\eta$  – перенапряга (В);  $i$  – густина струму (А/см<sup>2</sup>);  $a$  та  $b$  – відповідні тафелевські константи (В).

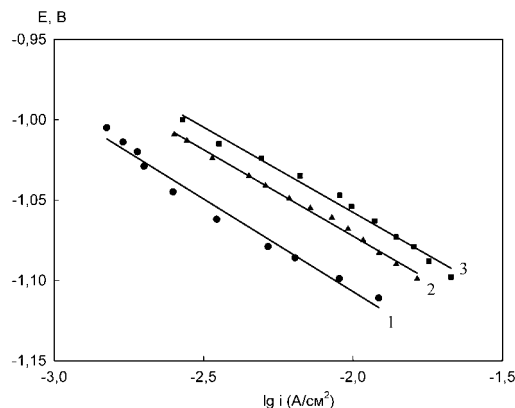


Рис. 2. Поляризаційні залежності електровиділення водню у 1 М NaOH при 298 К на покриттях: (1) – Fe; (2) – Fe/TiO<sub>2</sub> (2%); (3) – Fe/TiO<sub>2</sub> (5%)

Обчислені тафелівські константи для РЕВ наведені у табл. 2.

Таблиця 2  
**Константи у рівнянні Тафеля, коефіцієнти перенесення та струми обміну для РЕВ**

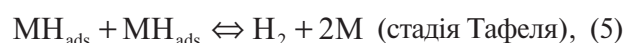
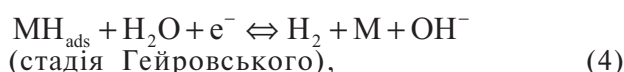
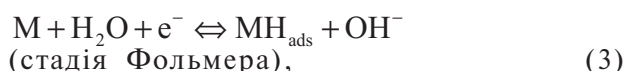
Склад покриття	a, В	b, В	Коефіцієнти перенесення (α)	Струми обміну, А/см <sup>2</sup>
Fe	-0,528	-0,115	0,51	2,56·10 <sup>-5</sup>
Fe/TiO <sub>2</sub> (2%)	-0,488	-0,108	0,55	3,03·10 <sup>-5</sup>
Fe/TiO <sub>2</sub> (5%)	-0,467	-0,106	0,56	3,93·10 <sup>-5</sup>

Як впливає з отриманих даних, для РЕВ у ряду електродних матеріалів

Fe, Fe/TiO<sub>2</sub> (2%), Fe/TiO<sub>2</sub> (5%) (2)

при зростанні вмісту діоксиду титану спостерігається зсув поляризаційної кривої у бік більш позитивних потенціалів (зменшення абсолютного значення константи a), тобто швидкість реакції електровідлення водню зростає. Втім величина тафелівської константи b при цьому суттєво не змінюється.

У загальному випадку механізм РЕВ у лужних розчинах на металах родини феруму може розглядатися як певна комбінація трьох елементарних стадій – двох електрохімічних і однієї хімічної [4]:



де MH<sub>ads</sub> – водневий атом, адсорбований на поверхні металу M.

Отримане у даній роботі значення константи b, що виявилось близьким до -0,12 В свідчить, напевне, на користь того, що РЕВ відбувається за механізмом Фольмера-Гейровського [4] (тобто уповільнений розряд з наступною електрохімічною десорбцією водневих атомів). У такому випадку можна розрахувати коефіцієнти перенесення (α), та струми обміну

(i<sub>0</sub>) для РЕВ, користуючись формулами:

$$\alpha = -\frac{2,303RT}{bF} \quad (6)$$

$$\lg i_0 = -\frac{a}{b} \quad (7)$$

Обчислені значення коефіцієнтів перенесення і струмів обміну для досліджених електродних матеріалів наведені у табл. 2. Близькість значень коефіцієнтів перенесення для всіх вивчених електродних матеріалів вказує на те, що механізм РЕВ у лужному розчині не змінюється при впровадженні діоксиду титану у гальванопокриття.

*Закономірності реакції електровідлення кисню*

Поляризаційні криві реакції електровідлення кисню на досліджуваних електродних матеріалах (2) у тафелівських координатах мають більш складний вигляд, аніж для випадку РЕВ, на них спостерігаються дві ділянки з різними нахилами (рис. 3). На ділянці не дуже великих густин струмів тафелівський нахил близький до 0,04 В, за вищих густин струму нахил наближається до ~0,12 В (табл. 3). Такий вигляд поляризаційних залежностей притаманний електрохімічній реакції виділення кисню [9]; аналогічні результати були отримані у роботах [10,11].

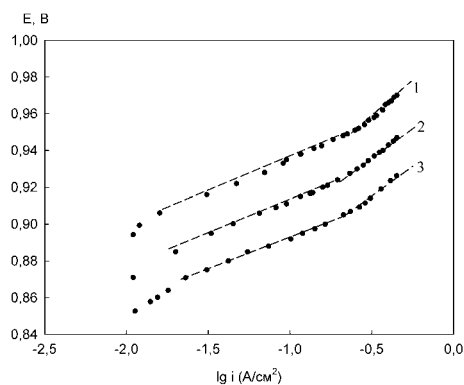


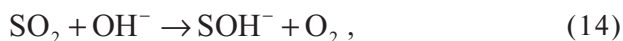
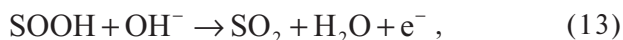
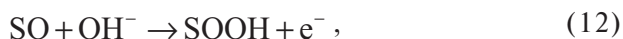
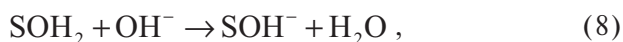
Рис. 3. Поляризаційні залежності електровідлення кисню у 1 М NaOH при 298 К на покриттях: (1) – Fe; (2) – Fe/TiO<sub>2</sub> (2%); (3) – Fe/TiO<sub>2</sub> (5%)

Таблиця 3

**Константи у рівнянні Тафеля, коефіцієнти перенесення та струми обміну для РЕК**

Склад покриття	Ділянка невеликих густин струму			Ділянка високих густин струму			
	a, В	b, В	Струми обміну, А/см <sup>2</sup>	a, В	b, В	Коефіцієнти перенесення (β)	Струми обміну, А/см <sup>2</sup>
Fe	0,549	0,042	0,64·10 <sup>-13</sup>	0,584	0,119	0,49	1,30·10 <sup>-5</sup>
Fe/TiO <sub>2</sub> (2%)	0,525	0,041	1,09·10 <sup>-13</sup>	0,562	0,118	0,50	1,84·10 <sup>-5</sup>
Fe/TiO <sub>2</sub> (5%)	0,504	0,039	1,02·10 <sup>-13</sup>	0,540	0,116	0,51	2,29·10 <sup>-5</sup>

Згідно з сучасними уявленнями [10,11], механізм реакції електровиділення кисню на залізі у лужному середовищі описується такою послідовністю елементарних стадій:



де S умовно позначає поверхневу аква-групу, що приєднана оксигеновим місточком до гідратованої поверхні оксиду феруму. Ця група має значення поверхневого активного каталітичного центру [10,11].

У цитованих роботах доведено, що за не дуже великої анодної поляризації швидкість визначальною стадією може бути реакція (12) при цьому тафелєвський нахил близький до 0,04 В. При більш високих анодних потенціалах відбувається зміна контролю швидкості: швидкість визначальною стадією стає утворення поверхневих комплексів SO (реакція (11)), що приводить до збільшення нахилу поляризаційних залежностей до 0,12 В. При цьому на поляризаційних кривих виникає злом (дві ділянки з різними нахилами). Очевидно, що отримані нами експериментальні дані добре узгоджуються із запропонованим у літературі механізмом.

Обчислені для двох різних тафелєвських ділянок коефіцієнти перенесення анодної реакції (b) та струми обміну реакції виділення кисню наведені у табл. 3. Зазначимо, що для ділянки невеликих густин струму коефіцієнти перенесення не розраховували, оскільки згідно з розвинутими кінетичними моделями [10], відповідний тафелєвський нахил не включає в себе безпосередньо ці величини і може дуже складним чином залежати від передісторії електрода.

Той факт, що при впровадженні  $\text{TiO}_2$  у залізню матрицю коефіцієнт перенесення (на ділянці високих поляризацій) не змінюється вказує на збереження при цьому механізму реакції електрохімічного виділення кисню.

Як видно, у ряду електродних матеріалів (2), тобто при зростанні вмісту діоксиду титану в композиційному покритті, спостерігається зростання струму обміну, отже електрокаталітична активність щодо РЕК підвищується.

### Висновки

Отримані експериментальні дані свідчать про помітне прискорення як реакції електровиділення водню, так і кисню у середовищі 1 М NaOH при інкорпорації частинок  $\text{TiO}_2$  до залізної матриці, електроосажденої з метансульфонатного розчину. Механізми цих складних електрохімічних процесів, очевидно, розрізняються, однак спільною їх рисою є необхідність утворення на електродній поверхні деяких активних адсорбційних центрів. Хоча на даному етапі важко зробити конкретні висновки щодо природи та концентрації таких адсорбційних центрів на поверхні композиту Fe/ $\text{TiO}_2$ , все ж можна припустити, що спостережений каталітичний ефект пов'язаний зі зростанням концентрації поверхневих активних адсорбційних центрів, на яких реалізуються окремі стадії електрохімічних процесів [12].

Крім того, прискорення електрохімічного процесу на композиті, що містить діоксид титану, може бути наслідком виникнення редокс-системи  $\text{TiO}_2 \leftrightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{TiOOH}$  [13]. Справді, як зазначав С. Трасатті [14], існування різноманітних редокс-систем на оксидних матеріалах сприяє підвищенню їх електрокаталітичної активності.

Таким чином, електрохімічно осаждений композит Fe/ $\text{TiO}_2$  у лужному середовищі проявляє підвищену електрокаталітичну активність (у порівнянні із залізними покриттями) щодо реакції електровиділення водню і кисню. Отже, його можна рекомендувати для виготовлення як катодів, так і анодів у нових високоефективних електролізерах для розкладу води.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Penner S.S. Steps toward the hydrogen economy // Energy. – 2006. – Vol.31. – P.33-43.
2. Safizadeh F., Ghali E., Houlachi G. Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions – a review // International Journal of Hydrogen Energy. – 2015. – Vol.40. – P.256-274.
3. Sequeira C.A.C., Santos D.M.F., Brito P.S.D. Electrocatalytic activity of simple and modified Fe–P electrodeposits for hydrogen evolution from alkaline media // Energy. – 2011. – Vol.36. – P.847-853.
4. Shibli S.M.A., Sebeelamol J.N. Development of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ – $\text{TiO}_2$  mixed oxide incorporated Ni–P coating for electrocatalytic hydrogen evolution reaction // International Journal of Hydrogen Energy. – 2013. – Vol.38. – P.2271-2282.
5. Electrodeposition of iron/titania composite coatings from methanesulfonate electrolyte / V.S. Protsenko, E.A. Vasil'eva, I.V. Smenova, F.I. Danilov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2014. – Vol.87. – P.283-288.
6. Low C.T.J., Wills R.G.A., Walsh F.C. Electrodeposition



of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – Vol.201. – P.371-383.

7. Walsh F.C., Ponce de Leon C. A review of the electrodeposition of metal matrix composite coatings by inclusion of particles in a metal layer: an established and diversifying technology // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. – 2014. – Vol.92. – P.83-98.

8. Guglielmi N. Kinetics of the deposition of inert particles from electrolytic baths // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1972. – Vol.119. – P.1009-1012.

9. Bagotsky V.S. *Fundamentals of electrochemistry*. – Hoboken, New Jersey: John Wiley&Sons, 2006. – 722 p.

10. Doyle R.L., Lyons M.E.G. Kinetics and mechanistic aspects of the oxygen evolution reaction at hydrous iron oxide films in base // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2013. – Vol.160. – P.H142-H154.

11. Lyons M.E.G., Doyle R.L. Oxygen evolution at oxidised iron electrodes: a tale of two slopes // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2012. – Vol.7. – P.9488-9501.

12. Shibli S.M.A., Dilimon V.S. Development of TiO<sub>2</sub>-supported nano-RuO<sub>2</sub>-incorporated catalytic nickel coating for hydrogen evolution reaction // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2008. – Vol.33. – P.1104-1111.

13. Production and properties of electrolytic Ni-P-TiO<sub>2</sub> composite layers / D. Gierlotka, E. Rowinski, A. Budniok, E. Lagiewka // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 1997. – Vol.27. – P.1349-1354.

14. Trasatti S. Physical electrochemistry of ceramic oxides // *Electrochimica Acta*. – 1991. – Vol.36. – P.225-241.

Надійшла до редакції 6.09.2015

#### HYDROGEN AND OXYGEN EVOLUTION REACTIONS ON Fe AND Fe/TiO<sub>2</sub> ELECTRODEPOSITS OBTAINED FROM METHANESULFONATE SOLUTIONS

A.V. Tsurkan, E.A. Vasil'eva, V.S. Protsenko, F.I. Danilov  
Ukrainian State University of Chemical Technology,  
Dnepropetrovsk, Ukraine

The electrocatalytic activity of Fe/TiO<sub>2</sub> composite electrochemical coatings towards hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen evolution reaction (OER) in alkaline solution (1 M NaOH) is investigated in this work. The composite coatings are obtained from methanesulfonate baths containing a certain amount of the dispersed phase of TiO<sub>2</sub> nano-powder (P 25, Degussa, Evonik). The content of titania in composite coatings reaches to 5%. An appreciable acceleration of both hydrogen evolution reaction and oxygen evolution reaction is observed when TiO<sub>2</sub> particles are incorporated into an iron matrix. The kinetics of HER and OER obeys the Tafel equation. The Tafel parameters are calculated and the probable mechanisms of electrochemical reactions are proposed and discussed. It is suggested that the electrocatalytic activity of composites is associated with an increase in the surface active sites on which some adsorptive stages of the electrochemical processes occur. In addition, the enhanced electrocatalytic activity of Fe/TiO<sub>2</sub> composite can result from the formation of redox couple TiO<sub>2</sub> ⇌ Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ⇌ TiOOH.

**Keywords:** composite coatings; iron; titania; electrocatalysis; kinetics.

#### REFERENCES

1. Penner S.S. Steps toward the hydrogen economy. *Energy*, 2006, vol. 31, pp. 33-43.

2. Safizadeh F., Ghali E., Houlachi G. Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions – a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, vol. 40, pp. 256-274.

3. Sequeira C.A.C., Santos D.M.F., Brito P.S.D. Electrocatalytic activity of simple and modified Fe-P electrodeposits for hydrogen evolution from alkaline media. *Energy*, 2011, vol. 36, pp. 847-853.

4. Shibli S.M.A., Sebeelamol J.N. Development of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> mixed oxide incorporated Ni-P coating for electrocatalytic hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, vol. 38, pp. 2271-2282.

5. Protsenko V.S., Vasil'eva E.A., Smenova I.V., Danilov F.I. Electrodeposition of iron/titania composite coatings from methanesulfonate electrolyte. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, vol. 87, pp. 283-288.

6. Low C.T.J., Wills R.G.A., Walsh F.C. Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit. *Surface and Coatings Technology*, 2006, vol. 201, pp. 371-383.

7. Walsh F.C., Ponce de Leon C. A review of the electrodeposition of metal matrix composite coatings by inclusion of particles in a metal layer: an established and diversifying technology. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 2014, vol. 92, pp. 83-98.

8. Guglielmi N. Kinetics of the deposition of inert particles from electrolytic baths. *Journal of the Electrochemical Society*, 1972, vol. 119, pp. 1009-1012.

9. Bagotsky V.S., *Fundamentals of electrochemistry*. John Wiley&Sons, Hoboken, New Jersey, 2006. 722 p.

10. Doyle R.L., Lyons M.E.G. Kinetics and mechanistic aspects of the oxygen evolution reaction at hydrous iron oxide films in base. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, vol. 160, pp. H142-H154.

11. Lyons M.E.G., Doyle R.L. Oxygen evolution at oxidised iron electrodes: a tale of two slopes. *International Journal of Electrochemical Science*, 2012, vol. 7, pp. 9488-9501.

12. Shibli S.M.A., Dilimon V.S. Development of TiO<sub>2</sub>-supported nano-RuO<sub>2</sub>-incorporated catalytic nickel coating for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, vol. 33, pp. 1104-1111.

13. Gierlotka D., Rowinski E., Budniok A., Lagiewka E. Production and properties of electrolytic Ni-P-TiO<sub>2</sub> composite layers. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1997, vol. 27, pp. 1349-1354.

14. Trasatti S. Physical electrochemistry of ceramic oxides. *Electrochimica Acta*, 1991, vol. 36, pp. 225-241.