

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ОБРАБОТКИ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА $Ti_3SiC_2/TiC/TiSi$ В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА**В.В. Пантелеева, А.Е. Пономарева, О.А. Фирсова, А.Б. Шейн, М.Н. Каченюк**

Виктория Вячеславовна Пантелеева (ORCID 0000-0002-1506-6665) *, Анна Евгеньевна Пономарева (ORCID 0000-0001-5768-435X), Ольга Александровна Фирсова (ORCID 0000-0003-0220-9302), Анатолий Борисович Шейн (ORCID 0000-0002-2102-0436)

Кафедра физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, Пермь, Российская Федерация, 614990

E-mail: vikpant@mail.ru *, ashein@psu.ru

Максим Николаевич Каченюк (ORCID 0000-0001-7476-9734)

Кафедра механики композиционных материалов и конструкций, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, ул. Профессора Поздеева, 6, Пермь, Российская Федерация, 614013

E-mail: kachenyukmn@pstu.ru

Изучено влияние обработки поверхностного слоя композиционного материала $Ti_3SiC_2/TiC/TiSi$ на его электрохимическую активность в реакции выделения водорода в 0,5M H_2SO_4 . Обработка поверхности проведена путем химического травления в растворах 15, 30, 45% HF в течение 15, 30, 45 мин при 25 и 60 °С. Установлено, что катодные поляризационные кривые $Ti_3SiC_2/TiC/TiSi$ -электрода без обработки и с обработкой поверхности имеют тафелевский участок с наклоном 0,060-0,076 В и характеризуются величиной перенапряжения 0,20-0,26 В при $i = 1$ мА/см². Скорость катодной реакции в результате обработки повышается в ~1,6-9,8 раза; наибольшее увеличение вызывает высокотемпературное травление в растворе 30% HF в течение 30 мин при перемешивании раствора. Спектры импеданса $Ti_3SiC_2/TiC/TiSi$ -электрода при потенциалах тафелевской области состоят из емкостной полуокружности со смещенным центром; на графиках импеданса обработанного электрода в области наиболее высоких частот зарегистрирован прямолинейный участок с наклоном выше 45°, свидетельствующий о присутствии пор в поверхностном слое электрода. Для описания реакции выделения водорода на $Ti_3SiC_2/TiC/TiSi$ использована эквивалентная электрическая схема, фарадеевский импеданс которой состоит из последовательно соединенных сопротивления переноса заряда R_1 и параллельной R_2C_2 -цепочки, отвечающей за адсорбцию атомарного водорода на поверхности электрода; эквивалентная схема также включает сопротивление электролита R_s и импеданс двойнослойной емкости, который моделируется элементом постоянной фазы CPE_1 . Показано, что результаты поляризационных и импедансных измерений удовлетворительно согласуются с механизмом разряд – электрохимическая десорбция с квазиравновесной стадией разряда при выполнении логарифмической изотермы адсорбции Темкина для адсорбированного атомарного водорода. Сделан вывод, что композиционный материал $Ti_3SiC_2/TiC/TiSi$ в сернокислом электролите представляет перспективный электродный материал для электрохимического получения водорода.

Ключевые слова: карбосилицид титана Ti_3SiC_2 , карбид титана TiC , силицид титана $TiSi$, реакция выделения водорода, электрокатализ

Для цитирования:

Пантелеева В.В., Пономарева А.Е., Фирсова О.А., Шейн А.Б., Каченюк М.Н. Влияние поверхностной обработки на электрохимическую активность композиционного материала $Ti_3SiC_2/TiC/TiSi$ в реакции выделения водорода. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 2. С. 37–45. DOI: 10.6060/ivkkt.20246702.6878.

For citation:

Panteleeva V.V., Ponomareva A.E., Firsova O.A., Shein A.B., Kachenyuk M.N. Effect of surface treatment on the electrochemical activity of $Ti_3SiC_2/TiC/TiSi$ composite material in the hydrogen evolution reaction. *ChemChemTech [Изв. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 2. P. 37–45. DOI: 10.6060/ivkkt.20246702.6878.

EFFECT OF SURFACE TREATMENT ON THE ELECTROCHEMICAL ACTIVITY OF $Ti_3SiC_2/TiC/TiSi$ COMPOSITE MATERIAL IN THE HYDROGEN EVOLUTION REACTION

V.V. Panteleeva, A.E. Ponomareva, O.A. Firsova, A.B. Shein, M.N. Kachenyuk

Viktoria V. Panteleeva (ORCID 0000-0002-1506-6665) *, Anna E. Ponomareva (ORCID 0000-0001-5768-435X), Olga A. Firsova (ORCID 0000-0003-0220-9302), Anatoliy B. Shein (ORCID 0000-0002-2102-0436)

Department of Physical Chemistry, Perm State University, Bukirev st., 15, Perm, 614990, Russia
E-mail: vikpant@mail.ru *, ashein@psu.ru

Maksim N. Kachenyuk (ORCID 0000-0001-7476-9734)

Department of Mechanics of Composite Materials and Construction, Perm National Research Polytechnic University, Professor Pozdeyev st., 6, Perm, 614013, Russia
E-mail: kachenyukmn@pstu.ru

The effect of treatment of the surface layer of the $Ti_3SiC_2/TiC/TiSi$ composite material on its electrochemical activity in the of hydrogen evolution reaction in 0.5M H_2SO_4 has been studied. Surface treatment has been carried out by chemical etching in solutions of 15, 30, 45% HF for 15, 30, 45 min at 25 and 60 °C. It has been established that the cathodic polarization curves of the $Ti_3SiC_2/TiC/TiSi$ -electrode without and with surface treatment have a Tafel section with a slope of 0.060–0.076 V and they are characterized by an overvoltage value of 0.20–0.26 V at $i = 1 \text{ mA/cm}^2$. The rate of the cathodic reaction as a result of treatment increases by ~1.6-9.8 times. The greatest increase is caused by high-temperature etching in a solution of 30% HF for 30 min while stirring the solution. The impedance spectra of the $Ti_3SiC_2/TiC/TiSi$ -electrode at Tafel region potentials consist of a capacitive semicircle with a displaced center. On the impedance graphs of the treated electrode, a straight section with a slope above 45° was registered in the region of the highest frequencies, indicating the presence of pores in the surface layer of the electrode. To describe the hydrogen evolution reaction on $Ti_3SiC_2/TiC/TiSi$, we used an equivalent electrical circuit, the Faraday impedance of which consists of charge transfer resistances R_1 connected in series and a parallel R_2C_2 -chain corresponding to the adsorption of atomic hydrogen on the electrode surface. The equivalent circuit also includes the electrolyte resistance R_s and the double layer capacitance impedance, which is modeled by the constant phase element CPE_1 . It has been shown that the results of polarization and impedance measurements agree satisfactorily with the discharge–electrochemical desorption mechanism with a quasi-equilibrium discharge stage when the logarithmic Temkin adsorption isotherm for adsorbed atomic hydrogen is fulfilled. It has been concluded that the composite material $Ti_3SiC_2/TiC/TiSi$ in sulfuric acid electrolyte is a promising electrode material for the electrochemical production of hydrogen.

Key words: titanium carbosilicide Ti_3SiC_2 , titanium carbide TiC , titanium silicide $TiSi$, hydrogen evolution reaction, electrocatalysis

ВВЕДЕНИЕ

Вопросы развития водородных технологий и перехода к водородной энергетике входят в энергетические стратегии многих стран мира [1]. Среди основных преимуществ использования водорода в качестве энергоносителя отмечаются неограниченность ресурсов, высокая энергонасыщенность, технологическая гибкость и экологическая чистота процессов преобразования энергии с его участием [2, 3].

В настоящее время освоены различные технологии производства водорода, особенности ко-

торых определяются природой используемого исходного сырья и способом получения энергии (электролиз воды, паровая конверсия метана, химическое разложение сероводорода и др. [2-4]). Наиболее перспективной технологией получения водорода является электролитический способ, поскольку характеризуется экологичностью (при условии, что производство первичной энергии не сопряжено с загрязнением окружающей среды), возможностью создания установок с широким диапазоном производительности, высокой чистотой производимого водорода и получением ценного и экологически чистого побочного продукта – газо-

образного кислорода [2, 4]. В то же время электролиз имеет низкую производительность и требует значительных затрат на электроэнергию. В связи с этим одним из приоритетных направлений развития работ в области водородной энергетики является поиск и разработка эффективных и недорогих электрокатализаторов для реакции выделения водорода (р.в.в.).

В качестве катализаторов водородной реакции исследовались металлы, сплавы, интерметаллические и металлоподобные соединения, композиционные материалы [5-7]. Значительный интерес для целей водородной энергетики в последнее время вызывают МАХ-фазы, представляющие собой семейство трехмерных тернарных соединений с формальной стехиометрией $M_{n+1}AX_n$ ($n = 1, 2, 3, \dots$), где M – переходный d -металл, A – p -элемент (например, Si, Ge, Al и др.), X – углерод или азот [8]. Представителями данного класса соединений являются Cr_2AlC , Ti_2AlN , Ti_3SiC_2 , Ti_4AlN_3 и др. Материалы на основе МАХ-фаз обладают электрокаталитической активностью по отношению к р.в.в. [9, 10], высокой электро- и теплопроводностью, механической обрабатываемостью, прочностью [8], стойкостью к действию агрессивных химических сред [11, 12] и, таким образом, удовлетворяют основным требованиям, предъявляемым к катализаторам [13, 14]. Вместе с тем значительное число работ посвящено исследованию и разработке различных видов модификации поверхности интерметаллических и металлоподобных соединений [15-17], МАХ-фаз [18-20] и композиционных материалов [21, 22] с целью повышения их каталитической активности в р.в.в. Среди предпочтительных видов обработки отмечаются химическое травление в растворах HF, KOH, электрохимическое травление, травление в безводных средах, расплавах и др.

Предметом настоящей работы является исследование влияния обработки поверхностного слоя композиционного материала $Ti_3SiC_2/TiC/TiSi$ растворами HF различной концентрации на его активность в р.в.в., изучение кинетики и механизма р.в.в. на $Ti_3SiC_2/TiC/TiSi$.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Композиционные материалы $Ti_3SiC_2/TiC/TiSi$ получены методом искрового плазменного спекания механоактивированной смеси порошков титана ТПП-7 фракции менее 375 мкм, технического карбида кремния фракции менее 10 мкм и углерода С-1, взятых в мольном соотношении $3Ti/1,25SiC/0,75C$. Механоактивацию шихты про-

водили в планетарной мельнице «САНД» при частоте вращения барабана мельницы от 280 мин^{-1} при невысоком вакууме ($P < 10 \text{ Па}$) на протяжении 3 ч. Искровое плазменное спекание порошковых композиций осуществляли на установке Dr. Sinter SPS-1050b в графитовой пресс-форме при температуре $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 30 МПа в течение 25 мин. Фазовый состав полученного композиционного материала соответствует ~66,3% карбосилицида титана, ~21,6% карбида титана, ~12,1% – силицида титана. Методика синтеза и материалы исследования описаны в работе [23].

Электрохимические измерения проводили при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$ в условиях естественной аэрации в неперемешиваемом растворе $0,5M \text{ H}_2\text{SO}_4$ с помощью потенциостата-гальваностата с встроенным частотным анализатором Solartron 1280C в электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с разделенными пористой стеклянной диафрагмой катодным и анодным отделениями. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, в качестве вспомогательного электрода – платиновый электрод. Потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода, удельные величины отнесены к единице геометрической площади поверхности электрода.

Перед проведением измерений рабочую поверхность электрода шлифовали абразивными бумагами с последовательным уменьшением размера зерна, обезжиривали этиловым спиртом, ополаскивали деионизованной водой (удельное сопротивление воды – $18,2 \text{ МОм}\cdot\text{см}$, содержание органического углерода – 4 мкг/л), полученной с помощью системы очистки воды Milli-Q. Затем осуществляли обработку поверхности электрода путем химического травления в 15, 30, 45% HF в течение 15, 30, 45 мин при 25 и $60 \text{ }^\circ\text{C}$, высокотемпературное травление также проводилось в условиях перемешивания раствора с помощью магнитной мешалки. Для приготовления растворов использовали деионизованную воду и реактивы H_2SO_4 и HF квалификации «х.ч.».

После обработки поверхности электрод многократно промывали деионизованной водой, ополаскивали рабочим раствором и переносили в электрохимическую ячейку для проведения импедансных измерений. Перед регистрацией спектров импеданса при каждом потенциале проводили потенциостатическую поляризацию электрода до установления практически постоянного значения тока, после чего начинали измерения импеданса

при данном E и более низких потенциалах, изменяя потенциал с определенным шагом. На основе полученных значений i для данного значения E строили катодные потенциостатические кривые. Диапазон используемых в импедансных измерениях частот f ($\omega/2\pi$) составлял от 20 кГц до 0,008 Гц (10 точек на декаду при равномерном распределении по логарифмической шкале), амплитуда переменного сигнала – 10 мВ.

При измерениях и обработке данных использовали программы CorrWare2, ZPlot2, ZView2 (Scribner Associates, Inc.). Доверительные интервалы рассчитывали при уровне значимости, равном 0,05.

Морфологию, элементный и фазовый состав композиционного материала до и после обработки исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа S-3400N фирмы Hitachi с приставкой для энергодисперсионного анализа Quantax 200 фирмы Bruker и порошкового дифрактометра «D8 Advance».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Катодные потенциостатические кривые $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}/\text{TiSi}$ -электрода (без предварительной обработки электродной поверхности и подвергнутого обработке) в растворе 0,5M H_2SO_4 приведены на рис. 1; кривые построены с учетом поправки на омическое падение потенциала в растворе [24]. Из рис. 1 следует, что использованные виды обработки слабо влияют на ход поляризационных кривых, отмечается лишь сужение диапазона потенциалов регистрации линейной $E, \lg i$ -зависимости, сопровождающееся небольшим повышением тафелевского наклона b и снижением величины перенапряжения выделения водорода η при $i = \text{const}$ (табл. 1). Результаты анализа катодных кривых показывают, что травление поверхности электрода в растворах HF приводит к заметному повышению скорости р.в.в. (в табл. 1 указано отношение скорости на обработанном электроде $i_{\text{обр}}$ к скорости на необработанном электроде $i_{\text{исх}}$ при $E = -0,22$ В); наибольшее увеличение вызывает высокотемпературное травление в растворе 30% HF в течение 30 мин при перемешивании раствора. На основе значений b, η (при 1 mA/cm^2) и результатов влияния обработки поверхности на скорость р.в.в. сделан вывод, что композиционный материал $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}/\text{TiSi}$ в серноокислом электролите относится к материалам с невысоким перенапряжением выделения водорода и является перспективным для электролитического получения водорода.

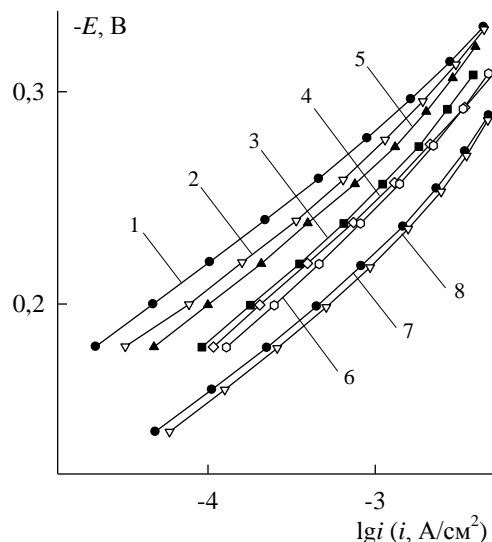


Рис. 1. Катодные потенциостатические кривые $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}/\text{TiSi}$ -электрода в 0,5M H_2SO_4 : 1 – без обработки; 2 – химическое травление в 15% HF, 30 мин; 3 – в 30% HF, 30 мин; 4 – в 45% HF, 30 мин; 5 – в 30% HF, 15 мин; 6 – в 30% HF, 45 мин; 7 – в 30% HF, при 60 °С, 30 мин; 8 – в 30% HF, при 60 °С, 30 мин, перемешивание

Fig. 1. Cathodic potentiostatic polarization curves of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}/\text{TiSi}$ -electrode in 0.5M H_2SO_4 : 1 – without treatment; 2 – chemical etching in 15% HF, 30 min; 3 – in 30% HF, 30 min; 4 – in 45% HF, 30 min; 5 – in 30% HF, 15 min; 6 – in 30% HF, 45 min; 7 – in 30% HF, at 60 °C, 30 min; 8 – in 30% HF, at 60 °C, 30 min, stirring

Фазы, входящие в состав исследуемого композиционного материала, обладают разной стабильностью в присутствии HF. Авторами [25, 26] показано, что карбид и карбосилицид титана проявляют высокую стойкость по отношению к фтороводородной кислоте; силицид титана заметно менее устойчив к действию HF. Согласно [27] силициды титана полностью растворяются в растворах фтороводородной кислоты. Однако в связи с тем, что кремний не взаимодействует с HF в отсутствие окислителей [28], по-видимому, более вероятно селективное растворение титана из силицида титана.

Химическое травление композиционного материала $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}/\text{TiSi}$ в растворах HF сопровождается интенсивным газовыделением (вероятно, выделением водорода), постепенно затухающим с течением времени. Исследование морфологии, элементного и фазового состава поверхности $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}/\text{TiSi}$ до и после травления показывает, что в результате обработки происходит селективное растворение силицида титана из поверхностного слоя материала (табл. 2; вероятно, происходит растворение титана из фазы силицида титана, сопровождаемое механическим удалением слабо сцепленного с поверхностью кремния).

Таблица 1

Влияние обработки на кинетику р.в.в. и характеристики поверхности $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}/\text{TiSi}$ -электрода в растворе $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$

Table 1. The influence of treatment on the hydrogen evolution reaction kinetics and the surface characteristics of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}/\text{TiSi}$ -electrode in $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ solution

| Вид обработки | $-b$, В | $-\eta$, В при $i = 1 \text{ mA/cm}^2$ | $i_{\text{обр}}/i_{\text{исх}}$ | R_Ω , Ом·см ² | f_0 , Гц |
|---|-------------------|--|---------------------------------|---------------------------------|-----------------|
| Без обработки | $0,060 \pm 0,002$ | $0,26 \pm 0,02$ | – | – | – |
| 15% HF, 30 мин | $0,066 \pm 0,002$ | $0,25 \pm 0,03$ | 1,6 | $0,26 \pm 0,02$ | $101,2 \pm 8,7$ |
| 30% HF, 30 мин | $0,072 \pm 0,002$ | $0,23 \pm 0,02$ | 3,3 | $0,34 \pm 0,02$ | $50,7 \pm 4,5$ |
| 45% HF, 30 мин | $0,073 \pm 0,002$ | $0,23 \pm 0,02$ | 3,8 | $0,38 \pm 0,02$ | $40,2 \pm 3,1$ |
| 30% HF, 15 мин | $0,065 \pm 0,003$ | $0,25 \pm 0,03$ | 2,0 | $0,23 \pm 0,02$ | $119,1 \pm 9,2$ |
| 30% HF, 45 мин | $0,076 \pm 0,003$ | $0,23 \pm 0,02$ | 4,5 | $0,51 \pm 0,02$ | $25,4 \pm 2,3$ |
| 30% HF, 60 °C, 30 мин | $0,063 \pm 0,002$ | $0,20 \pm 0,02$ | 8,9 | $0,55 \pm 0,03$ | $20,2 \pm 1,8$ |
| 30% HF, 60 °C, 30 мин, перемешивание | $0,064 \pm 0,003$ | $0,20 \pm 0,02$ | 9,8 | $0,57 \pm 0,03$ | $15,4 \pm 1,4$ |

Таблица 2

Фазовый и элементный состав поверхности $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}/\text{TiSi}$ -электрода

Table 2. Phase and elemental composition of the surface of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}/\text{TiSi}$ -electrode

| Фаза | Элемент | Атомный % | | Фазовый состав, масс. % | |
|---------------------------|---------|----------------|--|-------------------------|--|
| | | Без обработки | Химическое травление в 30% HF, 30 мин | Без обработки | Химическое травление в 30% HF, 30 мин |
| Ti_3SiC_2 | Ti | $52,3 \pm 2,4$ | $49,1 \pm 2,6$ | $66,3 \pm 2,5$ | $73,1 \pm 2,8$ |
| | Si | $17,8 \pm 1,5$ | $15,1 \pm 1,3$ | | |
| | C | $29,9 \pm 2,1$ | $35,8 \pm 1,8$ | | |
| TiC | Ti | $54,4 \pm 2,7$ | $51,5 \pm 2,4$ | $21,6 \pm 1,4$ | $23,7 \pm 1,7$ |
| | Si | $2,3 \pm 0,3$ | $1,4 \pm 0,2$ | | |
| | C | $43,3 \pm 1,8$ | $47,1 \pm 2,3$ | | |
| TiSi | Ti | $50,1 \pm 2,6$ | $51,1 \pm 2,4$ | $12,1 \pm 0,8$ | $3,2 \pm 0,2$ |
| | Si | $45,6 \pm 1,7$ | $15,5 \pm 1,2$ | | |
| | C | $4,3 \pm 0,5$ | $33,4 \pm 1,7$ | | |

Для уточнения влияния обработки поверхности $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}/\text{TiSi}$ -электрода на кинетические закономерности р.в.в. проведены измерения частотных зависимостей составляющих импеданса при различных потенциалах.

В работе [29] было показано, что спектры импеданса $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$ -электрода при потенциалах тафелевской области в растворе $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ состоят из емкостной полуокружности при высоких частотах (ВЧ) и индуктивной дуги при низких частотах. Спектры импеданса $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}/\text{TiSi}$ -электрода представляют собой емкостную полуокружность с центром ниже оси действительной составляющей импеданса; на графиках импеданса обработанного электрода в области наиболее высоких частот регистрируется короткий прямолинейный участок, свидетельствующий о присутствии пор в поверхностном слое электрода (рис. 2, где Z' и Z'' – действительная и мнимая составляющие импеданса) [30]. Наклон линейного ВЧ-участка заметно выше 45° , что может быть связано с геометрическими параметрами пор (широкое распределение

пор по размерам, преобладание более открытых конических пор), небольшим количеством пор на единице поверхности электрода и др. Для обработанного $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}/\text{TiSi}$ более вероятным фактором, обуславливающим полученные значения наклона, по-видимому, является влияние геометрических характеристик пор.

При повышении интенсивности и продолжительности обработки линейный ВЧ-участок на спектрах импеданса $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}/\text{TiSi}$ -электрода становится более выраженным. Значения сопротивления R_Ω и частоты f_0 , характеризующие этот участок, для разных видов обработки поверхности приведены в табл. 1. Сопротивление R_Ω , равное расстоянию между точкой, полученной экстраполяцией прямолинейного участка в область высоких частот до пересечения с осью Z' , и точкой, полученной экстраполяцией емкостной полуокружности в ВЧ-область до пересечения с осью Z' , определяет полное сопротивление раствора в порах [30]. Частота f_0 соответствует точке перехода от прямо-

линейного ВЧ-участка к емкостной полуокружности; при частоте f_0 переменный ток проходит на всю длину пор, и при $f \leq f_0$ электрод с порами ведет себя как гладкий электрод с площадью поверхности, равной полной поверхности электрода, включая внутреннюю поверхность пор [30]. Повышение R_Ω и уменьшение f_0 с ростом интенсивности и продолжительности обработки свидетельствуют об увеличении размера пор, преимущественно об увеличении их глубины.

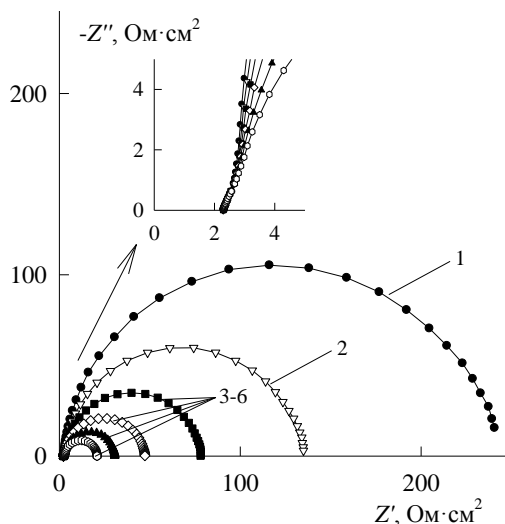


Рис. 2. Спектры импеданса $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}/\text{TiSi}$ -электрода (химическое травление в 30% HF, 30 мин) в 0,5M H_2SO_4 при $-E$, В: 1 – 0,18; 2 – 0,20; 3 – 0,22; 4 – 0,24; 5 – 0,26; 6 – 0,28
 Fig. 2. Impedance spectra of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}/\text{TiSi}$ -electrode (chemical etching in 30% HF, 30 min) in 0.5M H_2SO_4 at $-E$, V: 1 – 0.18; 2 – 0.20; 3 – 0.22; 4 – 0.24; 5 – 0.26; 6 – 0.28

Для моделирования р.в.в. на $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$ -электроде в работе [29] была использована эквивалентная электрическая схема, представленная на рис. 3. В этой схеме: R_s – сопротивление электролита, R_1 – сопротивление переноса заряда, сопротивление R_2 и емкость C_2 описывают адсорбцию атомарного водорода H_{ads} на поверхности электрода, элемент постоянной фазы CPE_1 моделирует двойнослойную емкость на неоднородной поверхности твердого электрода. При $R_2 < 0$ и $C_2 < 0$ схема на рис. 3 соответствует спектрам импеданса с емкостной полуокружностью в ВЧ-области и с индуктивностью в области низких частот, при $R_2 > 0$ и $C_2 > 0$ – спектрам импеданса, расположенным в емкостной полуплоскости. Физический смысл элементов R_1, R_2, C_2 обсуждается в работе [31]. Импеданс элемента CPE равен [24]:

$$Z_{\text{CPE}} = Q^{-1}(j\omega)^{-p},$$

где Q – численное значение адмиттанса при $\omega = 1$ рад/с, p – параметр, характеризующий фазовый угол CPE .

Для описания р.в.в. на $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}/\text{TiSi}$ -электроде использована схема на рис. 3 с положительными R_2 и C_2 . При моделировании спектров импеданса обработанного электрода с целью изучения кинетики и механизма выделения водорода брали точки при $f < f_0$. Последнее позволяет использовать эквивалентные схемы, применяемые для моделирования процессов на гладких электродах.

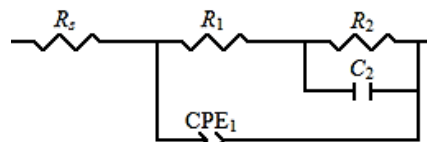


Рис. 3. Эквивалентная электрическая схема для $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}/\text{TiSi}$ -электрода в сернокислом электролите при потенциалах выделения водорода
 Fig. 3. Equivalent electrical circuit for $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}/\text{TiSi}$ -electrode in the sulfuric acid electrolyte at the potentials of hydrogen evolution

Эквивалентная схема на рис. 3 удовлетворительно описывает экспериментальные спектры импеданса $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}/\text{TiSi}$. Для электрода, подвергнутого химическому травлению в 30% HF в течение 30 мин, критерий χ^2 и среднее квадратичное отклонение составляют $(0,5-2,2) \cdot 10^{-5}$ и $(0,3-1,4) \cdot 10^{-3}$, соответственно; ошибка определения значений параметров R_s, R_2 и CPE_1 не превышает 1-3%, параметров R_1 и C_2 – 5-7%. Значения элементов схемы приведены в табл. 3.

Таблица 3

Значения параметров эквивалентной схемы на рис. 3 для $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}/\text{TiSi}$ -электрода (химическое травление в 30% HF, 30 мин) в 0,5M H_2SO_4
 Table 3. The values of the equivalent circuit parameters in Fig.3 for $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}/\text{TiSi}$ -electrode (chemical etching in 30% HF, 30 min) in 0.5M H_2SO_4

| $-E$, В | R_1 , Ом·см ² | R_2 , Ом·см ² | $C_2 \cdot 10^3$, Ф·см ² | $Q_1 \cdot 10^3$, Ф·см ⁻² ·с ^(p-1) | p_1 |
|----------|----------------------------|----------------------------|--------------------------------------|---|-------|
| 0,18 | 2,06 | 239,3 | 4,82 | 2,11 | 0,761 |
| 0,20 | 1,74 | 131,6 | 4,48 | 2,55 | 0,831 |
| 0,22 | 1,84 | 74,1 | 3,31 | 3,76 | 0,913 |
| 0,24 | 3,10 | 41,7 | 2,21 | 5,00 | 0,945 |
| 0,26 | 3,07 | 25,2 | 2,42 | 4,91 | 0,948 |
| 0,28 | 3,36 | 15,1 | 2,67 | 4,86 | 0,958 |

Вычисленные значения элементов фарадеевского импеданса ($X = R_1, R_2, C_2$) проанализированы в зависимости от потенциала в полулогарифмических координатах. Для $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}/\text{TiSi}$ -электрода (без предварительной обработки электродной поверхности и подвергнутого обработке) на $\lg X, E$ -зависимостях ($X = R_1, R_2, C_2$), исправленных на омическое падение потенциала, регистрируется слабое изменение параметров $\lg R_1, \lg C_2$ и линейное

снижение параметра $\lg R_2$ с ростом катодной поляризации. На рис. 4 представлены $\lg X, E$ -зависимости для электрода, подвергнутого химическому травлению в 30% HF в течение 30 мин; в табл. 4 указаны величины наклонов $(\partial \lg X / \partial E)_{c_{H^+}}$ для всех видов обработки поверхности.

Слабое изменение $\lg R_1$, $\lg C_2$ и линейное уменьшение $\lg R_2$ при понижении потенциала являются характерными для механизмов разряд – электрохимическая десорбция и разряд – рекомбинация с квазиравновесной стадией разряда при выполнении логарифмической изотермы адсорбции Темкина для N_{ads} [32]. Теоретическое значение тафелевского наклона b для этих механизмов согласно [33] соответствует $\sim -0,06$ В и, таким образом, удовлетворительно согласуется со значениями, полученными для $Ti_3SiC_2/TiC/TiSi$ -электрода (табл. 1). Из рассматриваемых маршрутов р.в.в. для $Ti_3SiC_2/TiC/TiSi$ более вероятным, по-видимому, является маршрут разряд – электрохимическая десорбция, так как: 1) ранее [29] на основе импедансных данных было показано, что на Ti_3SiC_2/TiC выполняется маршрут разряд – электрохимическая десорбция; 2) поляризационные и импедансные измерения на $Ti_3SiC_2/TiC/TiSi$ проведены при значениях перенапряжения более 0,1 В, которые являются

слишком высокими для того, чтобы р.в.в. протекала по маршруту разряд – рекомбинация [34].

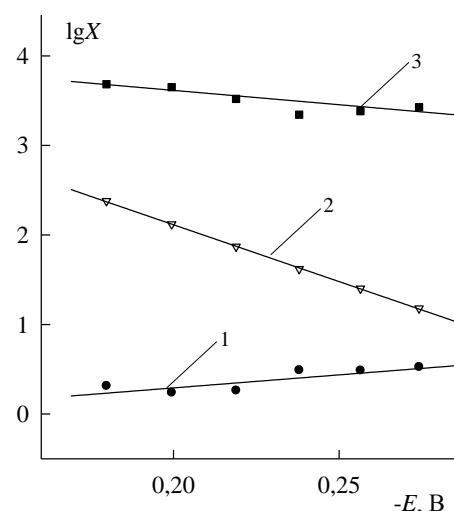


Рис. 4. Зависимости $\lg X$ (X : 1 – R_1 , 2 – R_2 , 3 – C_2) от потенциала $Ti_3SiC_2/TiC/TiSi$ -электрода (химическое травление в 30% HF, 30 мин) в 0,5M H_2SO_4 . Единицы измерения: R_1 и R_2 – в $Ohm \times cm^2$, C_2 – в $\mu F/cm^2$

Fig. 4. Dependences of $\lg X$ (X : 1 – R_1 , 2 – R_2 , 3 – C_2) on the potentials of $Ti_3SiC_2/TiC/TiSi$ -electrode (chemical etching in 30% HF, 30 min) in 0.5M H_2SO_4 . Values of R_1 и R_2 in $Ohm \times cm^2$, C_2 – в $\mu F/cm^2$

Таблица 4

Величины наклонов $(\partial \lg X / \partial E)_{c_{H^+}}$ ($X = R_1, R_2, C_2$) для $Ti_3SiC_2/TiC/TiSi$ -электрода в 0,5M H_2SO_4

Table 4. The values of slopes $(\partial \lg X / \partial E)_{c_{H^+}}$ ($X = R_1, R_2, C_2$) for $Ti_3SiC_2/TiC/TiSi$ -electrode in 0.5M H_2SO_4

| Вид обработки | $\left(\frac{\partial \lg R_1}{\partial E}\right)_{c_{H^+}}, B^{-1}$ | $\left(\frac{\partial \lg R_2}{\partial E}\right)_{c_{H^+}}, B^{-1}$ | $\left(\frac{\partial \lg C_2}{\partial E}\right)_{c_{H^+}}, B^{-1}$ |
|--------------------------------------|--|--|--|
| Без обработки | $-1,7 \pm 0,2$ | $12,6 \pm 0,3$ | $2,2 \pm 0,2$ |
| 15% HF, 30 мин | $-1,9 \pm 0,2$ | $13,5 \pm 0,4$ | $2,3 \pm 0,2$ |
| 30% HF, 30 мин | $-2,8 \pm 0,2$ | $12,7 \pm 0,3$ | $3,0 \pm 0,2$ |
| 45% HF, 30 мин | $-1,3 \pm 0,1$ | $12,4 \pm 0,3$ | $2,8 \pm 0,2$ |
| 30% HF, 15 мин | $-1,6 \pm 0,2$ | $13,4 \pm 0,4$ | $2,1 \pm 0,2$ |
| 30% HF, 45 мин | $-2,0 \pm 0,2$ | $12,5 \pm 0,3$ | $2,4 \pm 0,2$ |
| 30% HF, 60 °C, 30 мин | $-2,7 \pm 0,2$ | $14,5 \pm 0,5$ | $2,9 \pm 0,2$ |
| 30% HF, 60 °C, 30 мин, перемешивание | $-2,2 \pm 0,2$ | $13,8 \pm 0,5$ | $1,9 \pm 0,2$ |

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние обработки поверхностного слоя композиционного материала $Ti_3SiC_2/TiC/TiSi$ растворами HF различной концентрации на его активность в реакции выделения водорода в сернокислом электролите. Обнаружено, что обработка поверхности путем химического травления в 15, 30, 45% HF в течение 15, 30, 45 мин при 25 и 60 °C приводит к снижению перенапряжения вы-

деления водорода. Последнее обусловлено развитием и изменением состава поверхностного слоя электрода. Показано, что реакция выделения водорода на $Ti_3SiC_2/TiC/TiSi$ -электроде протекает по маршруту разряд – электрохимическая десорбция с квазиравновесной стадией разряда при выполнении логарифмической изотермы Темкина для адсорбированного атомарного водорода. Сделан вывод, что композиционный материал $Ti_3SiC_2/TiC/TiSi$ относится к материалам с невысоким перенапряжением

выделения водорода и, таким образом, является перспективным для электролитического получения водорода.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Пермского научно-образовательного центра «Рациональное недропользование», 2023 г.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Funding: The research was supported by the Perm Research and Education Centre for Rational Use of Subsoil, 2023.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **Kovac A., Paranos M., Marcius D.** Hydrogen in energy transition: A review. *Int. J. Hydrog. Energy*. 2021. V. 46. N 16. P. 10016-10035. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.11.256.
2. **Baykara S.Z.** Hydrogen: A brief overview on its sources, production and environmental impact. *Int. J. Hydrog. Energy*. 2018. V. 43. N 23. P. 10605-10614. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.02.022.
3. **Tarhan G., Cil M.A.** A study on hydrogen, the clean energy of the future: Hydrogen storage methods. *J. Energy Storage*. 2021. V. 40. P. 102676-102685. DOI: 10.1016/j.est.2021.102676.
4. **Nikolaidis P., Poullikkas A.** A comparative overview of hydrogen production processes. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2017. V. 67. P. 597-611. DOI: 10.1016/j.rser.2016.09.044.
5. **Wirth S., Harnisch F., Weinmann M., Schröder U.** Comparative study of IVB-VIB transition metal compound electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Appl. Catal. B: Environ.* 2012. V. 126. P. 225-230. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.07.023.
6. **Eftekhari A.** Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Int. J. Hydrog. Energy*. 2017. V. 42. N 16. P. 11053-11077. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.02.125.
7. **Verma J., Goel S.** Cost-effective electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reactions (HER): Challenges and Prospects. *Int. J. Hydrog. Energy*. 2022. V. 47. N 92. P. 38964-38982. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.09.075.
8. **Zhang Z., Duan X., Jia D., Zhou Y., Sybrand Z.** On the formation mechanisms and properties of MAX phases: A review. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. V. 41. N 7. P. 3851-3878. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.02.002.
9. **Rosli N.F., Nasir M.Z.M., Antonatos N., Sofer Z., Dash A., Gonzalez-Julian J., Fisher A.C., Webster R.D., Pumera M.** MAX and MAB Phases: Two-Dimensional Layered Carbide and Boride Nanomaterials for Electrochemical Applications. *ACS Appl. Nano Mater.* 2019. V. 2. N 9. P. 6010-6021. DOI: 10.1021/acsnm.9b01526.
10. **Kumar K.P.A., Alduhaish O., Pumera M.** Electrocatalytic activity of layered MAX phases for the hydrogen evolution reaction. *Electrochem. Commun.* 2021. V. 125. P. 106977. DOI: 10.1016/j.elecom.2021.106977.
11. **Jovic V.D., Jovic B.M., Gupta S., El-Raghy T., Barsoum M.W.** Corrosion behavior of select MAX phases in NaOH, HCl and H₂SO₄. *Corros. Sci.* 2006. V. 48. N 12. P. 4274-4282. DOI: 10.1016/j.corsci.2006.04.005.
12. **Travaglini J., Barsoum M.W., Jovic V., El-Raghy T.** The corrosion behavior of Ti₃SiC₂ in common acids and dilute NaOH. *Corros. Sci.* 2003. V. 45. N 6. P. 1313-1327. DOI: 10.1016/S0010-938X(02)00227-5.
13. **Jaccoud M., Leroux F., Millet J.C.** New chlor-alkali activated cathodes. *Mater. Chem. Phys.* 1989. V. 22. N 1-2. P. 105-119. DOI: 10.1016/0254-0584(89)90033-3.
14. **Safizadeh F., Ghali E., Houlachi G.** Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions – A Review. *Int. J. Hydrog. Energy*. 2015. V. 40. N 1. P. 256-274. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.10.109.
15. **Rad P.J., Aliofkhaezai M., Darband Gh.B.** Ni-W nanostructure well-marked by Ni selective etching for enhanced hydrogen evolution reaction. *Int. J. Hydrog. Energy*. 2019. V. 44. N 2. P. 880-894. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.11.026.
16. **Shi J., Qiu F., Yuan W., Guo M., Yuan C., Lu Z.-H.** Novel electrocatalyst of nanoporous FeP cubes prepared by fast electrodeposition coupling with acid-etching for efficient hydrogen evolution. *Electrochim. Acta*. 2020. V. 329. P. 135185. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.135185.
17. **Пonomareva A.E., Пантелеева В.В., Шейн А.Б.** Электрохимическая активность дилицида титана в реакции выделения водорода в щелочном электролите. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 3. С. 52-59. DOI: 10.6060/ivkkt.20226503.6495.
18. **Handoko A.D., Fredrickson K.D., Anasori B., Convey K.W., Johnson L.R., Gogotsi Yu., Vojvodic A., She Z.W.** Tuning the Basal Plane Functionalization of Two-Dimensional Metal Carbides (MXenes) to Control Hydrogen Evolution Activity. *ACS Appl. Energy Mater.* 2018. V.1. N 1. P. 173-180. DOI: 10.1021/acsaem.7b00054.
19. **Zhang Ch.J., Ma Y., Zhang X., Abdolhosseinzadeh S., Sheng H., Lan W., Pakdel A., Heier J., Nuesch F.** Two-Dimensional Transition Metal Carbides and Nitrides (MXenes): Synthesis, Properties, and Electrochemical Energy Storage Applications. *Energy Environ. Mater.* 2020. V. 3. N 1. P. 29-55. DOI: 10.1002/eem2.12058.
20. **Bai S., Yang M., Jiang J., He X., Zou J., Xiong Z., Liao G., Liu S.** Recent advances of MXenes as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Npj 2D Mater. Appl.* 2021. V. 5. N 78. P. 1-15. DOI: 10.1038/s41699-021-00259-4.
21. **Li Yu., Zhang B., Wang W., Shi X., Zhang J., Wang R., He B., Wang Q., Jiang J., Gong Y., Wang H.** Selective-etching of MOF toward hierarchical porous Mo-doped CoP/N-doped carbon nanosheet arrays for efficient hydrogen evolution at all pH values. *Chem. Eng. J.* 2021. V. 405. P. 126981. DOI: 10.1016/j.cej.2020.126981.
22. **Chen X., Li D., Wen Y., Zhang H., Li Yu., Ni H.** Favorable surface etching of NiRuFe(OH)_x in neutral hydrogen evolution reaction. *Catal. Today*. 2022. V. 400-401. P. 1-5. DOI: 10.1016/j.cattod.2022.04.005.
23. **Анциферов В.Н., Каченюк М.Н., Сметкин А.А.** Закономерности уплотнения и фазообразования в системе Ti-SiC-C при плазменно-искровом спекании. *Новые огнеупоры*. 2015. № 4. С. 16-19. DOI: 10.17073/1683-4518-2015-4-16-19.
24. **Antsiferov V.N., Kachenyuk M.N., Smetkin A.A.** Packing and phase formation regularities in Ti-SiC-C system at spark-plasma sintering. *Novye Ogneupory*. 2015. N 4. P. 16-19 (in Russian). DOI: 10.17073/1683-4518-2015-4-16-19.

24. **Orazem M.E., Tribollet B.** Electrochemical Impedance Spectroscopy. Hoboken: John Wiley and Sons. 2008. 533 p.
25. **Mikeska K.R., Bennison S.J., Grise S.L.** Corrosion of Ceramics in Aqueous Hydrofluoric Acid. *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. V. 83. N 5. P. 1160-1164. DOI: 10.1111/J.1151-2916.2000.TB01348.X.
26. **Alhabeб M., Maleski K., Mathis T.S., Sarycheva A., Hatter Ch.B., Uzun S., Levitt A., Gogotsi Yu.** Selective Etching of Silicon from Ti₃SiC₂ (MAX) Produces 2D Titanium Carbide (MXene). *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. V. 57. N 19. DOI: 10.1002/anie.201802232.
27. **Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М.** Силициды. М.: Metallurgiya. 1979. 272 с.
Samsonov G.V., Dvorina L.A., Rud' B.M. Silicides. M.: Metallurgiya. 1979. 272 p. (in Russian).
28. **Thissen P., Seitz O., Chabal Y.J.** Wet chemical surface functionalization of oxide-free silicon. *Prog. Surf. Sci.* 2012. V. 87. N 9-12. P. 272-290. DOI: 10.1016/j.progsurf.2012.10.003.
29. **Пантелеева В.В., Пономарева А.Е., Фирсова О.А., Шенн А.Б., Каченюк М.Н.** Электрохимическая активность композиционного материала Ti₃SiC₂/TiC в реакции выделения водорода. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 12. С. 117-123. DOI: 10.6060/ivkkt.20236612.6774.
30. **Lasia A.** Modeling of impedance of porous electrode. In: Modern Aspects of Electrochemistry. N 43. Ed. by M. Schlesinger. New York: Springer. 2009. P. 67-137.
31. **Harrington D.A., Conway B.E.** Impedance of Faradaic reactions involving electroadsorbed intermediates – I. Kinetic theory. *Electrochim. Acta.* 1987. V. 32. N 12. P.1703-1712. DOI: 10.1016/0013-4686(87)80005-1.
32. **Kichigin V.I., Shein A.B.** Diagnostic criteria for hydrogen evolution mechanisms in electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochim. Acta.* 2014. V. 138. P. 325-333. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.06.114.
33. **Thomas J.G.N.** Kinetics of electrolytic hydrogen evolution and the adsorption of hydrogen by metals. *Trans. Farad. Soc.* 1961. V. 57. N 9. P. 1603-1611. DOI: 10.1039/TF9615701603.
34. **Кришталик Л.И.** Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М.: Наука. 1979. 224 с.
Krishtalik L.I. Electrode reactions. The mechanism of the elementary act. M.: Nauka. 1979. 224 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 26.04.2023
Принята к опубликованию 29.09.2023

Received 23.04.2023
Accepted 29.09.2023