

Научная статья

УДК 544.653.3

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-3-183-190>

Электрокаталитическая активность композиционных материалов Ti_3SiC_2/TiC в реакции выделения водорода в растворе 0,5 моль/л H_2SO_4

Ольга Александровна Фирсова, Виктория Вячеславовна Пантелеева

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Аннотация. Изучена электрохимическая активность композиционных материалов Ti_3SiC_2/TiC , полученных методом искрового плазменного спекания механоактивированной смеси $3Ti/1,25SiC/0,75C$, в растворе 0,5 моль/л H_2SO_4 . Показано, что катодные потенциостатические кривые Ti_3SiC_2/TiC -электродов имеют однотипный вид и характеризуются наличием тафельского участка с постоянными a и b , равными $-(0,44-0,62)$ и $-(0,060-0,075)$ В, соответственно. Повышение содержания фазы Ti_3SiC_2 в составе композиционного материала приводит к увеличению скорости реакции выделения водорода. Сделан вывод, что композиционные материалы Ti_3SiC_2/TiC в сернокислом электролите являются перспективными для электролитического получения водорода.

Ключевые слова: карбосилицид титана Ti_3SiC_2 ; карбид титана TiC ; композиционный материал; реакция выделения водорода; электрокатализ.

Для цитирования: Фирсова О.А., Пантелеева В.В. Электрокаталитическая активность композиционных материалов Ti_3SiC_2/TiC в реакции выделения водорода в растворе 0,5 моль/л H_2SO_4 // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2023. Т. 13, № 3. С. 183–190. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-3-183-190>.

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-3-183-190>

Electrocatalytic activity of Ti_3SiC_2/TiC composite materials in hydrogen evolution reaction in 0,5 mol/l H_2SO_4 solution

Olga A. Firsova, Viktoriya V. Panteleeva

Perm State University, Perm, Russia

Abstract. The electrochemical activity of Ti_3SiC_2/TiC composite materials obtained by spark plasma sintering of a mechanoactivated mixture of $3Ti/1,25SiC/0,75C$ in 0,5 mol/l H_2SO_4 solution has been studied. It is shown that the cathode potentiostatic curves of Ti_3SiC_2/TiC electrodes have the same type and are characterized by the presence of Tafel section with constants a and b equal to $-(0,44-0,62)$ and $-(0,060-0,075)$ V, respectively. An increase in the content of the Ti_3SiC_2 phase in the composition of the composite material leads to an increase in the rate of the hydrogen release reaction. It is concluded that Ti_3SiC_2/TiC composite materials in sulfuric acid electrolyte are promising for the electrolytic production of hydrogen.

Key words: titanium carbosilicide Ti_3SiC_2 ; titanium carbide TiC ; composite material; hydrogen evolution reaction; electrocatalysis.

For citation: Firsova, O.A and Panteleeva, V.V. (2023) “Electrocatalytic activity of Ti_3SiC_2/TiC composite materials in hydrogen evolution reaction in 0,5 mol/l H_2SO_4 solution”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 13, no. 3, pp. 183–190. (In Russ.). <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-3-183-190>.



Водородная энергетика в настоящее время является одним из важных стратегических направлений науки и техники и может стать основой для перехода экономики на более высокий уровень по энергоэффективности, производительности и экологичности [1–3]. Развитие и полномасштабное внедрение водородных технологий сопряжено с решением нескольких групп проблем, связанных с разработкой эффективных, экономически выгодных и безопасных процессов для производства, хранения, транспортировки и применения водорода в качестве энергоносителя. Соответственно работы в области водородных технологий развиваются преимущественно в этих направлениях.

Основными способами производства водорода в промышленности являются паровая конверсия метана и его гомологов, газификация угля и электролиз воды [1–4]. Электролитический способ получения водорода является наиболее экологичным, характеризуется высокой чистотой получаемого водорода, простотой технологического процесса, его непрерывностью, гибкостью и возможностью получения водорода непосредственно под давлением [1, 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.). Перспективными в этом отношении материалами являются материалы на основе МАХ-фаз.

МАХ-фазы – это новый искусственный класс тугоплавких материалов на основе тернарных слоистых соединений с формальной

стехиометрией $M_{n+1}AX_n$ ($n = 1, 2, 3, \dots$), где M – переходный d -металл, A – p -элемент, X – углерод или азот [5]. Материалы на основе МАХ-фаз представляют большой интерес в связи с сочетанием наиболее востребованных свойств как металлов, так и керамики. Это высокая электро- и теплопроводность, низкий коэффициент теплового линейного расширения, механическая обрабатываемость, низкая плотность, стойкость к высокотемпературному окислению и термическим ударам, высокий модуль упругости, стойкость к повреждениям. Отмеченный комплекс характеристик МАХ-фаз наряду с их коррозионной стабильностью в широком диапазоне агрессивных сред [6, 7] и электрокаталитической активностью в водородной реакции [8, 9] позволяет рассматривать данные соединения в качестве перспективных электродных материалов для целей водородной энергетики.

Целью настоящей работы является определение электрохимической активности композиционных материалов на основе МАХ-фазы Ti_3SiC_2 и карбида титана TiC в реакции выделения водорода в растворе 0,5 М H_2SO_4 , установление влияния соотношения фаз в составе материала на скорость р.в.в.

Материалы и методика эксперимента

Композиционные материалы Ti_3SiC_2/TiC были получены методом искрового плазменного спекания (ИПС) 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 проводили в планетарной мельнице «САНД» при частоте вращения барабана мельницы от 280 мин^{-1} при невысоком вакууме ($P < 10 \text{ Па}$) на протяжении 2 часов. Отношение

угловой скорости вращения барабана к угловой скорости вращения кювет составляло $k = -0,39$. Соотношение масс мелющих тел и обрабатываемого материала соответствовало 7,5:1. Искровое плазменное спекание порошковых композиций осуществляли на установке Dr. Sinter SPS-1050b в графитовой пресс-форме при температуре 1300 °С и давлении 30 МПа; изотермическая выдержка составляла 1, 5 и 30 мин.

Микроструктуру и элементный состав композиционных материалов Ti_3SiC_2/TiC исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа S-3400N фирмы Hitachi с приставкой для энергодисперсионного анализа Quantax 200 фирмы Bruker. Рентгенофазовый анализ композиционных материалов проводили на порошковом дифрактометре «D8 Advance» с системой визуализации.

Электрохимические измерения проводили при температуре 25 °С в условиях естественной аэрации в перемешиваемом растворе 0,5 моль/л H_2SO_4 . Для приготовления раствора использовали деионизованную воду (удельное сопротивление воды – 18,2 МОм·см, содержание органического углерода – 4 мкг/л), полученную с помощью системы очистки воды Milli-Q фирмы Millipore, и H_2SO_4 квалификации х.ч. Измерения проводили с помощью потенциостата-гальваностата с встроенным частотным анализатором Solartron 1280C фирмы Solartron Analytical 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

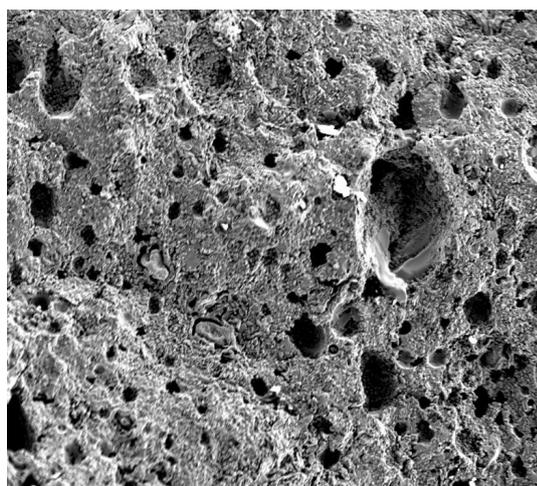
электрода. Удельные величины отнесены к единице геометрической площади поверхности электродов.

Перед проведением измерений рабочую поверхность электродов шлифовали абразивными бумагами с последовательным уменьшением размера зерна, обезжиривали этиловым спиртом, ополаскивали рабочим раствором. После погружения в раствор электроды подвергали катодной поляризации при плотности тока 0,5 мА/см² в течение 10 мин, затем регистрировали спектры импеданса. Перед измерением 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 100 Гц (10 точек на декаду при равномерном распределении по логарифмической шкале), амплитуда переменного сигнала – 10 мВ.

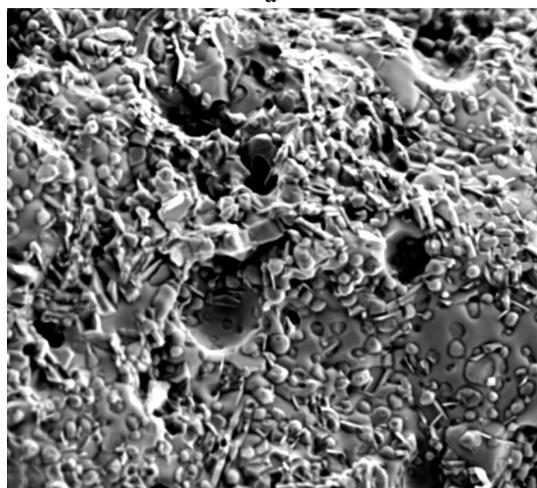
При измерениях и обработке данных использовали программы CorrWare2, ZPlot2, ZView2 (Scribner Associates, Inc.). Доверительные интервалы рассчитывали при уровне значимости, равном 0,05.

Результаты и их обсуждение

Микроструктура и состав композиционных материалов Ti_3SiC_2/TiC , полученных при различных режимах искрового плазменного спекания, исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, микрорентгеноспектрального и рентгенофазового анализа (рис. 1, табл. 1).



а



б

Рис. 1. Микроструктура композиционного материала Ti_3SiC_2/TiC (ИПС, 30 мин), электронно-микроскопическое изображение излома образца: а – $\times 200$, б – $\times 1000$

Изученные материалы Ti_3SiC_2/TiC характеризуются неоднородной микроструктурой. Отмечается наличие пор в объеме материалов; при повышении времени изотермической выдержки пористость образцов снижается. Матрицей композиционных материалов служит карбосилицид титана, наполнителем – зерна карбида титана, имеющие различную форму – от тонких пластин до больших равноосных конгломератов. Соотношение элементов в матрице ($50,5 \pm 2,4$ ат.% титана; $17,2 \pm 1,7$ ат.% кремния; $32,3 \pm 2,1$ ат.% углерода) соответствует соединению Ti_3SiC_2 , в зернах ($52,7 \pm 2,7$ ат.% титана; $47,3 \pm$

$2,8$ ат.% углерода) – TiC . В объеме материалов встречаются области с равномерным распределением карбосилицида и карбида титана, а также с преимущественным содержанием одной из фаз. Расчет содержания фаз показал, что увеличение времени изотермической выдержки при $1300^\circ C$ с 1 до 30 мин при искровом плазменном спекании вызывает повышение содержания фазы Ti_3SiC_2 (табл. 1).

Таблица 1.

Фазовый состав композиционных материалов Ti_3SiC_2/TiC

Условия получения Ti_3SiC_2/TiC	Фазовый состав, мас. %	
	Ti_3SiC_2	TiC
Механосинтез – 2 ч; ИПС – 1 мин	$78,2 \pm 2,3$	$21,8 \pm 2,6$
Механосинтез – 2 ч; ИПС – 5 мин	$83,1 \pm 2,0$	$16,9 \pm 2,4$
Механосинтез – 2 ч; ИПС – 30 мин	$86,3 \pm 1,9$	$13,7 \pm 2,7$

Катодные потенциостатические кривые Ti_3SiC_2/TiC -электродов, исправленные на омическое падение потенциала [10], в растворе $0,5$ моль/л H_2SO_4 приведены на рис. 2. Катодные кривые материалов, полученных при различных режимах искрового плазменного спекания, имеют однотипный вид, характеризуются наличием тафельского участка с наклоном $b \approx 0,060-0,075$ В и константой a , равной $\sim 0,44-0,62$ В (табл. 2).

Из анализа E, lgi -кривых следует, что повышение содержания фазы Ti_3SiC_2 в составе композиционного материала приводит к увеличению скорости р.в.в.; отношение плотности тока на Ti_3SiC_2/TiC (ИПС, 5 мин) и Ti_3SiC_2/TiC (ИПС, 30 мин) к скорости на Ti_3SiC_2/TiC (ИПС, 1 мин) составляет $\sim 7,1$ и $\sim 82,5$ (при $E = -0,30$ В), соответственно. На основе значений тафельских констант a и b в соответствии с

[11] может быть сделан вывод, что исследованные Ti_3SiC_2/TiC -электроды в сернокислом электролите относятся к материалам с невысоким

перенапряжением выделения водорода и, таким образом, являются перспективными для электролитического получения водорода.

Таблица 2.

Тафелевские константы для реакции выделения водорода на Ti_3SiC_2/TiC -электродах в растворе 0,5 моль/л H_2SO_4

Электрод	$-E$, В	$-a$, В	$-b$, В
Ti_3SiC_2/TiC (ИПС, 1 мин)	0,32-0,44	$0,62 \pm 0,02$	$0,075 \pm 0,003$
Ti_3SiC_2/TiC (ИПС, 5 мин)	0,26-0,38	$0,54 \pm 0,03$	$0,071 \pm 0,004$
Ti_3SiC_2/TiC (ИПС, 30 мин)	0,20-0,30	$0,44 \pm 0,02$	$0,060 \pm 0,002$

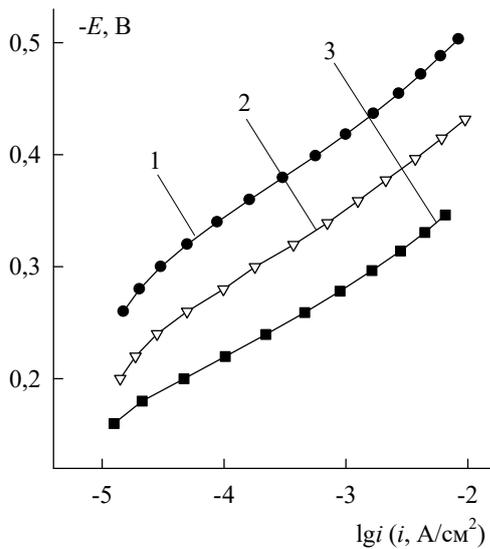


Рис. 2. Катодные потенциостатические кривые в растворе 0,5 моль/л H_2SO_4 :

1 – ИПС, 1 мин; 2 – ИПС, 5 мин; 3 – ИПС, 30 мин

Дифференциальная емкость C композиционных материалов Ti_3SiC_2/TiC в исследованной области потенциалов составляет $\sim 890-960$ мкФ/см², слабо изменяется с ростом катодной поляризации и уменьшается при увеличении времени изотермической выдержки ИПС образцов (рис. 3). Дифференциальную емкость определяли из значений мнимой составляющей импеданса Z'' :

$$C = -\frac{1}{\omega Z''},$$

где ω – круговая частота переменного тока ($\omega = 2\pi f$).

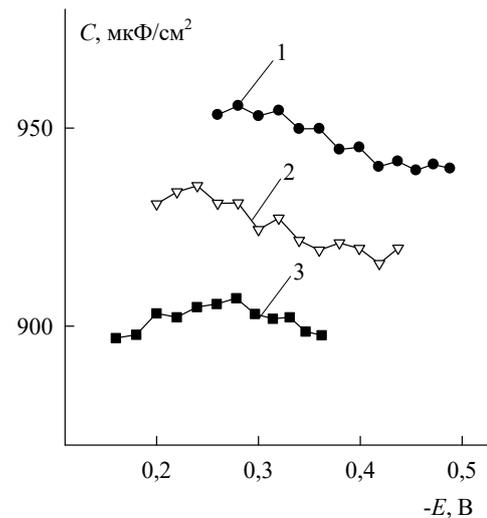


Рис. 3. Зависимость двойнослойной емкости от потенциала в растворе 0,5 моль/л H_2SO_4 :

1 – ИПС, 1 мин; 2 – ИПС, 5 мин; 3 – ИПС, 30 мин

Зарегистрированная емкость Ti_3SiC_2/TiC -электродов заметно превышает обычные для твердых металлических материалов значения ($\sim 30-40$ мкФ/см²), что, по-видимому, связано с развитостью и, как было отмечено ранее, пористостью поверхностного слоя электродов. Уменьшение пористости материалов и, следовательно, площади электродной поверхности при повышении времени выдержки, обуславливает снижение емкости.

Сопоставление значений плотности тока и дифференциальной емкости Ti_3SiC_2/TiC -электродов, полученных при различных режимах искрового плазменного спекания, показывает, что при повышении времени выдержки

эти величины изменяются антибатно. Последнее указывает на большую каталитическую активность карбосилицида титана в р.в.в. по сравнению с карбидом и силицидом титана.

Заключение

Композиционные материалы $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$, полученные методом искрового плазменного спекания механоактивированной смеси

$3\text{Ti}/1,25\text{SiC}/0,75\text{C}$, в растворе 0,5 моль/л H_2SO_4 характеризуются невысоким перенапряжением выделения водорода и, таким образом, являются перспективными для электролитического получения водорода. Наибольшей электрокаталитической активностью в водородной реакции обладает композиционный материал с наиболее высоким содержанием Ti_3SiC_2 .

Список источников

1. Baykara S.Z. Hydrogen: A brief overview on its sources, production and environmental impact // International Journal of Hydrogen Energy. 2018. V. 43, № 23. P. 10605–10614. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.022>.
2. Kovac A., Paranos M., Marcius D. Hydrogen in energy transition: A review // International Journal of Hydrogen Energy. 2021. V. 46, № 16. P. 10016–10035. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.256>.
3. Tarhan G., Cil M.A. A study on hydrogen, the clean energy of the future: Hydrogen storage methods // Journal of Energy Storage. 2021. V. 40. P. 102676–102685. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102676>.
4. Nikolaidis P., Poullikkas A. A comparative overview of hydrogen production processes // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2017. V. 67. P. 597–611. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.044>.
5. Zhang Z., Duan X., Jia D., Zhou Y. et al. On the formation mechanisms and properties of MAX phases: A review // Journal of the European Ceramic Society. 2021. V. 41, № 7. P. 3851–3878. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.02.002>.
6. Jovic V.D., Jovic B.M., Gupta S., et al. Corrosion behavior of select MAX phases in NaOH, HCl and H_2SO_4 // Corrosion Science. 2006. V. 48, № 12. P. 4274–4282. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.04.005>.
7. Travaglini J., Barsoum M.W., Jovic V. et al. The corrosion behavior of Ti_3SiC_2 in common acids and dilute NaOH // Corrosion Science. 2003. V. 45, № 6. P. 1313–1327. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00227-5](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00227-5)
8. Rosli N.F., Nasir M.Z.M., Antonatos N. et al. MAX and MAB Phases: Two-Dimensional Layered Carbide and Boride Nanomaterials for Electrochemical Applications // ACS Applied Nano Materials. 2019. V. 2, № 9. P. 6010–6021. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b01526>.
9. Kumar K.P.A., Alduhaish O., Pumera M. Electrocatalytic activity of layered MAX phases for the hydrogen evolution reaction // Electrochemistry Communications. 2021. V. 125. P. 106977. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2021.106977>.
10. Orazem M. E., Tribollet B. Electrochemical Impedance Spectroscopy. Hoboken, John Wiley and Sons, 2008. 533 p.
11. Conway B.E., Bai L., Sattar M.A. Role of the transfer coefficient in electrocatalysis: applications to the H_2 and O_2 evolution reactions and the characterization of participating adsorbed intermediates // International Journal of Hydrogen Energy. 1987. V. 12, № 9. P. 607–621. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(87\)90002-4](https://doi.org/10.1016/0360-3199(87)90002-4).
12. Новосельский И.М., Гудина Н.Н. Расчет механизма и кинетики выделения водорода по данным импедансных измерений // Электрохимия. 1969. Т. 5, № 6. С. 670–676.

Информация об авторах

Ольга Александровна Фирсова, студент, кафедра физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15), olyaf.2000@mail.ru.

Виктория Вячеславовна Пантелеева, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15), vikrant@mail.ru.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Поступила 29 июня 2023 г.; принята к публикации 31 июля 2023 г.

References

1. Baykara, S.Z. (2018), “Hydrogen: A brief overview on its sources, production and environmental impact”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 23, pp. 10605–10614.
2. Kovac, A., Paranos, M. and Marcus, D. (2021), “Hydrogen in energy transition: A review”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 16, pp. 10016–10035.
3. Tarhan, G. and Cil, M.A. (2021), “A study on hydrogen, the clean energy of the future: Hydrogen storage methods”, *Journal of Energy Storage*, vol. 40, pp. 102676–102685.
4. Nikolaidis, P.P. and Poullikkas, A. (2017), “A comparative overview of hydrogen production processes”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 67, pp. 597–611.
5. Zhang, Z., Duan, X., Jia, D., Zhou, Y. and Sybrand, Z. (2021), “On the formation mechanisms and properties of MAX phases: A review”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 41, no. 7, pp. 3851–3878.
6. Jovic, V.D., Jovic, B.M., Gupta, S., El-Raghy, T. and Barsoum, M.W. (2006), “Corrosion behavior of select MAX phases in NaOH, HCl and H₂SO₄”, *Corrosion Science*, vol. 48, no. 12, pp. 4274–4282.
7. Travaglini, J., Barsoum, M.W., Jovic, V., El-Raghy, T. (2003) “The corrosion behavior of Ti₃SiC₂ in common acids and dilute NaOH”, *Corros. Sci.*, vol. 45, no. 6, pp. 1313–1327.
8. Rosli, N.F., Nasir, M.Z.M., Antonatos, N., Sofer, Z., Dash, A, Gonzalez-Julian, J., Fisher, A.C., Webster, R.D. and Pumera, M. (2019), “MAX and MAB Phases: Two-Dimensional Layered Carbide and Boride Nanomaterials for Electrochemical Applications”, // *ACS Applied Nano Materials*, vol. 2, no. 9, pp. 6010–6021.
9. Kumar, K.P.P.A., Alduhaish, O. and Pumera, M. (2021), “Electrocatalytic activity of layered MAX phases for the hydrogen evolution reaction”, *Electrochemistry Communications*, vol. 125, P. 106977.
10. Orazem, M. E. and Tribollet, B. (2008), *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Hoboken, John Wiley and Sons.
11. Conway, B. E., Bai, L. and Sattar, M. A. (1987), “Role of the transfer coefficient in electrocatalysis: applications to the H₂ and O₂ evolution reactions and the characterization of participating adsorbed intermediates”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 12, no. 9, pp. 607–621.
12. Novosel'skij, I.M. and Gudina, N.N. (1969), Raschet mekhanizma i kinetiki vydeleniya vodoroda po dannym impedansnyh izmerenij [Calculation of the mechanism and kinetics of hydrogen release according to impedance measurements], *Elektrokhimiya*, vol. 5, no. 6, pp. 670–676. (in Russian).

Information about the authors

Olga A. Firsova, student, Department of Physical Chemistry, Perm State University (15, Bukirev str., Perm, 614068, Russia), olyaf.2000@mail.ru

Viktoriya V. Panteleeva, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Physical Chemistry, Perm State University (15, Bukirev str., Perm, 614068, Russia), vikpant@mail.ru

Conflicts of interests

The authors declare no conflicts of interests.

Submitted 29 June 2023; accepted 31 July 2023