

фазового анализа на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении в диапазоне углов  $2\Theta = 10\text{--}80^\circ$ . Была подтверждена однофазность образцов, показано, что базовый структурный каркас при ионном обмене не разрушается.

Термические свойства протонированных форм изучали методом термогравиметрии на анализаторе STA 409 PC Luxx с масс-спектрометром QMS 403C Aeolo, (Netzsch, Германия). Была определена степень протонирования, а также характер разложения образцов. Полученные данные показывают, что дегидратация происходит ступенчато: первая стадия – отщепление гидратной воды, происходящее в интервале от  $40^\circ\text{C}$  до  $100^\circ\text{C}$ , далее в несколько стадий разлагается основное соединение. Процесс полностью прекращается при  $400^\circ\text{C}$ . Результаты масс-спектрометрии показывают, что в процессе разложения выделяется только вода.

Электрические свойства изучали методом импеданс-спектроскопии с помощью измерителя параметров импеданса ИПИ-3 (Институт проблем управления им. В.А. Трапезникова РАН, Россия). Предварительно образцы спрессовали в брикеты и на торцы нанесли мелкодисперс-

ную платиновую пасту, формируя электроды. Съемку вели двухконтактным методом в режиме нагрева на воздухе при температурах  $30\text{--}500^\circ\text{C}$  в диапазоне частот  $1\text{--}3 \cdot 10^6$  Гц. Было показано, что при низких температурах, когда в структуре сохраняется гидратная вода (до  $100^\circ\text{C}$ ), электропроводность протонированных ниобатов  $\text{H}_x\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  значительно выше, чем проводимость  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Это, вероятно, связано с появлением более подвижных носителей тока – протонов, перемещение которых осуществляется в межслоевом пространстве по системе водородных связей при наличии в слоях также молекул воды. Величина электропроводности пропорциональна степени протонирования. При дальнейшем нагревании протонированные ниобаты необратимо разлагаются, что приводит к сложной зависимости электропроводности от температуры.

Таким образом, проведенные исследования позволили выявить оптимальные условия, позволяющие получать протонированные формы гексаниобата калия с различной степенью замещения. Было показано, что обмен ионов калия на протоны приводит к значительному увеличению электропроводности в низких температурах.

### Список литературы

1. H.-L. Chou, Ch.-Ch. Lee, H.-M. Chen, et al. // *J. of the Chinese Institute of Engineers*, 2011. – V.34. – №1. – P.3.
2. T. Nakato, M. Kameyama, Q. Wei, J. Haga. // *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008. – V.110. – P.223.
3. M.A. Bizeto, V.R.L. Constantino // *Materials Research Bulletin*, 2004. – V.39. – P.1729.

## ВЛИЯНИЕ ВАНАДИЯ НА ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ $(\text{TiCr}_{1,8/x}\text{V}_{1-x})$ И $(\text{TiCr}_{1,8/x}\text{V}_{1-x} + \text{Zr}_7\text{Ni}_{10})$ В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

А.А. Миронова, А.Р. Рангулова, М.В. Ерженков  
Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.А. Медведева

Пермский государственный национальный исследовательский университет  
614990, Россия, г. Пермь, ул. Букирева 15, milissochka@mail.ru

Реакция выделения водорода (РВВ) является одной из наиболее исследованных реакций в электрохимии. Накоплен значительный экспериментальный материал по кинетике РВВ на различных катодах. Однако необходимо проведение новых исследований для установления эффективного катодного материала, одним из которых является  $\text{Ti-V-Cr}$  композиция. По этой причи-

не целью настоящей работы было установление влияния ванадия на электрокаталитическое поведение  $(\text{TiCr}_{1,8/x}\text{V}_{1-x})$  и  $(\text{TiCr}_{1,8/x}\text{V}_{1-x} + \text{Zr}_7\text{Ni}_{10})$  сплавов в РВВ.

Представлены результаты для сплавов  $(\text{TiCr}_{1,8/x}\text{V}_{1-x})$  и  $(\text{TiCr}_{1,8/x}\text{V}_{1-x} + \text{Zr}_7\text{Ni}_{10})$  (4 ат. %) с содержанием ванадия 20, 40, 60 и 80 ат. %, изготовленные методом дуговой плавки в лаборатории

Таблица 1. Зависимость величины  $E_a$  от содержания ванадия в сплаве

Система	$E_a$ , кДж/моль			
	x=80	x=60	x=40	x=20
$(TiCr_{1,8})_xV_{1-x}$	65,79	78,58	98,64	106,09
$(TiCr_{1,8})_xV_{1-x} + Zr_7Ni_{10}$	83,16	82,48	96,37	97,26

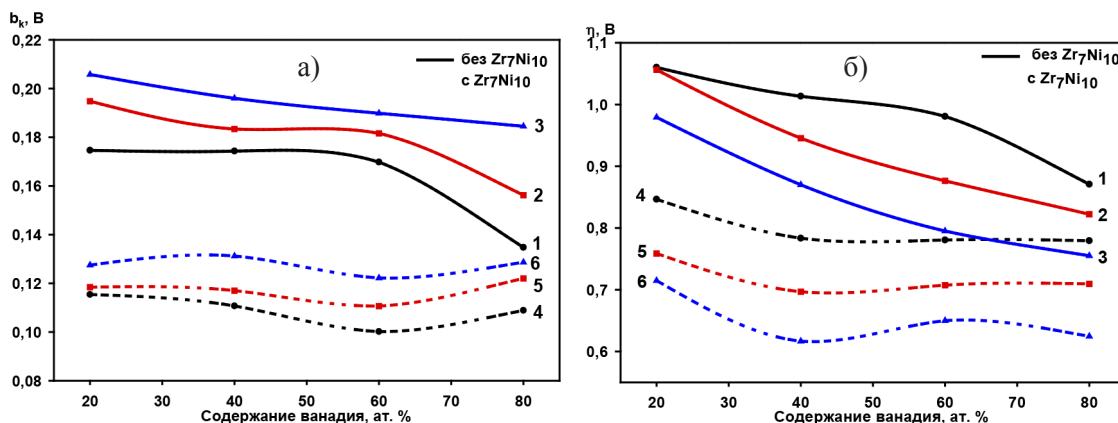


Рис. 1. Зависимость углового коэффициента (а) и перенапряжения (б) уравнения Тафеля РВВ от содержания ванадия в сплаве и температуры, К: 1, 4–298; 2, 5–318; 3, 6 – 338

CRETA (Grenoble, CNRS, France). Измерения проводили в стандартной электрохимической ячейке с использованием потенциостата Р-301 (Элинс, Россия) в 1М растворе КОН в условиях естественной аэрации в диапазоне температур 298–338 К с шагом 5 К. Регистрацию катодных поляризационных кривых (КПК) осуществляли в потенциодинамическом режиме ( $v=2$  мВ/с). Сравнение электрохимической активности композиций к электролитическому водороду осуществляли на основе катодных кривых  $E=f(lgi)$ .

Рассчитаны электрохимические параметры: перенапряжение и угловой коэффициент уравнения Тафеля ( $\eta$  и  $b_k$ ) РВВ на сплавах (рис. 1). Представленные графики (рис. 1, сплошные линии) для сплавов без добавки указывают на положительное влияние ванадия, происходит снижение перенапряжения РВВ с увеличением доли ванадия в композиции. Угловой коэффициент  $b_k$  уменьшается с увеличением ванадия, значительное снижение наблюдается для сплава  $(TiCr_{1,8/20})V_{80}$ . Для сплавов с добавкой  $Zr_7Ni_{10}$  (рис. 1, прерывистые линии) наблюдается положительное влияние добавки, тогда как увеличение содержания ванадия оказывает слабое влияние на электрохимические параметры. Введение добавки позволяет снизить количество ванадия в сплаве без ухудшения электрохимических свойств, что играет важную роль в эко-

номической целесообразности использования исследуемых сплавов. При повышении температуры электролита отмечается закономерное снижение перенапряжения и повышение углового коэффициента  $b_k$ . При этом в зависимости от содержания ванадия в композициях влияние температуры различается. Лучшие электрохимические показатели наблюдаются для образцов  $(TiCr_{1,8/40})V_{60}$  и  $(TiCr_{1,8/60})V_{40} + Zr_7Ni_{10}$ .

Вычисленная энергия активации ( $E_a$  – реальная энергия активации, вычисленная температурно-кинетическим методом) приведена в табл. 1. Для системы без добавки происходит значительное увеличение  $E_a$  с ростом содержания ванадия, тогда как  $E_a$  сплавов с  $Zr_7Ni_{10}$  практически не меняется. Полученные значения энергии активации указывают на кинетический контроль РВВ.

На основании проведенных исследований установлено, что электрохимическая активность  $(TiCr_{1,8})_xV_{1-x}$  сплавов в РВВ преимущественно зависит от содержания ванадия и присутствия добавки. При этом количество ванадия оказывает существенное влияние на поведение системы  $(TiCr_{1,8})_xV_{1-x}$  и практически не изменяет активность  $(TiCr_{1,8})_xV_{1-x} + Zr_7Ni_{10}$ . Рассчитанные величины  $E_a$  указывают, что для всех исследуемых сплавов лимитирующей стадией является замедленный разряд РВВ.