

УДК 544.654.076.324.4:546.11

Ф.Д.Манилевич, А.И.Лисогор, Л.Ф.Козин**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ГЛАДКОМ И ПОВЕРХНОСТНО СТРУКТУРИРОВАННОМ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ КОБАЛЬТЕ**

На стальном электроде из органического электролита получено кобальтовое покрытие с микро- и наноструктурированной поверхностью. Выполнены сравнительные исследования закономерностей катодного выделения водорода на полученном и на гладком кобальтовом электроде из 30 %-го раствора КОН в диапазоне температур 25—85 °С. Установлено, что выделение водорода на электроде с кобальтовым покрытием происходит с меньшей поляризацией, чем на гладком кобальтовом электроде. Определены токи обмена на поверхностно структурированном и гладком электродах при нескольких температурах, на основании которых рассчитаны реальные энергии активации выделения водорода на исследованных электродах. Найдено, что повышение температуры влияет на кинетику выделения водорода на гладком кобальтовом электроде в значительно большей степени, чем на поверхностно структурированном. Показано, что вероятными механизмами выделения водорода на обоих электродах являются механизмы Фольмера–Тафеля, Фольмера–Гейровского или Тафеля–Гориучи. Рассчитано значение перенапряжения, отвечающее началу безактивационной области выделения водорода на гладком кобальтовом катоде.

ВВЕДЕНИЕ. Актуальной задачей создания высокоэффективных электрохимических технологий получения водорода является разработка новых электродных материалов с активной электрокаталитической поверхностью [1]. Активность электродов в реакции выделения водорода зависит не только от химического состава их поверхности, но и от ее структуры и физического состояния [2]. Развитие поверхности электродов является одним из путей повышения их активности [3, 4]. Перспективными являются электродные материалы с наноструктурированной поверхностью. Согласно работе [5], строение межфазной границы электролит—наноструктурированный электрод принципиально отличается от строения границы электролит—гладкий электрод. Это различие состоит в том, что размеры конгломератов атомных элементов наноструктурированной поверхности сравнимы с межмолекулярным расстоянием в растворителе, а также с толщиной ионной части двойного электрического слоя. Поэтому электроды, содержащие наноструктурированные поверхностные элементы различной морфологии, проявляют электрокаталитический эффект при восстановлении или окислении различных неорганических и органических соединений.

Катоды для выделения водорода из щелочных растворов обычно изготавливают из металлов семейства железа [3], поскольку эти металлы устойчивы в щелочных растворах, доступны и относительно дешевые, при этом перенапряжение выделения на них водорода ниже, чем на многих других металлах. Для развития поверхности таких катодов применяют, например, алитирование или цинкование, а также прессование и спекание порошков этих металлов с порошками алюминия или цинка с последующим выщелачиванием алюминия и цинка [3, 6–9]. Предложено также получать на катодах электролитические осадки никеля или кобальта с алюминием, цинком или другими металлами, которые могут быть легко выщелочены [3, 6]. Важным преимуществом электрохимического восстановления, применяемого для нанесения на поверхность электродов каталитически активных покрытий индивидуальных металлов, их сплавов и композитов, является то, что, изменяя условия электролиза, можно регулировать структуру образующейся поверхности и ее состояние [3, 10–13].

В данной работе на стальной электрод было нанесено кобальтовое электролитическое покрытие из неводного кобальтсодержащего раствора и выполнены сравнительные исследования кинети-

© Ф.Д.Манилевич, А.И.Лисогор, Л.Ф.Козин, 2014

тики выделения водорода из 30 %-го раствора КОН на таком электроде и на кобальтовом электроде с гладкой поверхностью.

Исследованию закономерностей катодного выделения водорода на металлах семейства железа посвящено большое количество работ. Однако подавляющая их часть выполнена на никелевом катоде [14—20]. Значительно меньше имеется публикаций, касающихся выделения водорода на кобальтовом катоде, особенно из щелочных растворов.

Результаты оригинального исследования выделения водорода на гладком и порошкообразном кобальтовых катодах из растворов щелочи приведены в работе [21]. Установлено, что перенапряжение выделения водорода на кобальтовом и никелевом катодах из концентрированных растворов щелочи имеет близкие значения. Полученное в этой работе значение наклона прямолинейного участка представленной в полупологарифмических координатах поляризационной кривой выделения водорода на гладком кобальтовом катоде из 1 н. раствора КОН при температуре 25 °С составило -0.15 В. При увеличении концентрации щелочи до 10 н. величина наклона уменьшилась до -0.11 В. Результаты [21] использованы в работе [22] при анализе зависимости перенапряжения выделения водорода от материала электрода.

В работе [3] приведены данные о перенапряжении выделения водорода на кобальтированном железе из 16 %-го раствора щелочи при температуре 80 °С. Согласно этим данным, перенапряжение возрастает от -0.20 до -0.42 В при увеличении плотности тока от 10 до 200 mA/cm^2 . В работах [23, 24] приведены значения тафелевых коэффициентов a и b для катодного выделения водорода на кобальте из щелочных растворов при температуре 20 ± 2 °С, составляющие соответственно -0.60 и -0.14 В.

В работе [25] исследована кинетика катодного выделения водорода на каталитических сплавах железа, в том числе с кобальтом, из 3.57 М раствора КОН. Для сравнения в этой работе выполнены измерения и на чистом электролитическом кобальте. Полученные значения тафелевых коэффициентов для выделения водорода на кобальтовом катоде составили: $a = -0.62$, $b = -0.15$ В.

Данные о закономерностях катодного выделения водорода на электролитическом кобаль-

те, осажденном из органических электролитов, в научной литературе не обнаружены.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Кобальтовые электролитические покрытия осаждали на стальные электроды из раствора ацетилацетонатного комплекса кобальта в смеси формамида и диметилформамида. Для получения ацетилацетонатного комплекса кобальта $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ сначала из 10 %-го водного раствора $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ осадили гидроксид $\text{Co}(\text{OH})_2$, добавляя 25 %-й раствор аммиака. Свежеосажденный гидроксид кобальта отфильтровали на воронке Бюхнера с применением водоструйного насоса и промыли на фильтре водой, дважды перегнанной в кварцевом аппарате. Затем растворили $\text{Co}(\text{OH})_2$ в ацетилацетоне, как описано в работе [26], а выделившийся труднорастворимый ацетилацетонат кобальта отфильтровали и поместили в эксикатор, в котором находился силикагель. Воздух из эксикатора вытеснили высокочистым аргонном (99.993 % Ar, ГОСТ 10157-79).

В качестве катодной основы использовали пластины из нержавеющей стали 12Х18Н10Т (ГОСТ 5632-72) толщиной 1 мм и размером 10×10 mm^2 . Токоподвод шириной 2 мм был вырезан из того же материала. Обезжиривание стальных катодов проводили электрохимически в растворе, содержащем 20 г/л Na_2CO_3 и 20 г/л Na_3PO_4 . Режим обезжиривания был следующим: катодная плотность тока — 30 mA/cm^2 , продолжительность процесса — 2 мин, температура раствора 50 °С. При этом применили платиновый кольцевой анод. Перед осаждением кобальтового покрытия стальные электроды декапировали в 5 %-м растворе H_2SO_4 в течение 30 с. Операции обезжиривания и декапирования завершались промывкой стальных электродов дважды дистиллированной водой.

Кобальтовое электролитическое покрытие осаждали на подготовленные стальные электроды из электролита следующего состава (% мас.): формамид — 70.4, диметилформамид — 23.1, тетрабутиламмоний хлористый — 3.9, $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ — 2.6. Осаждение проводили в ячейке с термостатирующей рубашкой, катодное и анодное пространство ячейки были разделены пористой стеклянной диафрагмой. В течение электролиза через катодит пропускали высокочистый аргон. В качестве анода применили платиновую пластину размером 20×20 mm^2 . Кобальтовое покрытие

осаждали в течение 20—30 мин при катодной плотности тока 2.5—5.0 мА/см² и температуре электролита 25 °С. Стальные электроды с кобальтовым покрытием промывали в смеси формамида и диметилформамида и сушили в сушильном шкафу. Ток при осаждении покрытия и при обезжиривании стальных электродов задавали с помощью источника питания постоянного тока Б5-49, требуемую температуру растворов поддерживали с помощью термостата У-10.

Микрофотографии поверхности кобальтового покрытия получили с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ-101, Оже-спектры поверхности покрытия снимали, используя спектрометр JAMP-10S фирмы JEOL.

Для подготовки гладких кобальтовых катодов применяли листовую электролитический кобальт марки К0 с содержанием кобальта не менее 99.98 % согласно ГОСТ 123-2008. Электроды размером 10×10 мм² механически полировали до зеркального блеска и обезжиривали в этиловом спирте. Токоподводы шириной 2 мм были вырезаны из того же материала. Перед снятием поляризационных кривых нерабочую поверхность всех электродов изолировали эпоксидной смолой, площадь рабочей поверхности составляла 1 см².

На подготовленных электродах сняли катодные потенциодинамические (2 мВ/с) поляризационные кривые (ПК) в 30 %-м растворе КОН с помощью потенциостата ПИ-50-1, программатора ПР-8 и лабораторного двухкоординатного прибора ЛКД-4. Для приготовления раствора щелочи использовали КОН квалификации ч.д.а. и воду, дважды перегнанную в кварцевом аппарате. ПК снимали в стандартной стеклянной ячейке емкостью 0.1 дм³ с термостатирующей рубашкой и капилляром Луггина. Катодное и анодное пространства в ячейке были разделены пористой стеклянной диафрагмой. Для деаэрации католита использовали высокочистый аргон. Заданную температуру раствора в ячейке (25—85 °С) поддерживали с помощью термостата У-10. В качестве вспомогательного электрода применяли платиновую пластину размером 20×20 мм², токоподводом к которой являлась платиновая проволока. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения и пересчитывали в водородную шкалу. Перенапря-

жение выделения водорода определяли как разницу между потенциалом поляризованного электрода (E_i) и стационарным потенциалом неполяризованного электрода ($E_{ст}$). Поляризационные кривые снимали циклически от $E_{ст}$ до заданного E_i (ПК прямого хода) и от E_i до $E_{ст}$ (ПК обратного хода). Для восстановления поверхностных оксидов кобальта и стабилизации поверхности электродов снимали последовательно три циклические катодные ПК, а обрабатывали третьи кривые. При расчете плотности тока катодного выделения водорода (i_k) учитывали геометрическую площадь рабочей поверхности электрода.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для изучения морфологии и определения состава поверхности кобальтового покрытия, полученного из описанного выше органического электролита, применили растровую электронную микроскопию и электронную Оже-спектроскопию. Микрофотография поверхности покрытия приведена на рис. 1. Видно, что полученное кобальтовое покрытие имеет сильно развитую поверхность. Размеры отдельных шарообразных поверхностных образований, видимых при 1000-кратном увеличении, находятся в диапазоне 1—5 мкм, однако поверхность таких образований также развита и размеры структурных элементов на их поверхности находятся в нанодиапазоне.

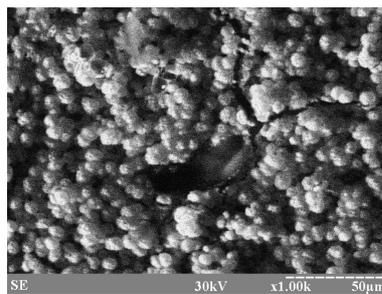


Рис. 1. Микрофотография поверхности кобальтового покрытия.

На рис. 2 приведен типичный электронный Оже-спектр. Количественный элементный состав поверхности кобальтового покрытия следующий:

Элемент	S	Cl	C	N	O	Co
Содержание, % ат.	2.17	0.38	47.60	0.73	25.66	23.47

Из полученных данных следует, что основными элементами на поверхности покрытия, помимо кобальта, являются кислород и углерод.

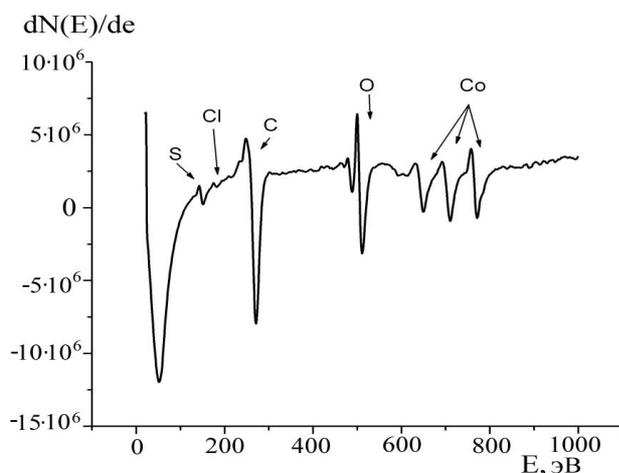


Рис. 2. Электронный Оже-спектр поверхности кобальтового покрытия.

Очевидно, на поверхности кобальтового покрытия находятся микро- и наноструктурированные оксиды кобальта, а наличие в поверхностном слое углерода свидетельствует о том, что органические компоненты электролита, использованного для осаждения кобальтового покрытия, а также возможные продукты их деструкции удерживаются развитой поверхностью покрытия. Такое кобальтовое покрытие отличается высокой неоднородностью поверхности и должно обладать повышенной активностью в процессе катодного выделения на нем водорода из раствора щелочи.

На рис. 3 приведены катодные ПК прямого и обратного хода, полученные на гладком и шероховатом кобальтовых электродах при температуре раствора щелочи 40 °С. Кривые, полученные при других температурах, имели аналогичный вид. Видно, что потенциалы выделения водорода на поверхностно структурированном электроде менее отрицательные, чем на гладком, что свидетельствует о большей активности электрода с кобальтовым покрытием. Разница между потенциалами выделения водорода на гладком и поверхностно структурированном электродах составляет 0.044 В при плотности тока 100 мА/см² и температуре раствора 40 °С. Обнаружен небольшой гистерезис между кривыми прямого и обратного хода. Характерно, что токи кривой прямого хода, полученной на гладком электроде, меньше токов кривой обратного хода, а гистерезис между кривыми, полученными

на шероховатом электроде, имеет противоположное направление, то есть токи кривой прямого хода больше токов кривой обратного хода. Следовательно, катодное выделение водорода приводило к повышению активности гладкого электрода, но к снижению активности кобальтового покрытия. Гистерезис между катодными ПК прямого и обратного хода, снятыми в растворе щелочи на электроде с кобальтовым покрытием, свидетельствует о том, что в процессе катодного выделения водорода структурированные поверхностные оксиды восстанавливаются и создается более однородная поверхность электрода, в результате происходит его частичная деактивация.

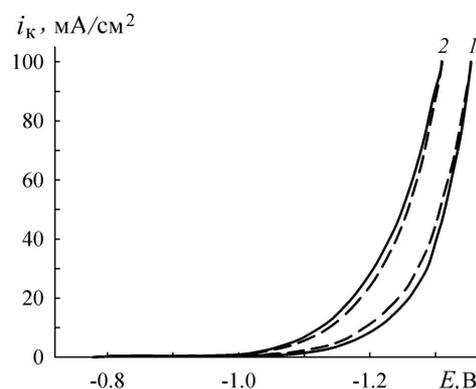


Рис. 3. Поляризационные кривые выделения водорода из 30 % раствора КОН (40 °С) на гладком (1) и поверхностно структурированном (2) кобальтовых электродах: (—) — прямой ход, (---) — обратный ход.

Характерно также, что стационарные потенциалы неполяризованных гладкого и поверхностно структурированного электродов по-разному зависели от температуры. При повышении температуры $E_{ст}$ гладкого электрода смещался в сторону более отрицательных значений (от -0.745 при 25 °С до -0.878 В при 85 °С), тогда как $E_{ст}$ стального электрода с кобальтовым покрытием смещался в сторону менее отрицательных значений (от -0.874 при 25 °С до -0.842 В при 85 °С). Следовательно, повышение температуры также приводило к снижению активности электрода с кобальтовым покрытием.

Для более детального изучения кинетики и механизма катодного выделения водорода на гладком кобальтовом электроде и на электролитическом кобальтовом покрытии, осажденном на стальной электрод, политемпературные поляри-

зационные кривые построили в тафелевых координатах. Расчетное значение равновесного потенциала водородного электрода при pH 14, температуре 25 °С и парциальном давлении водорода 1 атм составляет -0.828 В [23], что близко к экспериментальным стационарным значениям неполяризованных электродов. Поэтому значения $E_{ст}$ использовали для расчета значений перенапряжения выделения водорода на исследованных электродах по формуле:

$$\eta = E_i - E_{ст} \quad (1)$$

На рис. 4 приведены зависимости $\eta - \lg i_k$, полученные на гладком и поверхностно структурированном кобальтовых электродах при нескольких температурах раствора щелочи. Видно, что увеличение температуры приводит к повышению скорости выделения водорода на обоих электродах. Кинетические параметры выделения водорода на данных электродах (тафелевые коэффициенты a и b , коэффициент переноса электро-

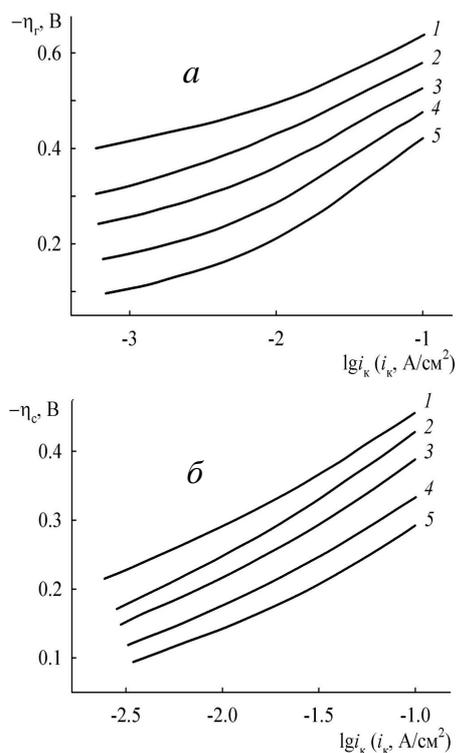


Рис. 4. Тафелевые зависимости выделения водорода из 30 %-го раствора КОН на гладком (а) и поверхностно структурированном (б) кобальтовых электродах при температурах (°С): 1 — 25, 2 — 40, 3 — 55, 4 — 70, 5 — 85.

Кинетические параметры выделения водорода на гладком и поверхностно структурированном кобальтовых электродах при нескольких температурах

Параметр	Температура, °С				
	25	40	55	70	85
Гладкий					
$-a_r$, В	0.777	0.731	0.694	0.672	0.635
$-b_r$, В	0.144	0.151	0.165	0.193	0.216
α_r	0.41	0.41	0.395	0.35	0.33
i_o^r , А/см ²	$3.89 \cdot 10^{-6}$	$1.44 \cdot 10^{-5}$	$6.19 \cdot 10^{-5}$	$3.31 \cdot 10^{-4}$	$1.15 \cdot 10^{-3}$
Структурированный электрод					
$-a_c$, В	0.606	0.593	0.545	0.479	0.424
$-b_c$, В	0.155	0.172	0.164	0.152	0.141
α_c	0.35	0.33	0.36	0.42	0.46
i_o^c , А/см ²	$2.18 \cdot 10^{-4}$	$5.51 \cdot 10^{-4}$	$7.48 \cdot 10^{-4}$	$9.31 \cdot 10^{-4}$	$1.41 \cdot 10^{-3}$

на α и ток обмена i_o), рассчитанные на основании зависимостей $\eta - \lg i_k$, приведены в таблице.

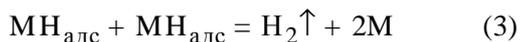
Тафелевый коэффициент a равен перенапряжению выделения водорода при плотности тока 1 А/см². Его значение для катодного выделения водорода на поверхностно структурированном электроде (a_c) значительно меньше, чем на гладком электроде (a_r). Разница значений a_r и a_c , полученных, например, при температуре 85 °С, составляет 0.211 В, что подтверждает более высокую каталитическую активность электрода с кобальтовым покрытием.

Угловые коэффициенты b_r и b_c имеют близкие значения, что свидетельствует о выделении водорода на обоих электродах по одинаковому механизму. Экспериментальные значения b_r и b_c при температурах 25—85 °С находятся в диапазоне -0.141—-0.216 В, что соответствует значениям углового тафелевого коэффициента, приведенным в рассмотренной выше научной литературе. Такие значения b_r и b_c можно объяснить, если предположить, что электродный процесс является стадийным и его скорость лимитируется скоростью электрохимической стадии образования адсорбированных атомов водорода в соответствии со следующей реакцией:

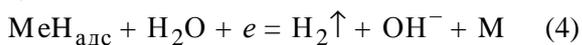


где М — материал электрода. Реакция (2) называется реакцией Фольмера [23]. Далее адсорби-

рованные атомы водорода могут быстро рекомбинироваться по реакции Тафеля:



(механизм Фольмера–Тафеля) или десорбироваться по электрохимической реакции Гейровского:



(механизм Фольмера–Гейровского) [23].

Учитывая то, что активность воды практически равна единице, кинетическое уравнение, описывающее скорость замедленной стадии, а, следовательно, и всего процесса катодного выделения водорода можно представить следующим образом:

$$i_k = k_k \exp\left(-\frac{\alpha F \eta}{RT}\right), \quad (5)$$

где k_k — константа скорости реакции (2); F — число Фарадея; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура. Логарифмирование уравнения (5) дает тафелевую зависимость $\eta - \lg i_k$, наклон которой равен:

$$b = -2.303 RT/(\alpha F). \quad (6)$$

Значения b , рассчитанные по формуле (6), равны экспериментальным значениям b_r и b_c , если значения α_r и α_c находятся в диапазонах 0.33—0.41 и 0.33—0.46 соответственно (таблица).

Следует отметить, что относительно зависимости коэффициента переноса электрона от температуры в научной литературе пока не сформирована единая точка зрения [27—30]. Возрастание значений b_r при увеличении температуры (таблица) происходит значительно быстрее, чем это следует из формулы (6) при постоянстве коэффициента переноса электрона. Такое возрастание b_r можно объяснить, если предположить, что α_r также изменяется при увеличении температуры и приобретает значения, указанные в таблице. В работе [30] предложено разделять величину коэффициента переноса электрона на энтальпийную и энтропийную составляющую, из которых энтропийная составляющая является функцией температуры. В результате суммарное значение коэффициента переноса также зависит от температуры.

Полученные экспериментальные значения коэффициентов b_r и b_c могут быть также обус-

ловлены протеканием катодного выделения водорода по механизму Тафеля–Гориучи, когда скорость электродного процесса лимитируется скоростью стадии рекомбинации адсорбированных атомов водорода. Как указано в работе [23], в таком случае зависимость $\eta - \lg i_k$ также линейна и ее наклон может иметь значения, равные указанным в таблице значениям b_r и b_c .

Токи обмена на исследованных электродах рассчитали, приравняв нулю перенапряжение в уравнениях, описывающих прямолинейные участки кривых $\eta - \lg i_k$. Полученные значения i_0 приведены в таблице. Видно, что токи обмена на электроде с поверхностно структурированным кобальтовым покрытием значительно превышают токи обмена на гладком электроде, однако при повышении температуры разница между значениями i_0^r и i_0^c уменьшается. Последнее свидетельствует о значительно меньшем влиянии температуры на скорость выделения водорода на поверхностно структурированном электроде, чем на гладком.

Полученные значения токов обмена на обоих электродах при нескольких температурах электролита использовали для расчета реальной энергии активации при нулевом перенапряжении (A_0) по температурно-кинетическому методу [31]. Угловые коэффициенты зависимостей $\lg i_0 - 1/T$ на рис. 5 составили -4472 и -1327 К соответственно для гладкого и поверхностно структурированного электродов. Рассчитанные значения A_0^r и A_0^c составили соответственно 85.6 и 25.4 кДж/моль, что свидетельствует о протекании катодного выделения водорода на гладком электроде с кинетическими ограничениями скорости, а на электроде с кобальтовым покрытием — в области смешанной кинетики. Очевидно, причиной более низкой энергии активации выделения водорода на шероховатом кобальтовом электроде является высокая каталитическая активность его поверхности.

Анализ тафелевых участков политемпературных поляризационных кривых выделения водорода на гладком электроде позволяет предположить, что при экстраполяции в область высоких плотностей тока произойдет пересечение этих участков в точке, отвечающей началу безактивационной области электродного процесса [32]. Попарное решение уравнений, описывающих

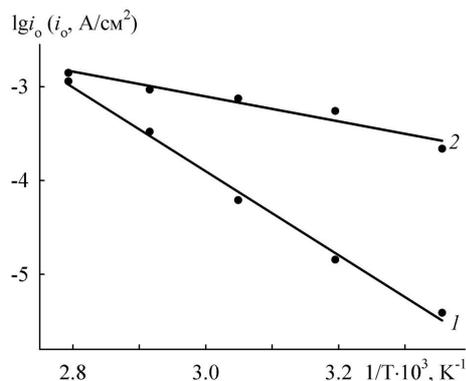


Рис. 5. Зависимости логарифма плотности тока выделения водорода от параметра $1/T$, полученные на гладком (1) и поверхностно структурированном (2) кобальтовых электродах.

тафелевые участки этих кривых, показало, что действительно при экстраполяции эти участки пересекаются при перенапряжении $\eta_0^r \approx -0.95$ В.

Используя значение перенапряжения, отвечающее началу безактивационной области электродного процесса, и учитывая, что скорость процесса определяется скоростью одноэлектронной реакции (2), можно рассчитать значение A_0^r по уравнению:

$$A_0^r = \alpha_r F \eta_0^r. \quad (7)$$

Однако такой расчет предполагает постоянство коэффициента переноса электрона в рассмотренной области температур, что не подтверждается экспериментальными данными о выделении водорода на гладком кобальтовом электроде (таблица). Если же использовать для расчета некоторое усредненное значение $\alpha_r = 0.37$, то получаем $A_0^r = 33.9$ кДж/моль, что значительно меньше значения A_0^r , рассчитанного выше на основании токов обмена гладкого кобальтового электрода. Такое различие в полученных значениях A_0^r является результатом аномально быстрого возрастания углового тафелевого коэффициента b_r при повышении температуры и непостоянства значения α_r в рассмотренном диапазоне температур.

Наклоны тафелевых участков поляризационных кривых выделения водорода на электроде с кобальтовым покрытием не проявили четко выраженной зависимости от температуры (рис. 4,б), что, очевидно, связано с установленным выше слабым влиянием температуры на ки-

нетику выделения водорода на таком электроде. Экстраполирование тафелевых участков данных кривых в область высоких плотностей тока не позволяет однозначно установить значение перенапряжения, отвечающее началу безактивационной области электродного процесса.

ВЫВОДЫ. Катодные осадки кобальта, полученные на стальных электродах из органического раствора ацетилацетонатного комплекса кобальта, имеют сильно развитую микро- и наноструктурированную поверхность. Катодное выделение водорода из раствора щелочи на электроде с кобальтовым покрытием происходит со значительной деполяризацией по сравнению с его выделением на гладком кобальтовом электроде.

Ток обмена на электроде со структурированной поверхностью при комнатной температуре многократно превышает ток обмена на гладком электроде, однако при повышении температуры их разница уменьшается, поскольку i_0^c возрастает при повышении температуры значительно медленнее, чем i_0^r .

Наклоны тафелевых участков поляризационных кривых выделения водорода на гладком и поверхностно структурированном кобальтовых электродах имеют близкие значения, что свидетельствует об одинаковом механизме процесса на обоих электродах. Вероятными механизмами выделения водорода на исследованных электродах являются механизмы Фольмера–Тафеля, Фольмера–Гейровского или Тафеля–Гориучи.

РЕЗЮМЕ. На сталевому електроді з органічного електроліту одержано кобальтове покриття з мікро- та наноструктурованою поверхнею. Порівняльні дослідження закономірностей катодного виділення водню на одержаному таким чином та на гладкому кобальтовому електродах з 30 %-го розчину КОН у діапазоні температур 25–85 °С показали, що виділення водню на електроді з кобальтовим покриттям відбувається з меншою поляризацією, ніж на гладкому електроді. Струм обміну електрода зі структурованою поверхнею при кімнатній температурі у багато разів перевищує струм обміну гладкого електрода, однак при підвищенні температури їх різниця зменшується. Показано, що ймовірними механізмами виділення водню на обох електродах є механізми Фольмера–Тафеля, Фольмера–Гейровського або Тафеля–Горіучі. Встановлено значення перенапруги, що відповідає початку безактивационної області виділення водню на гладкому кобальтовому катоді.

SUMMARY. A cobalt coating with micro- and nanostructured surface has been obtained on a steel electrode from an organic electrolyte. Comparative studies of the regularities of hydrogen evolution on the electrode thus obtained and on a smooth cobalt electrode from 30 % KOH solution in the temperature range 25–85 °C showed that hydrogen evolution on the electrode with a cobalt coating occurs at lower polarization than on the smooth electrode. Exchange current of the electrode with structured surface at a room temperature greatly exceeds that of the smooth electrode, but their difference decreases when the temperature increases. The Volmer–Tafel, Volmer–Heyrovsky or Tafel–Horiuchi mechanisms are shown to be possible mechanisms of hydrogen evolution on both electrodes. The overpotential corresponding to the beginning of the activationless region of hydrogen evolution on the smooth cobalt cathode has been determined.

ЛИТЕРАТУРА

1. Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология: проблемы и перспективы. -Киев: Наук. думка, 2006.
2. Багоцкий В.С. Проблемы электрокатализа / Под ред. В.С.Багоцкого. -М.: Наука, 1980. -С. 5–23.
3. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. -М.: Химия, 1977.
4. Коровин Н.В., Касаткин Э.В. // Электрохимия. -1993. -**29**, № 4. -С. 448–460.
5. Кривенко А.Г. // Вопросы химии и хим. технологии. -2011. -№ 4(1). -С. 282–285.
6. Chen L., Lasia A. // J. Electrochem. Soc. -1991. -**138**, № 11. -Р. 3321–3328.
7. Скриптуни И.Н. // Вопросы химии и хим.технологии. -2011. -№ 4(2). -С. 186–187.
8. Choquette Y., Brossard L, Lasia A., Menard H. // J. Electrochem. Soc. -1990. -**137**, № 6. -Р. 1723–1730.
9. Los P., Rami A., Lasia A. // J. Appl. Electrochem. -1993. -**23**, № 2. -Р. 135–140.
10. Коровин Н.В., Подловченко Б.И. Проблемы электрокатализа / Под ред. В.С.Багоцкого. -М.: Наука, 1980. -С. 100–127.
11. Манилевич Ф.Д., Куцкий А.В., Козин Л.Ф. // Физикохимия поверхности и защита материалов. -2010. - **46**, № 5. -С. 454–460.
12. Манилевич Ф.Д., Козин Л.Ф., Машикова Н.В., Куцкий А.В. // Вопросы химии и хим. технологии. -2011. -№ 4(2). -С. 52–54.
13. Манилевич Ф.Д., Козин Л.Ф., Машикова Н.В., Куцкий А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. -2014. -**50**, № 2. -С. 161–165.
14. Bockris J.O'M, Potter E.C. // J. Chem. Physics. -1952. -**20**, № 4. -Р. 614–628.
15. Conway B.E., Angerstein-Kozłowska H., Sattar M.A. // J. Electrochem. Soc. -1983. -**130**, № 9. -Р. 1825–1836.
16. Lasia A., Rami A. // J. Electroanal. Chem. -1990. -**294**, № 1–2. -Р. 123–141.
17. Пшеничников А.Г., Казаринов В.Е., Наумов И.П. // Электрохимия. -1991. -**27**, № 12. -С. 1555–1578.
18. Soares D.M., Teschke O., Torriani I. // J. Electrochem. Soc. -1992. -**139**, № 1. -Р. 98–105.
19. Krstajic N., Popovic M., Grgur B. et al. // J. Electroanal. Chem. -2001. -**512**, № 1–2. -Р. 16–26.
20. Тамм Ю., Тамм Л., Арольд Я. // Электрохимия. -2004. -**40**, № 11. -С. 1343–1347.
21. Муртазаев А. // Журн. физ. химии. -1949. -**23**, № 10. -С. 1247–1256.
22. Фрумкин А.Н. Избранные труды: Электродные процессы. -М.: Наука, 1987.
23. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. -М.: Высш. шк., 1984.
24. Вєдь М.В., Сахненко М.Д. Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей. -Харків: НТУ "ХПІ", 2010.
25. Байрачный Б.И., Мишина Е.Б., Коваленко Ю.И. и др. // Вопросы химии и хим. технологии. -2011. -№ 4(1). -С. 44–46.
26. Руководство по неорганическому синтезу // Под ред. Г.Брауэра. -М.: Мир, 1985. -Т. 5.
27. Ulstrup J. // Electrochem Acta. -1984. -**29**, № 10. -Р. 1377–1380.
28. Bockris J. O'M., Goshev A. // J. Electroanal. Chem. -1986. -**214**, № 1–2. -Р. 655–674.
29. Gileadi E. // J. Electrochem. Soc. -1987. -**134**, № 1. -Р. 117–120.
30. Conway B.E., Tessier D.F., Wilkinson D.P. // J. Electrochem. Soc. -1989. -**136**, № 9. -Р. 2486–2493.
31. Томилов Б.И., Лошкарев И.А. // Докл. АН СССР. -1963. -**151**, № 4. -С. 894–897.
32. Городыцкий А.В. Вольтамперометрия: Кинетика стационарного электролиза. -Киев: Наук. думка, 1988.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 13.09.2013