

Ф.Д.Манилевич, А.И.Лисогор, Л.Ф.Козин

ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ВАНАДИИ И ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ СПЛАВЕ Co—V

Исследованы закономерности катодного выделения водорода на гладком ванадиевом электроде и электролитическом сплаве Co—V из 30 %-го раствора КОН в диапазоне температур 25—85 °С. Сплав Co—V осажден на нержавеющую сталь из неводного электролита. Полученные результаты сопоставлены с данными о выделении водорода на гладком кобальте и электролитическом кобальтовом покрытии. Установлено, что при наименее отрицательных потенциалах и с наименьшим перенапряжением водород выделяется на сплаве Co—V. Определены ток обмена и реальная энергия активации выделения водорода на ванадии и на сплаве Co—V. На основании значений тафелевых угловых коэффициентов показано, что механизм восстановления водорода на исследованных электродах является стадийным, и скорость электродного процесса определяется скоростью электрохимической десорбции адсорбированных атомов водорода.

ВВЕДЕНИЕ. В продолжение наших исследований [1–4], направленных на разработку электродов, не содержащих благородных металлов и обладающих низким перенапряжением катодного выделения водорода, в настоящей работе изучены закономерности выделения водорода из щелочного раствора на гладком ванадиевом катоде и на электролитическом сплаве Co—V, осажденном на стальной электрод из неводного электролита. Результаты этих исследований сопоставлены с полученными ранее данными о закономерностях выделения водорода на гладком кобальте и на электролитическом кобальтовом покрытии, осажденном на стальной электрод из аналогичного неводного электролита [4].

Катодное выделение водорода из кислого и щелочного растворов на металлах подгруппы ванадия изучено в работе [5]. Установлено, что значения водородного перенапряжения и ход поляризационных кривых (ПК) на этих металлах сильно зависят от подготовки электродов, особенно от предварительной обработки электрода под катодным током. Связано это с тем, что металлы подгруппы ванадия в больших количествах поглощают водород, образующийся на их поверхности при катодной поляризации. При 20 °С 100 г порошка ванадия поглощают 15000 см³ водорода [5]. Это может приводить к расширению кристаллической решетки металла, его разрыхлению и даже разрушению. Поэтому первые катодные ПК на пористом ванадиевом электроде [5] значительно отличались от последующих

кривых, а совпадающие ПК получены только после нескольких поляризационных измерений.

Наклон прямолинейного участка усредненной тафелевой зависимости, характеризующей катодное выделение водорода на пористом ванадии из 1 н. раствора NaOH при плотностях тока, превышающих 1 мА/см², равнялся –0.14 В. Величина перенапряжения выделения водорода при плотности тока 100 мА/см² геометрической поверхности электрода составила около 0.5 В. Однако следует учесть, что, по оценке авторов работы [5], истинная поверхность подготовленных ими пористых электродов в несколько сотен раз превышала геометрическую поверхность.

Причиной высокого перенапряжения выделения водорода на ванадии может быть его высокое сродство к кислороду, в результате чего поверхность ванадиевого катода остается в окисленном состоянии даже при умеренной катодной поляризации. Потенциал восстановления наиболее легко восстанавливаемого оксида ванадия составляет –2.5 В [5] и обычно не достигается при электролизе водных растворов. Такое поведение ванадия характерно для вентильных металлов, перенапряжение выделения водорода на которых имеет большие значения [6].

Подробно физико-химические и электрохимические свойства ванадия рассмотрены в работе [7]. Данные [5, 7] свидетельствуют, что ванадиевые электроды, даже пористые, не являются перспективными катодами для промышленного получения водорода электролизом щелочного раствора.

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

С другой стороны, установлено [8], что активность никеля, которая снижается в процессе катодного выделения на нем водорода из раствора щелочи, после введения в раствор добавки V_2O_5 восстанавливается практически до первоначального уровня. Показано, что выделение водорода из щелочного раствора, содержащего растворенный V_2O_5 , сопровождается образованием на никеле пленки продуктов частичного восстановления пятивалентного ванадия, что приводит к реактивации поверхности электрода. Значительно раньше аналогичный активирующий эффект был обнаружен авторами работы [9], в которой исследовано катодное выделение водорода на спектрально чистом железе из 5 н. раствора гидроксида калия до и после введения в него пентаоксида ванадия.

Закономерности катодного восстановления ванадата в щелочных растворах исследованы в статьях [10, 11]. Согласно работе [10], при электролизе щелочных растворов ванадата на платиновом катоде при потенциалах около -0.6 В начинается восстановление пятивалентного ванадия до четырехвалентного, который, по данным химического анализа, образует с невосстановившимся пятивалентным ванадием практически нерастворимый ванадил-ванадат переменного состава $VO_2 \cdot nV_2O_5 \cdot mH_2O$, где $n = 1, 2, 3$ и т.д., а $m \approx 3n$.

Авторами работы [11] выполнен рентгенографический анализ катодных осадков, полученных при потенциалах -0.60 и -0.75 В на платине из раствора, содержащего 6 моль/л NaOH и 0.0034 моль/л NH_4VO_3 . Установлено, что осадки состояли из соединений $V_2O_4 \cdot 2H_2O$ и $V_2O_3 \cdot 3H_2O$. Активное выделение водорода на катодах происходило при потенциалах, превышающих потенциалы, при которых начинали выделяться катодные осадки соединений ванадия [10, 11]. Очевидно, что в результате образования таких осадков возрастала реальная площадь поверхности электрода и изменялась ее каталитическая активность, приводя к активации поверхности катода [8, 9].

Электрохимически восстановить ванадат до металлического ванадия из водных растворов его солей не удается из-за высокого отрицательного потенциала последней стадии восстановления [5, 7, 11]. Однако электролитические сплавы ванадия с некоторыми более электроположитель-

ными металлами (Fe, Cr, Zn) могут быть получены из водных растворов [7, 12, 13]. В работе [13] предпринята попытка получить электролитический сплав кобальта и ванадия из водных растворов сульфатов кобальта и ванадила разных концентраций, содержащих также борную кислоту. В катодных осадках серого цвета с бурым оттенком был обнаружен ванадий, максимальная концентрация которого достигала 30.6%. Однако авторы [13] отмечают, что одновременно с увеличением или уменьшением содержания ванадия в осадках аналогичным образом изменялось содержание в них кислорода. Поэтому был сделан вывод, что ванадий катодно восстанавливался из ванадила только до двухвалентного состояния и в осадке оставался связанным с кислородом.

В настоящей работе электролитический сплав Co—V осадили на стальной электрод из неводного раствора ацетилацетонатных комплексов кобальта и ванадия, чтобы обеспечить восстановление ионов ванадия до металла. Сведения о закономерностях катодного выделения водорода на сплаве Co—V, полученном из органического электролита, в научной литературе не обнаружены.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Пластинчатые ванадиевые электроды толщиной 3 мм и шириной 10 мм вырезали из цилиндрических слитков ванадия электронно-лучевой плавки марки ВнМ-1 (ТУ 48-4-272-73), механически полировали до зеркального блеска и обезжировали в ацетоне.

Электроды из листовой нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т в виде полос шириной 10 мм и толщиной 1 мм перед осаждением на них сплава Co—V механически полировали, обезжировали и декапировали [4]. Сплав Co—V катодно осаждали на поверхность подготовленных стальных электродов из раствора ацетилацетонатных комплексов кобальта и ванадия в смеси формамида и диметилформамида. Ацетилацетонатный комплекс ванадия $V(C_5H_7O_2)_2$ был получен из водного раствора VSO_4 . Сульфат ванадия(II) синтезировали из сульфата ванадила по методике, описанной в работе [14]. В раствор VSO_4 добавили 25 %-й раствор аммиака, а выделившийся гидроксид $V(OH)_2$ быстро отфильтровали в атмосфере аргона. Свежеосажденный гидроксид ванадия растворяли в ацетилацетоне, а выпавший осадок ацетилацетоната ванадия отфильтровали и поместили в эксикатор, содержащий силикагель и заполненный аргоном (99.993% Ar, ГОСТ 10157-79).

Сплав Co—V осадил на стальные электроды из электролита следующего состава, % мас.: формамид — 68.6, диметилформамид — 22.6, тетрабутиламмоний хлористый — 3.8, $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ — 2.5 и $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ — 2.5. Осаждение проводили в ячейке с термостатирующей рубашкой, катодное и анодное пространства которой были разделены пористой стеклянной диафрагмой. В течение электролиза через катодит пропускали высокочистый аргон. В качестве анода применяли платиновую пластину размером $20 \times 20 \text{ мм}^2$. Продолжительность осаждения сплава составляла 20—30 мин при катодной плотности тока 2.5 — 5.0 мА/см^2 и температуре электролита 25°C . Ток при осаждении покрытия и при обезжиривании стальных электродов задавали с помощью источника питания постоянного тока Б5-49, температуру растворов поддерживали термостатом У-10. Электроды, покрытые сплавом Co—V, промывали в смеси формамида и диметилформамида и высушивали в сушильном шкафу.

Для изучения морфологии поверхности полученного катодного осадка применяли растровый электронный микроскоп РЭМ-101. Количественный состав поверхностного слоя осадочного сплава Co—V определяли с помощью электронной Оже-спектроскопии. Соответствующие спектры снимали на спектрометре JAMP-10S фирмы JEOL с участка поверхности площадью 10 мкм^2 . При этом эффективная глубина анализа составляла около 2 нм.

Перед поляризационными измерениями рабочую поверхность подготовленных электродов изолировали эпоксидной смолой. Геометрическая площадь рабочей поверхности исследуемых электродов равнялась 1 см^2 . ПК катодного выделения водорода из 30%-го раствора КОН на ванадии и стали, покрытой сплавом Co—V, получали с помощью потенциостата ПИ-50-1, программатора ПР-8 и лабораторного двухкоординатного прибора ЛКД-4 по методике, описанной в работе [4]. Измерения выполняли при нескольких значениях температуры электролита в диапазоне 25 — 85°C . При каждой температуре последовательно снимали три потенциодинамические (2 мВ/с) катодные ПК прямого и обратного хода, а обрабатывали третьи кривые. Потенциалы рабочего электрода пересчитывали в водородную шкалу. Плотность катодного тока (i_k) рассчитывали исходя из геометричес-

кой площади рабочей поверхности электродов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. На рис. 1 приведена микрофотография поверхности полученного электролитического сплава Co—V. Видно, что его поверхность сильно развита и неоднородна. На рис. 2 приведен электронный Оже-спектр, ниже — количественный состав (С) поверхностного слоя сплава Co—V.

Элемент	S	Cl	C	Ca	N	V	O	Co
C, % ат.	0.40	11.03	10.36	1.54	—	4.37	29.56	42.74

Из полученных данных следует, что помимо кобальта на поверхности сплава находятся значительные количества кислорода, углерода и хлора, а содержание ванадия составляет 4.37 % ат. Наличие углерода и хлора в поверхностном слое сплава свидетельствует о том, что органические компоненты электролита, использованного для

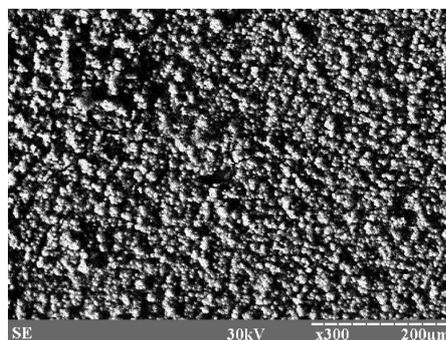


Рис. 1. Микрофотография поверхности электролитического сплава Co—V при 300-кратном увеличении.

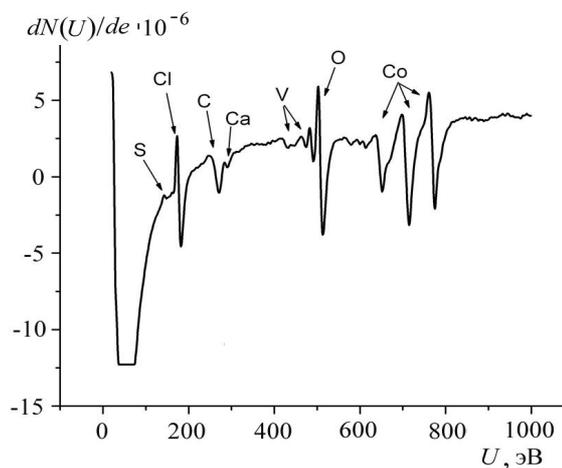


Рис. 2. Электронный Оже-спектр поверхностного слоя электролитического сплава Co—V.

осаждения сплава, и возможные продукты их деструкции удерживаются развитой поверхностью покрытия. Сложный состав поверхности полученного сплава и высокая её шероховатость (см. рис. 1) могут обусловить деполаризацию выделения водорода на нем из щелочного раствора.

На рис. 3 приведены катодные ПК прямого и обратного хода, полученные на гладком ванадии и на осажденном на сталь сплаве Со—V при температуре раствора щелочи 40 °С. Для сопоставления показаны такие же ПК, полученные

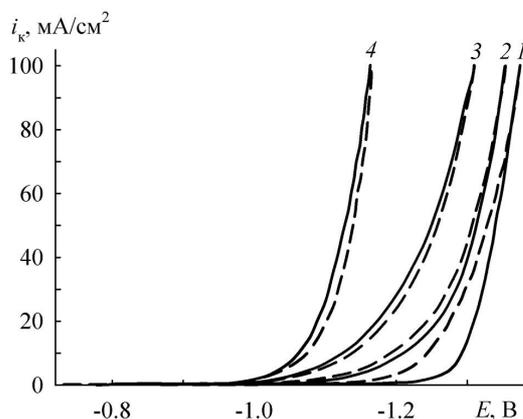


Рис. 3. Поляризационные кривые выделения водорода из 30 %-го раствора КОН (40 °С) на ванадии (1) и кобальте (2) с гладкой поверхностью, а также на электролитических кобальтовом покрытии (3) и сплаве Со—V (4): сплошная линия — прямой ход, пунктирная — обратный ход.

на гладком кобальте и на электролитическом кобальтовом покрытии, нанесенном на сталь из неводного раствора ацетилацетонатного комплекса кобальта [4]. Расположение кривых, снятых при других температурах, было аналогичным. Видно, что катодное выделение водорода на гладком ванадиевом электроде происходит при наиболее отрицательных потенциалах, что подтверждает литературные данные о низкой активности такого электрода в данном процессе. Потенциалы выделения водорода на кобальте, особенно на электролитическом кобальтовом покрытии, существенно положительнее, чем на гладком ванадии. Включение в кобальтовое покрытие ванадия позволило получить электрод, значительно более активный в реакции катодного выделения водорода, чем остальные исследованные электроды. Выделение водорода на таком электроде происходило при наименее отрицательных по-

тенциалах. При плотности тока 100 мА/см² и температуре электролита 40 °С разница между потенциалами выделения водорода на электроде, покрытом сплавом Со—V, и на электроде с кобальтовым покрытием составила 0.146 В.

Между ПК прямого и обратного хода, полученными на ванадиевом электроде, в области небольших плотностей тока наблюдается значительный гистерезис, что свидетельствует об изменениях свойств поверхности данного электрода в процессе измерений, вызванных, очевидно, большой склонностью ванадия к поглощению водорода. Потенциалы ПК обратного хода положительнее потенциалов ПК прямого хода. Следовательно, катодное выделение водорода на ванадии повышает его активность в данном электродном процессе, что связано, очевидно, с разрушением поверхности электрода. Причиной разрушения является внедрение водорода в кристаллическую решетку ванадия, сопровождающееся, возможно, образованием гидридов ванадия. В работах [15, 16] при изучении выделения водорода на никелевых катодах установлено образование гидридов никеля в поверхностном слое электродов.

Между кривыми прямого и обратного хода, полученными на электроде, покрытом сплавом Со—V, обнаружен небольшой гистерезис, причем потенциалы ПК обратного хода отрицательнее потенциалов ПК прямого хода. Очевидно, на активность поверхности сплава Со—V определяющее влияние оказывает восстановление поверхностного оксида кобальта и образование в результате этого более однородной и менее активной поверхности.

Стационарные потенциалы ($E_{ст}$) неполяризованных ванадиевого электрода и стального электрода, покрытого сплавом Со—V, по-разному зависели от температуры. Значения $E_{ст}$ ванадиевого электрода изменялись от -0.731 В при 25 °С до -0.834 В при 85 °С, тогда как $E_{ст}$ стального электрода, покрытого сплавом Со—V, составляли соответственно -0.868 и -0.861 В. Смещение $E_{ст}$ ванадиевого электрода в сторону более отрицательных значений при повышении температуры свидетельствует о возрастании его активности. Величина $E_{ст}$ электрода, покрытого сплавом Со—V, мало зависела от температуры. При повышении температуры происходило незначительное смещение $E_{ст}$ такого электрода в сторону менее отрицательных значений и, следова-

тельно, несколько снижалась его активность.

Более детальное изучение кинетики и механизма катодного выделения водорода на гладком ванадиевом электроде и на электролитическом сплаве Co—V, нанесенном на стальной электрод, выполнили, представив политемпературные ПК прямого хода в тафельных координатах $\eta_k - \lg i_k$ (рис. 4). Значения перенапряжения (η_k) рассчитали как разность между потенциалом поляризованного электрода и стационарным потенциалом неполяризованного электрода. Увеличение температуры приводило к повышению скорости выделения водорода на обоих электродах.

Рассчитанные значения кинетических параметров выделения водорода на данных электродах при температуре 40 °С приведены в таблице, из которой видно, что потенциал выделения водорода на сплаве Co—V при плотности тока 100 мА/см² на 0.211 В положительнее, а перенапря-

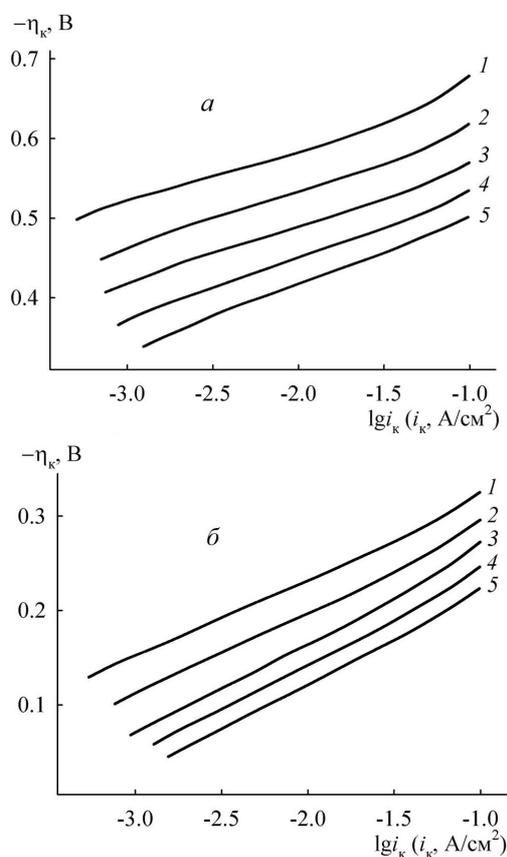


Рис. 4. Тафельные зависимости выделения водорода из 30%-го раствора КОН на ванадии (а) и сплаве Co—V (б) при температурах, °С: 1 — 25, 2 — 40, 3 — 55, 4 — 70, 5 — 85.

Кинетические параметры выделения водорода на ванадии и электролитическом сплаве Co—V, осажденном на сталь, при температуре 40 °С

Электрод	$-E^*$, В	$-\eta_k^*$, В	$-b$, В	i_0 , А/см ²
V	1.375	0.619	0.068	$1.32 \cdot 10^{-10}$
Co—V	1.164	0.298	0.085	$4.86 \cdot 10^{-5}$

* При $i_k = 100$ мА/см².

жение на 0.321 В меньше, чем на ванадии. Следовательно, сплав Co—V является значительно более активным электродным материалом в данном процессе, чем ванадий.

Об этом же свидетельствуют значения тока обмена и реальной энергии активации выделения водорода на исследованных электродах. Для расчета токов обмена приравняли нулю перенапряжение в уравнениях, описывающих прямолинейные участки кривых $\eta_k - \lg i_k$. Как видно из таблицы, при температуре 40 °С ток обмена на сплаве Co—V, нанесенном на сталь, более чем на пять порядков превышает ток обмена на ванадии. Повышение температуры электролита от 25 до 85 °С привело к возрастанию токов обмена от $7.40 \cdot 10^{-12}$ до $5.37 \cdot 10^{-8}$ А/см² на ванадии и от $1.31 \cdot 10^{-5}$ до $5.12 \cdot 10^{-4}$ А/см² — на сплаве Co—V.

На основании температурных зависимостей токов обмена рассчитали реальную энергию активации (A_0) катодного выделения водорода на исследованных электродах при нулевом перенапряжении [17]. Линейные зависимости $\lg i_0 - 1/T$, где T — абсолютная температура, приведены на рис. 5. Угловые коэффициенты (γ) этих зависимостей составили -6839 и -2857 К при выделении водорода соответственно на ванадии и на сплаве Co—V. Значения A_0 рассчитали по формуле:

$$A_0 = -2.303R\gamma, \quad (1)$$

где R — универсальная газовая постоянная.

Установили, что при выделении водорода на ванадии $A_0 = 131.0$ кДж/моль, а при его выделении на полученном сплаве Co—V $A_0 = 54.7$ кДж/моль. Следовательно, скорость разряда ионов водорода на обоих электродах лимитируется кинетическими ограничениями, но на сплаве Co—V электродный процесс протекает со значительно меньшей энергией активации, чем на ванадии, что также свидетельствует о большей

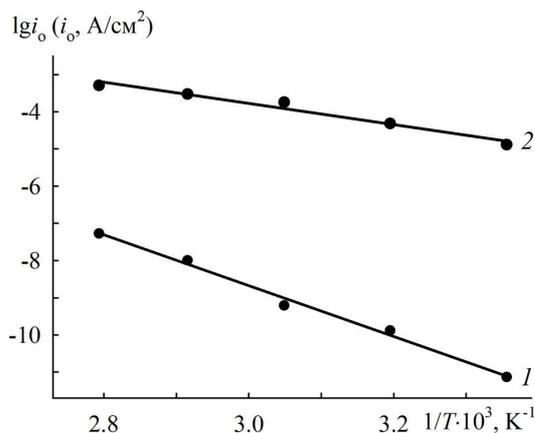
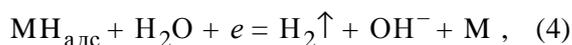


Рис. 5. Зависимости логарифма плотности тока выделения водорода от параметра $1/T$, полученные на ванадии (1) и сплаве Co—V (2).

активности сплава в данном процессе.

Угловые коэффициенты (b) прямых участков кривых $\eta_k - \lg i_k$, характеризующих выделение водорода на ванадии и на сплаве Co—V при температуре 40 °С, составили соответственно -0.068 и -0.085 В (таблица). В диапазоне температур 25—85 °С значения b изменялись от -0.064 до -0.079 В при выделении водорода на ванадии и от -0.081 до -0.094 В — на сплаве Co—V. На основании таких наклонов тафелевых участков катодных поляризационных кривых можно предположить, что восстановление водорода на обоих электродах происходило стадийно по следующему механизму:



где M — материал электрода.

Согласно этому механизму, в результате присоединения электронов к молекулам воды сначала образуются атомы водорода, адсорбированные на поверхности электрода (реакция (2)), которые далее могут вступать в реакции рекомбинации (3) или электрохимической десорбции (4). Если скорость всего электродного процесса определяется скоростью электрохимической стадии образования адсорбированных атомов водорода, то, как показано нами в работе [4], значения тафелевого углового коэффициента опреде-

ляются по следующей формуле:

$$b = -2.303 \frac{RT}{\alpha_2 F}, \quad (5)$$

где α_2 — коэффициент переноса электрона в реакции (2); F — число Фарадея.

Рассчитанные по этой формуле значения b отвечают экспериментальным их значениям при восстановлении водорода на ванадии и на сплаве Co—V, если α_2 составляет около 0.91 и 0.74 соответственно. Такие высокие значения α_2 маловероятны в исследованной области потенциалов и плотностей тока. Очевидно, лимитирующей стадией электродного процесса на таких электродах является электрохимическая десорбция адсорбированных атомов водорода (реакция (4)).

Скорость выделения водорода определяется скоростью реакции (4), если образование конечного продукта — газообразного водорода — по реакции рекомбинации (3) происходит очень медленно или вообще не идет, а реакция (2) протекает быстро. При средних значениях θ ($0.2 \leq \theta \leq 0.8$), когда для описания адсорбции применима изотерма Темкина [18], уравнение скорости прямой реакции (4) имеет следующий вид:

$$\vec{i}_4 = \vec{k}_4 \theta a_{\text{OH}^-}^{-1} p_{\text{H}_2}^{-1} \exp\left(-\frac{\alpha_4 F \eta_k}{RT}\right) \exp[\delta f(\theta)], \quad (6)$$

где \vec{k}_4 — константа скорости прямой реакции (4); θ — степень заполнения поверхности электрода адсорбированными атомами водорода; a_{OH^-} — активность OH^- -ионов; p_{H_2} — парциальное давление газообразного водорода; α_4 — коэффициент переноса электрона в реакции (4); δ — коэффициент, имеющий значение фактора симметрии в адсорбционном процессе ($0 < \delta < 1$); $f(\theta)$ — некоторая функция, характеризующая изменение свободной энергии адсорбции при изменении θ . Активность воды принята равной 1.

Быстрая предыдущая стадия образования адсорбированных атомов водорода может рассматриваться как равновесная. Скорости прямой и обратной реакций стадии образования $\text{MH}_{\text{адс}}$ можно представить следующим образом:

$$\vec{i}_2 = \vec{k}_2 (1-\theta) a_{\text{OH}^-} \exp\left(-\frac{\alpha_2 F \eta_k}{RT}\right) \cdot \exp[-\delta f(\theta)]; \quad (7)$$

$$\overleftarrow{i}_2 = \vec{k}_2 \theta a_{\text{OH}^-} \exp\left(\frac{(1-\alpha_2) F \eta_k}{RT}\right).$$

$$\cdot \exp[(1-\delta)f(\theta)], \quad (8)$$

где \vec{k}_2 и \overleftarrow{k}_2 — константы скорости соответственно прямой и обратной реакций (2).

Исходя из условия равновесия этой стадии, приравняли \vec{i}_2 и \overleftarrow{i}_2 и получили следующее выражение для $\exp[f(\theta)]$:

$$\exp[f(\theta)] = K_2 \frac{1-\theta}{\theta} a_{\text{ОН}^-}^{-2} \exp\left(-\frac{F\eta_{\text{к}}}{RT}\right), \quad (9)$$

где K_2 — константа равновесия реакции (2).

Активность ОН-ионов при электролизе 30 %-го раствора КОН изменяется пренебрежительно мало, поэтому она может быть включена как постоянная величина в константу равновесия. При средних значениях степени заполнения поверхности электрода адсорбированными атомами водорода множитель $(1-\theta)/\theta \approx 1$. С учетом этих условий выражение (9) упрощается до следующего вида:

$$\exp[f(\theta)] = K_2' \exp\left(-\frac{F\eta_{\text{к}}}{RT}\right), \quad (10)$$

где $K_2' = K_2 a_{\text{ОН}^-}^{-2}$.

Из уравнения (10) следует, что функцию $f(\theta)$ можно выразить через величину перенапряжения:

$$f(\theta) = \ln K_2' - \frac{F\eta_{\text{к}}}{RT}. \quad (11)$$

Подставив выражение для $f(\theta)$ в уравнение (6), получили кинетическое уравнение, описывающее скорость выделения водорода при лимитирующей стадии электрохимической десорбции атомов водорода:

$$i_{\text{к}} = \vec{i}_4 = \vec{k}'_4 \theta p_{\text{H}_2}^{-1} \exp\left[-\frac{(\alpha_4 + \delta)F\eta_{\text{к}}}{RT}\right], \quad (12)$$

где \vec{k}'_4 — константа, объединившая все постоянные величины.

Согласно этому уравнению, наклон тафелевых участков соответствующих поляризационных кривых определяется по формуле:

$$b = -2.303 \frac{RT}{(\alpha_4 + \delta)F}. \quad (13)$$

Для совпадения результатов расчета по этой формуле с экспериментальными значениями b необходимо, чтобы сумма $\alpha_4 + \delta$ составляла около 0.91 и 0.74 при выделении водорода на ванадии и на сплаве Со—V соответственно, что вполне возможно в изученной области потенциалов и

плотностей тока. Следовательно, можно утверждать, что механизм выделения водорода на исследованных электродах является стадийным, и скорость электродного процесса определяется скоростью электрохимической десорбции адсорбированных атомов водорода.

ВЫВОДЫ. Катодное выделение водорода на электролитическом сплаве Со—V, осажденном на сталь из неводного электролита, происходит при менее отрицательных потенциалах и со значительно меньшим перенапряжением, чем на ванадии или кобальте, что свидетельствует о высокой активности такого сплава в данном электродном процессе. Ток обмена при выделении водорода на полученном сплаве Со—V более чем на 5 порядков превышает ток обмена при выделении водорода на ванадии, а энергия активации этого процесса на сплаве почти в три раза меньше, чем на ванадии, что также подтверждает высокую активность сплава. Наклоны тафелевых участков поляризационных кривых выделения водорода на ванадии и на электролитическом сплаве Со—V свидетельствуют, что механизм выделения водорода на обоих электродах является стадийным, и скорость электродного процесса определяется скоростью электрохимической десорбции адсорбированных атомов водорода.

РЕЗЮМЕ. Досліджено закономірності катодного виділення водню на гладкому ванадієвому електроді і на електролітичному сплаві Со—V з 30 %-го розчину КОН у діапазоні температур 25—85 °С. Сплав Со—V осаджено на нержавіючу сталь з неводного електроліту. Одержані результати співставлено з даними про виділення водню на гладкому кобальті та на електролітичному кобальтовому покритті. Встановлено, що при найменш негативних потенціалах і з найменшою перенапругою водень виділяється на сплаві Со—V. Струм обміну виділення водню на сплаві Со—V більш ніж на 5 порядків перевищує струм обміну на ванадії. Реальна енергія активації виділення водню на сплаві Со—V майже в три рази менша, ніж на ванадії. На основі значень тафелевих кутових коефіцієнтів показано, що механізм відновлення водню на досліджених електродах є стадійним, і швидкість електродного процесу визначається швидкістю електрохімічної десорбції адсорбованих атомів водню.

SUMMARY. Results of comparative investigations of the regularities of cathodic hydrogen evolution on smooth vanadium electrode and on electrolytic alloy Со—V from 30 % КОН solution in the temperature ran-

ge 25—85 °C are presented. The alloy Co—V has been deposited on stainless steel from nonaqueous electrolyte. The findings have been compared with data on hydrogen evolution on smooth cobalt and on electrolytic cobalt coating. It has been ascertained that hydrogen evolves on the alloy Co—V at the least negative potentials and with the lowest overpotential. Hydrogen evolution exchange current on the alloy Co—V exceeds that on vanadium by more than 5 orders of magnitude. Real activation energy of hydrogen evolution on the alloy Co—V is almost three times smaller than on vanadium. Based on Tafel angular coefficients it has been shown that the mechanism of hydrogen reduction on the investigated electrodes is stepwise, and that electrode process rate is determined by the rate of electrochemical desorption of adsorbed hydrogen atoms.

ЛИТЕРАТУРА

1. Манилевич Ф.Д., Куцый А.В., Козин Л.Ф. // Физикохимия поверхности и защита материалов. -2010. -**46**, № 5. -С. 454—460.
2. Манилевич Ф.Д., Козин Л.Ф., Машкова Н.В., Куцый А.В. // Вопросы химии и хим. технологии. -2011. -№ 4(2). -С. 52—54.
3. Манилевич Ф.Д., Козин Л.Ф., Машкова Н.В., Куцый А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. -2014. -**50**, № 2. -С. 161—165.
4. Манилевич Ф.Д., Лисогор А.И., Козин Л.Ф. // Укр. хим. журн. -2014. -**80**, № 4. -С. 103—110.
5. Конончук Т.И., Бармашенко И.Б. // Там же. -1960. -**26**, № 1. -С. 25—30.
6. Присяжний В.Д., Ткаленко Д.А., Чмиленко Н.А., Ткаленко М.Д. // Доп. НАН України. -2000. -№ 9. -С. 145—147.
7. Гончаренко А.С. Электрохимия ванадия и его соединений. -М.: Металлургия, 1969.
8. Abouatallah R.M., Kirk D.W., Thorpe S.J., Graydon J.W. // Electrochim. Acta. -2001. -**47**, № 4. -Р. 613—621.
9. Буянова Н.Е., Цыганов Г.А. // Тр. 4-го совещания по электрохимии. -М.: Изд-во АН СССР, 1959. -С. 827—833.
10. Гончаренко А.С., Суворова О.А. // Журн. прикл. химии. -1960. -**35**, № 4. -С. 846—849.
11. Ширинов Э.Г., Гасанлы З.Г., Ганбаров Э.Г. // Там же. -2009. -**82**, № 7. -С. 1134—1137.
12. Новиков В.А., Олейник В.В., Кунаев А.М. // Тр. Ин-та металлургии и обогащения АН КазССР. -1967. -**22**. -С. 66—74.
13. Зосимович Д.П., Кублановский В.С. // Укр. хим. журн. -1970. -**36**, № 8. -С. 848—851.
14. Брауэр Г., Глемзер О., Грубе Г.-Л. и др. Руководство по неорганическому синтезу. -М.: Мир, 1985. -Т. 5. -С. 1531—1534.
15. Conway B.E., Angerstein-Kozłowska H., Sattar M.A. // J. Electrochem. Soc. -1983. -**130**, № 9. -Р. 1825—1836.
16. Soares D.M., Teschke O., Torriani I. // Ibid. -1992. -**139**, № 1. -Р. 98—105.
17. Томилов Б.И., Лошкарев И.А. // Докл. АН СССР. -1963. -**151**, № 4. -С. 894—897.
18. Гилеади Е., Конузэй Б. // Современные аспекты электрохимии / Под ред. Дж.Бокриса, Б.Конузэй. -М.: Мир, 1967. -С. 392—495.

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

Поступила 15.05.2014