

УДК 541.13

Л.Ф. Козин, А.И. Лисогор, В.И. Ковалевский

**ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ ЭЛЕКТРОДЕ ИЗ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ**

Установлены закономерности и определены кинетические параметры выделения водорода из 30 %-го раствора КОН на неактивированных и активированных матрицах катодов из нержавеющей стали Х18Н10Т в зависимости от температуры. Найдено, что на активированных электродах перенапряжение выделения водорода в зависимости от температуры снижается в 2—2.5 раза. Показано, что угловой коэффициент и коэффициент переноса заряда в зависимости от  $\eta_{H_2} - I g i_k$  на активированном электроде близки к теоретическим значениям. Предложен механизм разряда индуцированных протонов молекул воды поверхности электрода, включающий образование моногидридов компонентов сплава. Рассчитаны энергии активации выделения водорода. Обнаружено, что скорость выделения водорода как на неактивированном, так и на активированных электродах лимитируется кинетическими ограничениями. Получены величины предельного перенапряжения и предельного тока выделения водорода в безактивационной области.

**ВВЕДЕНИЕ.** При получении водорода электролизом основными требованиями к материалу катода являются низкое перенапряжение водорода и высокая коррозионная стойкость электрода в используемом щелочном (30 %-м) электролите при проведении технологического процесса. Обычно в качестве материала катода применяют никель и углеродистые стали [1]. Известно, что наиболее низкое перенапряжение водорода наблюдается на палладии и платинированной платине, которые недоступны для технического электролиза [1, 2]. Поэтому естественно стремление исследователей к поиску путей создания новых материалов с величиной перенапряжения водорода, приближающейся к таковой на палладии и платинированной платине. Предложен ряд способов снижения перенапряжения водорода при электролизе воды [1, 3—9]. Наиболее перспективным методом активирования электродной поверхности является алитирование и цинкование катодного материала с последующим выщелачиванием алюминия и цинка [7, 9, 10].

В настоящей работе исследована кинетика выделения водорода в зависимости от температуры раствора на неактивированных и активированных электродах из нержавеющей стали Х18Н10Т. Поверхность электродов активировали горячим цинкованием методом погружения в расплавленный цинк с последующим выщелачиванием цинка в щелочном растворе.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** В качестве матрицы катода использовали листовую нержавеющую сталь Х18Н10Т толщиной примерно 1 мм, из которой вырезали образцы размером 10×10 мм и токоподводом шириной 2 мм. Перед цинкованием образцы обезжировали последовательно в уайт-спирите, ацетоне и спирте, затем промывали дистиллированной водой и высушивали. Цинкование осуществляли в корундовом тигле под флюсом состава (% мол.): KCl — 60, NaCl — 15, ZnCl<sub>2</sub> — 25 в расплавленном цинке квалификации ч.д.а при оптимальной температуре 1023 К. Образцы вначале выдерживали в расплавленном хлоридном флюсе при заданной температуре над расплавленным цинком в течение 5 с, а затем погружали в расплавленный цинк на 15 с. Оцинкованные образцы отмывали от флюса и высушивали. Перед снятием поляризационных кривых (ПК) для развития каталитических свойств цинк удаляли с поверхности электрода выщелачиванием в 30 %-м растворе КОН в течение 1.5 ч при 50 °С. Затем температуру раствора медленно поднимали до 95 °С и выщелачивание продолжали еще 30 мин. Активированные образцы тщательно промывали в проточной водопроводной, а затем в дистиллированной воде и высушивали. Обратную сторону и токоподвод образцов покрывали эпоксидной смолой.

Катодные потенциодинамические ПК снимали в 30 %-м растворе КОН марки ч.д.а с использованием потенциостата ПИ-50-1 и программато-

ра ПР-8. Скорость наложения потенциала составляла  $2 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ . ПК регистрировали с помощью лабораторного компенсационного двухкоординатного прибора ЛКД-4.

Ячейку емкостью  $0.1 \text{ дм}^3$  с термостатирующей рубашкой и капилляром Лuggина изготавливали из пирексового стекла. Катодное и анодное пространства в ячейке отделяли пористой стеклянной перегородкой. Заданную температуру раствора в ячейке поддерживали с точностью  $0.5 \text{ }^\circ\text{C}$  при помощи термостата U-10. В качестве анода использовали платиновую пластину размером  $20\times 20 \text{ мм}$ , токоподвод к которой (платиновая проволока) впивали в стеклянную трубку. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1 М 3.1 и пересчитывали на нормальный водородный. Стационарный потенциал неоцинкованных, а следовательно, неактивированных и активированных электродов в 30 %-м растворе КОН принимали равным равновесному [12]. Перенапряжение выделения водорода определяли как разность потенциалов электрода при поляризации и при равновесном состоянии. С целью восстановления оксидов, образующихся в атмосферных условиях, при исследуемых температурах в растворах снимали последовательно две катодные ПК, а после снятия третьей (рис. 1, а) регистрировали и обратный ход катодной ПК.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.**

На рис. 1 приведены прямой и обратный ход катодных потенциодинамических ПК, снятых на неактивированных электродах из нержавеющей стали X18H10T. Из их сравнения видно, что гистерезис слабо наблюдается на кривых, снятых при температуре 298—358 К, причем кривые обратного хода располагаются практически плотно над кривыми прямого хода. Наблюдаемую зависимость можно объяснить образованием на поверхности нержавеющей стали в процессе ее проката тонких слоев хроматов ( $\text{NiCrO}_4$ ) и бихроматов никеля ( $\text{Ni}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$ ), титанатов никеля ( $\text{NiTiO}_3$ ,  $\text{NiTi}_2\text{O}_5$ ) и иль-

менита — титанистого железняка ( $\text{FeTiO}_3$ ), титаната никеля ( $\text{Ni}_2\text{TiO}_4$ ) и железа ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ ) [11], которые при снятии ПК могут лишь частично восстанавливаться до промежуточных оксидов на поверхности электродов, обладающих лишь частичной электронной проводимостью. При катодной поляризации электрода из нержавеющей стали наблюдается лишь частичное восстановление тонких слоев некоторых из приведенных выше оксидов, зависящее от времени, и поэтому при обратном ходе катодных кривых отчетливый гистерезис проявляется лишь при приближении к  $i=0$ , то есть при расходе определенного количества электричества на катодный процесс электровосстановления ионов водорода и приведенных выше соединений [12—24].

При активации электрода из нержавеющей стали X18H10T расплавленным цинком под слоем хлоридов при 1023 К с последующим удалением цинка с поверхности катода выщелачиванием гистерезис отмечается, как видно из рис. 1, б (вставка), на всех катодных кривых, снятых на акти-

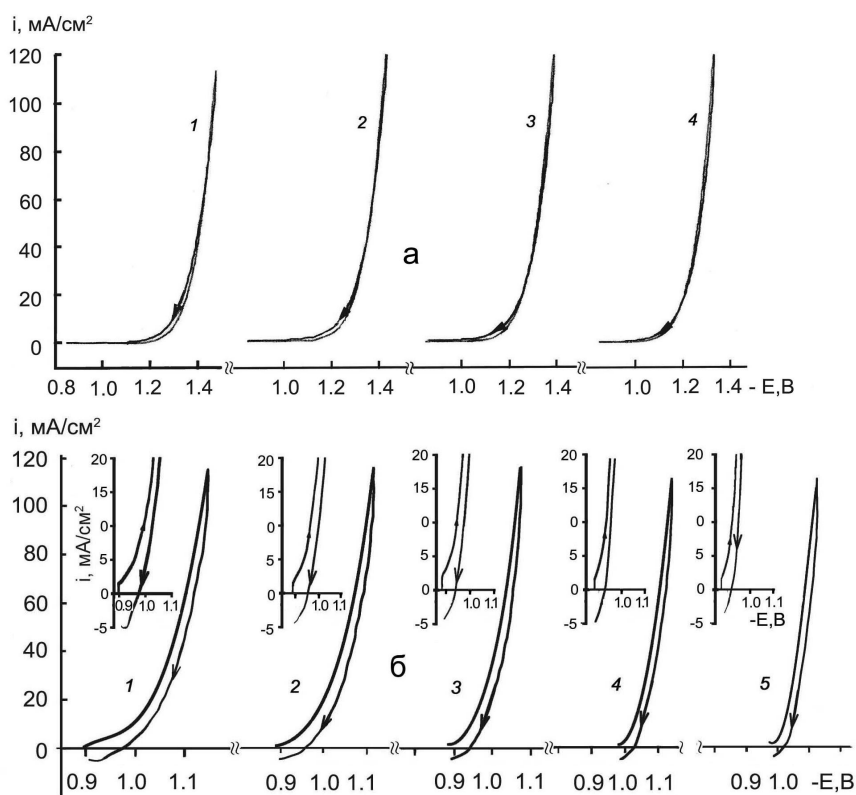
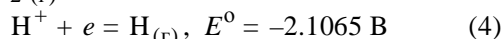
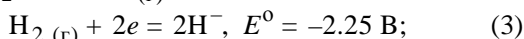
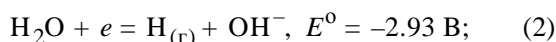


Рис. 1. Поляризационные кривые выделения водорода, снятые на неактивированном (а) и активированном (б) электродах из нержавеющей стали X18H10T в 30 %-м растворе КОН. Температура, К: 1 — 298; 2 — 313; 3 — 328; 4 — 343 (а, б) и 5 — 358 (б).

вированных электродах при температурах 298—358 К. В этом случае ПК обратного хода расположены под  $i, E$ -кривыми прямого хода. На ПК вблизи равновесного потенциала наблюдается анодный ток. Последнее обусловлено появлением, как показано в работах [12, 13], анодной составляющей, обладающей более отрицательным потенциалом по отношению к суммарной брутто-реакции выделения водорода в щелочном растворе:



в протекании которой участвуют частные электродные реакции [14]:



с образованием атомарного водорода по реакциям (2) и (4), гидрид иона  $\text{H}^-$  по реакции (3) и моногидридов металлов — компонентов сплава, которым сопутствует реакция молизации с образованием молекулы водорода  $\text{H}_2$  из двух атомарных водородов:



с выделением энергии, равной 432.07 кДж/моль [15]. Следовательно, исходя из величины  $Q$ , можно утверждать, что молекула  $\text{H}_2$  обладает прочной межатомной связью Н:Н.

На рис. 1, б (вставка) сопоставлены прямой и обратный ход ПК, снятых на активированной матрице катода из стали X18H10T. Для большей наглядности начальные участки ПК на вставках рис. 2, б показаны в увеличенном в 2.82 раза масштабе. В этом случае ход обратных ПК, снятых на активированных цинком матрицах, а затем выщелоченных 30 %-м раствором КОН при 323 К, сдвигается в более отрицательную сторону, что обусловлено адсорбционными процессами, а также обменными реакциями между компонентами матрицы катода в электрическом поле электрода, зависящими от потенциала нулевого заряда компонентов катода [16].

Содержание хрома в матрице катода составляло 18 % мас., никеля — 10, Тi — ~4, остальное, ~68 % мас. — железо и их потенциалы нулевого заряда ( $E_{\text{н.з}}$ ) соответственно равны: -0.45, -0.25, -0.70, -0.35 В относительно нормального водородного электрода (н.в.э.) [14].

Известно, что потенциал жидкого амальгамного электрода и расплавленного сплава определяется более электроотрицательным компонентом

амальгамы [15—17] и любого жидкого сплава [18—20]. Нам представляется, что потенциал нулевого заряда многокомпонентного твердого сплава, каковым является нержавеющая сталь X18H10T, можно рассчитать методом средневзвешенного потенциала. Рассчитанное значение средневзвешенного потенциала нулевого заряда катодной матрицы приведенного выше состава  $E_{\text{н.з}}^{\Sigma} = -0.4375 \text{ В}$ .

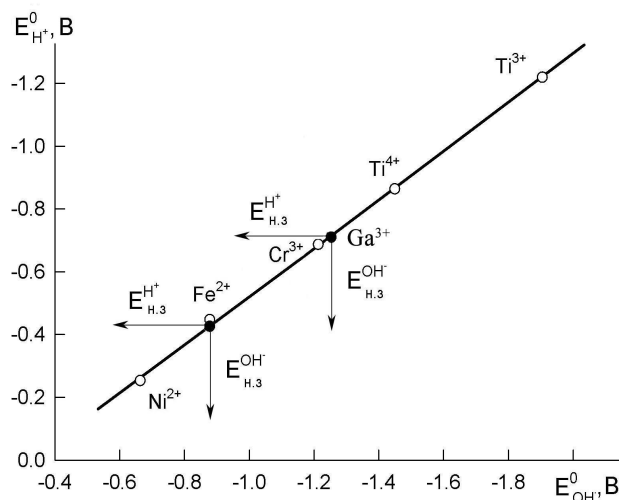


Рис. 2. Взаимосвязь стандартных электродных потенциалов в кислых и щелочных средах по данным Глестона [24] и Сухотина [14] и потенциалы нулевого заряда нержавеющей стали заряда: в кислых растворах  $E_{\text{н.з}}^{\text{H}} = -0.4375 \text{ В}$ , в щелочных —  $E_{\text{н.з}}^{\text{OH}} = -0.886 \text{ В}$ .

Для расчета  $E_{\text{н.з}}^{\Sigma}$  сплава нами были использованы потенциалы нулевого заряда для кислых растворов [14]. В реальных щелочных растворах потенциалы электродов сдвигаются в более электроотрицательную сторону. Поэтому в фундаментальных изданиях по теоретической электрохимии приводятся таблицы стандартных потенциалов для кислых и щелочных растворов [14, 15, 23, 24]. Различаются также и потенциалы нулевого заряда металлов и металлоидов в кислых и щелочных растворах.

Как видно из рис. 2, стандартные потенциалы компонентов исследуемой нержавеющей стали (НЖС) X18H10T (Ni, Fe, Cr, Ti) в кислых и щелочных растворах хорошо укладываются на прямую, что указывает на их взаимосвязь. Между ними существует четкая пропорциональная зависимость  $E_{\text{H}^+}^0 - E_{\text{OH}^-}^0$  с отношением  $\Psi = E_{\text{OH}^-}^0 / E_{\text{H}^+}^0 = 1.140$ . Такая же зависимость наблюдается для потенциалов нулевого заряда в кислых и щелочных растворах. Поэтому на прямую  $E_{\text{H}^+}^0 - E_{\text{OH}^-}^0$  также хорошо

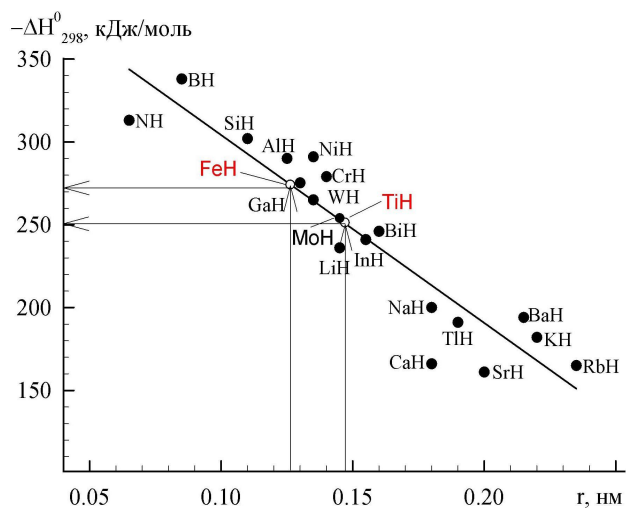
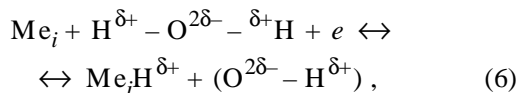


Рис. 3. Зависимость теплоты образования моногидридов некоторых металлов от величины атомного радиуса.

укладываются потенциалы нулевого заряда для галлия  $H_{н.3}^{Ga} = -0.69$  В в кислом растворе 0.01 М  $HClO_4$  [14] и  $-1.25$  В — в щелочном (30 % КОН) [18]. Используя расчетное средневзвешенное значение  $E_{н.3}^{\Sigma} = -0.4375$  В для НЖС в кислых растворах, определили его значение в щелочных растворах —  $E_{н.3} = -0.886$  В.

Полученные данные показывают, что в щелочных растворах в области потенциалов  $E_i = -0.886$  —  $-1.45$  В поверхность катода из НЖС заряжена отрицательно, и разряду ионов водорода  $H^+$  на нем предшествуют адсорбционные процессы молекул воды ( $H_2O$ ), в которых распределение электронной плотности анизотропно [16—19, 25]. На двух атомах водорода в молекуле воды сосредоточены два положительных заряда примерно по  $+0.3 e$  ( $e$  — заряд электрона) и отрицательные заряды по  $-0.3 e$  на двух неподеленных парах электронов на кислороде [16]:



где  $\delta^+ = 0.3 e$ , а концентрацию образующихся гидридов металлов  $Me_iH$  согласно [26] можно представить уравнением:

$$[Me_iH] = k_1 i_k = k_2 a_{H_2O} \exp\left(-\frac{\alpha E_i F}{RT}\right). \quad (7)$$

После кратких преобразований получим:

$$i_k = k_i a_{H_2O} [Me_iH]^{-1} \exp\left(-\frac{\alpha E_i F}{RT}\right), \quad (8)$$

где  $k_i$  — константа скорости,  $k_i = k_2/k_1$ ;  $a$  — активность молекул воды в двойном электрическом слое [16—20], остальные — общеизвестные величины.

На рис. 3 приведена зависимость стандартных энтальпий реакций диссоциации моногидридов некоторых переходных металлов VIII, VI подгрупп (NiH, CrH, MoH, WH и др.) и металлов IIIb подгруппы и др. Используя метод сравнительного расчета физико-химических свойств М.Х. Карапетьянца [21], из зависимости  $\Delta H_{298}^0 - r_w$  определили значения  $\Delta H_{298}^0$  моногидридов TiH и FeH, компоненты которых (Ti, Fe) входят в состав нержавеющей стали. Для моногидридов TiH, FeH, NiH и CrH значения  $\Delta H_{298}^0$  соответственно равны:  $-250$ ,  $-272$ ,  $-290$  и  $-276$  кДж/моль (рис. 3).

Из данных рис. 1 видно, что наблюдаемые стационарные потенциалы при  $i_k = 0$  близки к равновесным потенциалам реакции выделения водорода из воды ( $E_{равн} = E_{ст}$ ). Поэтому  $E_{ст}$  были использованы для расчета перенапряжения выделения водорода по уравнению [12]:

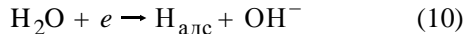
$$\eta_{H_2} = E_{ст} - E_i. \quad (9)$$

Для определения кинетических параметров реакции выделения водорода на неактивированных (рис. 4) и активированных (рис. 5) катодах из нержавеющей стали X18H10T зависимость перенапряжения  $\eta_{H_2}$  от плотности тока строили в полулогарифмических координатах  $\eta_{H_2} - \lg i_k$ .

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что перенапряжение выделения водорода  $a_k^a = \eta_{H_2}^a$  на активированном катоде при температурах 313—358 К в 2.05—2.49 раза ниже, чем на неактивированном. Угловые коэффициенты  $b_k^H$  для процесса выделения водорода на неактивированном катоде при повышении температуры от 313 до 358 К возрастают на 55.8 %, а на активированном катоде — уменьшаются на 1.613 %. Такое различие в величинах угловых коэффициентов обусловлено редокс-реакциями, протекающими при катодном восстановлении хроматов, титанатов, ферратов и др. Полученные ПК позволили рассчитать кинетические параметры реакции катодного выделения водорода на неактивированном и активированном катодах в 30 %-м растворе КОН при температуре 298—358 К. Из анализа хода кривых перенапряжения выделения водорода в интервале температур 298—358 К и кинетических параметров, приведенных в табл. 1, следует, что реакция электровосстановления водорода из воды проте-

кает по двухстадийному механизму.

Первая стадия отвечает уравнению



и описывается уравнением Фольмера–Батлера [22]:

$$\eta_k = \frac{2.303RT}{\alpha z F} \lg i_0 + \frac{2.303RT}{\alpha z F} \lg i_k, \quad (11)$$

при  $z$ , равном числу электронов, принимающих участие в реакции, в данном случае  $z=1$ .

Вторая стадия — реакция Гейровского:

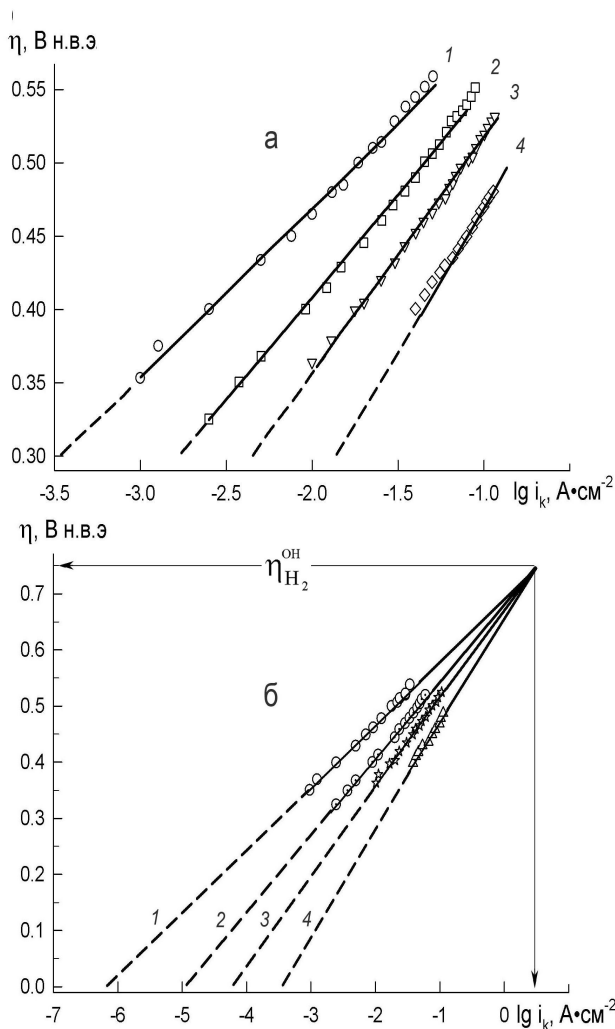
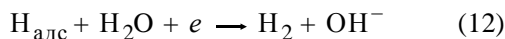


Рис. 4. Зависимость перенапряжения катодной реакции выделения водорода от  $\lg i_k$  (а) и определение предельных перенапряжения  $\eta_{\text{H}_2}^{\text{OH}}$  и плотности тока  $i_k^{\text{OH}}$  в области потенциалов 0.35—0.55 В (б) на неактивированном электроде из нержавеющей стали X18H10T при  $T$ , К: 1 — 298; 2 — 313; 3 — 328; 4 — 343.

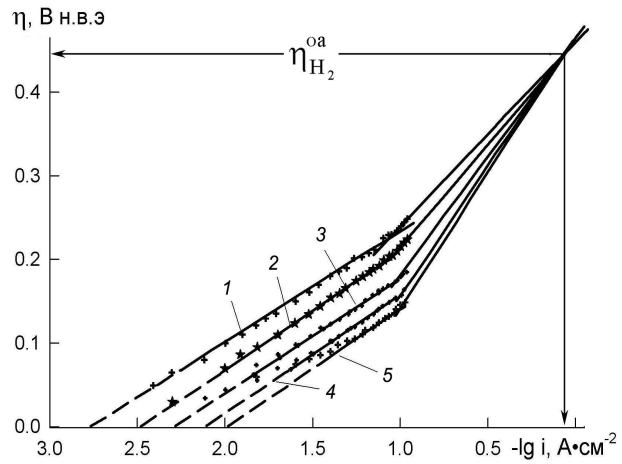


Рис. 5. Зависимость перенапряжения выделения водорода на активированном электроде из нержавеющей стали X18H10T от температуры, К: 1 — 298; 2 — 313; 3 — 328; 4 — 343; 5 — 358 и определение предельных перенапряжения  $\eta_{\text{H}_2}^{\text{oa}}$  и плотности тока  $i_k^{\text{oa}}$ .

отвечает уравнению Гейровского [12, 13, 27]:

$$\eta_{\text{H}_2} = \frac{2.303 RT}{\alpha_{\Gamma} F} \lg i_0 + \frac{2.303 RT}{\alpha_{\Gamma} F} \lg i_k = a_k + b_k \lg i_k, \quad (13)$$

где  $a_k$  — постоянная, зависящая от температуры и природы металла катода, равная перенапряжению выделения водорода  $\eta_{\text{H}_2}$  при плотности тока  $i_k = 1 \text{ A/cm}^2$ ;  $b_k$  — угловой коэффициент зависимости  $\eta_{\text{H}_2} - \lg i_k$ ;  $\alpha_{\Gamma}$  — коэффициент переноса электронов в уравнении Гейровского [27].

При расчете  $b_k$  в уравнении (13), для случая  $z=1$ ,  $\alpha_{\Gamma}=0.5$  и температур 298, 313, 328, 343, 358 К получим следующие значения теоретических угловых коэффициентов: 0.1182, 0.124, 0.13018, 0.13612, 0.14208 соответственно. Величины перенапряжения выделения водорода при температурах 298—358 К на неактивированных ( $a_k^{\text{H}} = \eta_k^{\text{H}}$ ) (рис. 4) и активированных ( $a_k^{\text{a}} = \eta_k^{\text{a}}$ ) катодах из стали X18H10T (рис. 5) приведены в табл. 1. На неактивированном катоде наблюдается отчетливая зависимость  $\eta_{\text{H}_2} - \lg i$  от температуры: так, при  $\eta_{\text{H}_2}^{\text{OH}} = 0.75 \text{ В}$   $i_k^{\text{OH}} = 3.16 \text{ A/cm}^2$ , а для активированного катода при  $\eta_{\text{H}_2}^{\text{oa}} = 0.442 \text{ В}$   $i_k^{\text{oa}} = 0.89 \text{ A/cm}^2$ .

Данные табл. 1 показывают, что перенапряжение выделения водорода на неактивированном катоде  $a_k^{\text{H}} = \eta_k^{\text{H}}$  при  $i_k = 1 \text{ A/cm}^2$  и температурах 313 и 358 К составляет 0.686 и 0.660 В, а на активированном  $a_k^{\text{a}} = \eta_k^{\text{a}}$  равно 0.335 и 0.265 В соответственно. Следовательно, активация поверхности катода жидким металлическим цинком с после-

Т а б л и ц а 1

Кинетические параметры реакции электрохимического выделения водорода на неактивированном и активированном катодах из нержавеющей стали в 30 %-м растворе КОН в зависимости от температуры

Параметры	Температура, К					Расчетные значения параметров
	298	313	328	343	358	
$a_k^H$ , В	0.696	0.686	0.679	0.664	0.660	$E_i^H = 116.54$
$b_k^H$ , В	0.116	0.140	0.162	0.194	0.213	$\eta_{H_2}^{OH} = 0.750$ ; $i_k^{OH} = 3.16$
$\alpha$	0.509	0.443	0.401	0.351	0.300	$E_{\eta_{H_2}}^{OH} = \eta_{H_2}^{OH} \cdot \alpha z F = 36.182$
$i_0^H$ , А/см <sup>2</sup>	$6.92 \cdot 10^{-7}$	$1.15 \cdot 10^{-5}$	$6.17 \cdot 10^{-5}$	$3.80 \cdot 10^{-4}$	$2.40 \cdot 10^{-3}$	
$a_k^a$ , В	0.364	0.335	0.298	0.276	0.265	$E_i^a = 49.78$
$b_k^a$ , В	0.124	0.124	0.122	0.124	0.122	$\eta_{H_2}^{oa} = 0.442$ , $i_k^{oa} = 0.89$
$\alpha$	0.476	0.500	0.533	0.548	0.582	$E_{\eta_{H_2}}^{oa} = \eta_{H_2}^{oa} \cdot \alpha z F = 20.299$
$i_0^a$ , А/см <sup>2</sup>	$1.66 \cdot 10^{-3}$	$2.63 \cdot 10^{-3}$	$4.27 \cdot 10^{-3}$	$6.31 \cdot 10^{-3}$	$8.32 \cdot 10^{-3}$	
$a_k^H / a_k^a$	1.91	2.05	2.28	2.41	2.49	
$i_0^a / i_0^H$	$2.40 \cdot 10^3$	$2.29 \cdot 10^2$	$0.69 \cdot 10^2$	16.61	0.228	

дующим его удалением снижает перенапряжение выделения водорода при 313 и 358 К в 2.05 и 2.49 раза соответственно. При этом токи обмена для активированных катодов при температурах 298—328 К возрастают в  $2.40 \cdot 10^3$ — $0.69 \cdot 10^2$  раза (табл. 1).

Интересно, что если продлить поляризационные кривые  $\eta_{H_2}$ — $lgi$  до их взаимного пересечения (рис. 4 и 5), то получим точку пересечения кривых, которая отвечает предельному перенапряжению  $\eta_{H_2}^o$ , описываемому уравнением А.В. Гордыского [28]:

$$\eta_{H_2}^o = E_{\eta_{H_2}}^o / \alpha z F . \quad (14)$$

Экстраполяцией  $lgi_k$ -кривых до точки пересечения  $\eta_{H_2}^{OH}$ — $lgi_k$  для неактивированных (рис. 4) и активированных катодов (рис. 5) были получены  $\eta_{H_2}^{OH} = 0.75$  В и  $\eta_{H_2}^{oa} = 0.442$  В соответственно (табл. 1).

Для расчета и сопоставления энергий активации электродных реакций, рассчитанных из предельного перенапряжения, уравнение (14) преобразуют к виду [28]:

$$E_{\eta_{H_2}}^o = \eta_{H_2}^o \cdot \alpha z F , \quad (15)$$

где  $\eta_{H_2}^o$  — предельное перенапряжение выделения водорода;  $\alpha$  — коэффициент переноса заряда;  $z$  — число электронов, принимающих участие в электродной реакции, равное 1;  $F$  — число Фарадея (96484).

Значение энергии активации  $E_{\eta_{H_2}}^{OH}$  для элект-

родной реакции выделения водорода на неактивированных катодах из нержавеющей стали, протекающей по двухстадийному механизму (уравнения (10) и (12) при 298 К), рассчитано по уравнению:

$$E_{\eta_{H_2}}^{OH} = \eta_{H_2}^{OH} \cdot \alpha z_1 F , \quad (16)$$

где  $\eta_{H_2}^{OH} = 0.75$  В;  $\alpha = 0.509$ ;  $z = 1$ . Тогда  $E_{\eta_{H_2}}^{OH} = 0.75 \cdot 0.509 \cdot 196484 = 36832.8$  Дж/моль (36.833 кДж/моль).

Значение энергии активации, полученное на катоде из неактивированной нержавеющей стали, свидетельствует о том, что скорость реакции выделения водорода из воды в щелочном растворе лимитируется кинетическими ограничениями [12, 13, 27, 28].

Для электродной реакции выделения водорода на активированном катоде из той же марки стали предельное перенапряжение  $\eta_{H_2}^{oa} = 0.442$  В и коэффициент переноса электронов  $\alpha = 0.476$  (табл. 1), то есть практически почти в 2 раза меньше. Поэтому рассчитанная по уравнению (17) энергия активации реакции (1), протекающей по двухстадийному механизму на активированном катоде из той же стали, составляет:

$$E_{\eta_{H_2}}^{oa} = \eta_{H_2}^{oa} \cdot \alpha z_1 F , \quad (17)$$

где  $\eta_{H_2}^{oa} = 0.442$ ;  $\alpha = 0.476$ ;  $z = 1$ ;  $T = 298$  К.

Подставив числовые значения в уравнение

(17), получим:  $E_{\eta_{H_2}}^{oa} = 0.442 \cdot 0.476 \cdot 1.96484 = 20299.46$  Дж/моль ( $20.299$  кДж/моль). В этом случае скорость выделения водорода из воды на активированном катоде с получением наноструктурированной матрицы в щелочном растворе лимитируется диффузионными ограничениями.

Чем же обусловлены различающиеся величины энергии активации, полученные на неактивированной матрице катода и активированной? Почему энергия активации выделения водорода на активированной матрице катода примерно в 2 раза меньше? Чтобы ответить на эти вопросы, необходимо определить количественный состав поверхностных слоев, образующихся на поверхнос-

ти активированных катодов из нержавеющей стали X18H10T, методом электронной ОЖЕ-спектроскопии. Спектры на поверхности катодов снимали на спектрометре Jamp-10S фирмы JEOL с участка поверхности образцов размером  $10 \text{ мкм}^2$ . На рис. 6 приведены электронные спектрограммы, которые свидетельствуют, что в состав катодных матриц входит также и кислород. Очевидно, при высокотемпературной прокатке листов нержавеющей стали кислород проникает на значительные глубины с образованием оксидных соединений хроматов, титанатов, ферратов (Ni(II), Cr(VI), Ti(IV), Fe(III) и др.). Поэтому каталитические свойства на неактивированных катодных матрицах не проявляются (табл. 2), а в случае

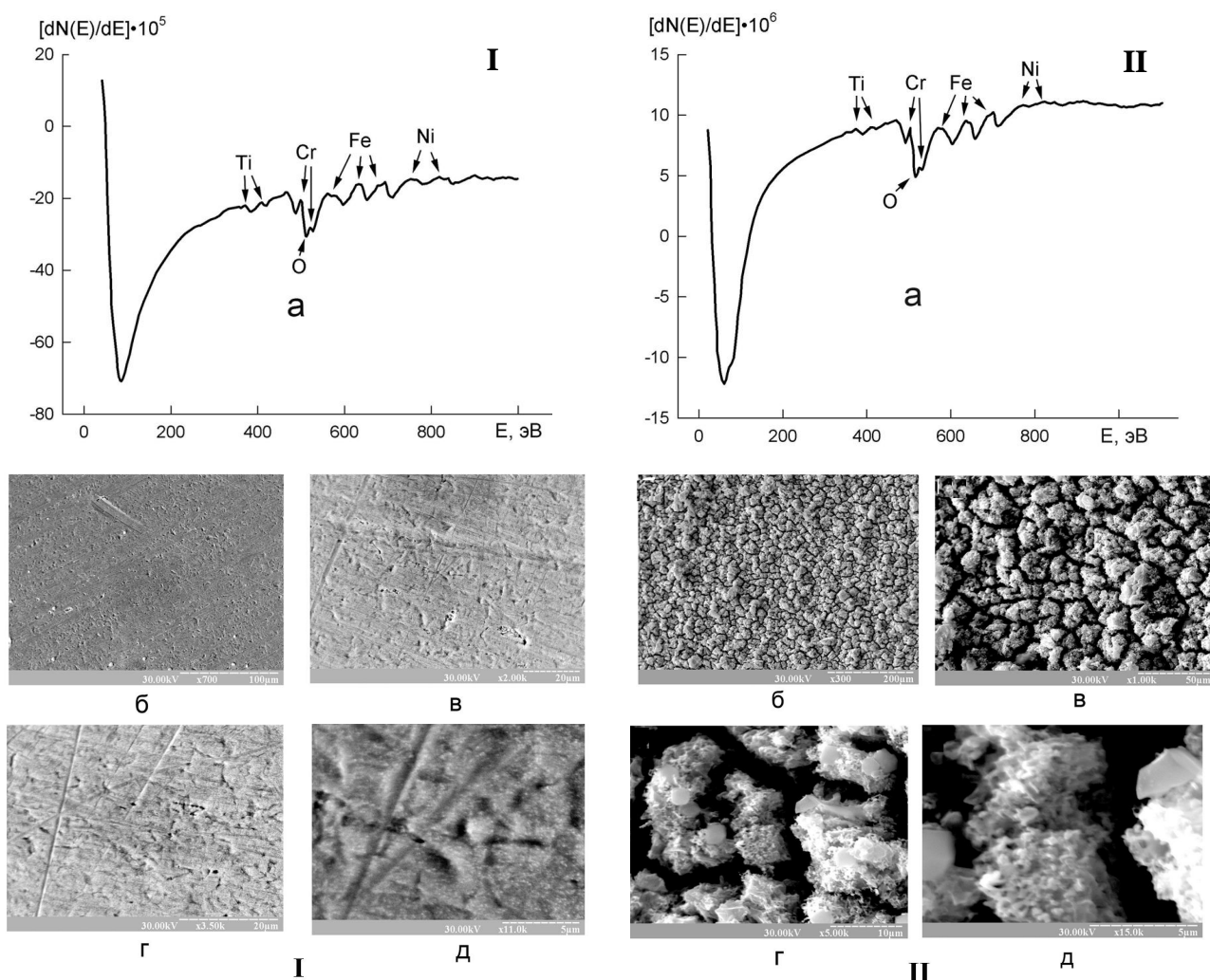


Рис. 6. Электронная ОЖЕ-спектрограмма (а) поверхностного слоя катодов из нержавеющей стали X18H10 и их микрофотографии (б–д): б — поляризационные кривые не снимались; в–д — снимались в 30 %-м КОН на катодах из неактивированной (I) и активированной (II) нержавеющей стали.

Т а б л и ц а 2

Параметры ЭОС при количественном анализе поверхностных пленок на неактивированных матрицах катодов из стали X18H10T8, полученных при различном времени травления аргонем высокой чистоты

Элемент	I	II	K	A	C <sub>i</sub>	C <sub>пл</sub>
Опыт 1, τ = 0 мин, исходная поверхность						
Ti	407.0	412.0	0.230	20740	1.39	NiTiO <sub>3</sub> – 1.71; Ni <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> – 2.51
O	508.0	521.0	0.350	1271291	56.26	FeTiO <sub>3</sub> – 1.67; Fe <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> – 2.46
Cr	526.0	531.0	0.290	73256	3.93	NiCrO <sub>4</sub> – 7.24; NiCr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> – 11.26
Fe	698.0	709.0	0.150	215946	22.31	FeO – 48.35
Ni	844.0	858.0	0.220	229201	16.12	NiO – 7.71; Ni – 17.09
Опыт 2, τ = 10 мин, h = 150 Å						
Ti	383.0	390.0	0.230	18039	2.92	NiTiO <sub>3</sub> – 3.38; Ni <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> – 5.01
O	508.0	520.0	0.350	511629	55.48	FeTiO <sub>3</sub> – 3.32; Fe <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> – 4.88
Cr	524.0	532.0	0.290	54731	7.18	NiCrO <sub>4</sub> – 12.50; NiCr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> – 19.65
Fe	700.0	711.0	0.150	103687	26.24	FeO – 40.79
Ni	840.0	856.0	0.220	47025	8.10	Ni – 1.99
Опыт 3, τ = 10 мин, h = 150 Å						
Ti	419.0	423.0	0.230	18655	0.58	NiTiO <sub>3</sub> – 2.77; Ni <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> – 4.11
O	508.0	521.0	0.350	2891202	59.70	FeTiO <sub>3</sub> – 2.72; Fe <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> – 4.01
Cr	525.0	531.0	0.290	175790	4.37	NiCrO <sub>4</sub> – 10.26; NiCr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> – 16.13
Fe	697.0	711.0	0.150	566147	27.29	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 52.65
Ni	844.0	863.0	0.220	245357	8.07	NiO – 2.44; Ni – 4.91
Опыт 4, τ = 20 мин, h = 300 Å						
Ti	415.0	424.0	0.230	60055	2.94	NiTiO <sub>3</sub> – 3.34; Ni <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> – 4.95
O	508.0	522.0	0.350	1691641	54.34	FeTiO <sub>3</sub> – 3.28; Fe <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> – 4.83
Cr	526.0	531.0	0.290	76334	2.96	NiCrO <sub>4</sub> – 5.07; NiCr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> – 7.97
Fe	696.0	718.0	0.150	442600	33.17	FeO – 65.34
Ni	844.0	856.0	0.220	129048	6.60	NiO – 4.89; Ni – 0.33

П р и м е ч а н и я. Здесь и в табл. 3 I и II — максимальные и минимальные энергетические параметры соответственно, эВ; K — коэффициент чувствительности при послойном ЭОС-анализе; A — амплитуда спектра; C<sub>i</sub> — реальное содержание компонентов в фазовой пленке, % ат.; C<sub>пл</sub> — состав пленки катодной матрицы, % мас.; τ — время ионного травления, мин; h — толщина стравленного слоя, Å.

активированных цинком по описанной выше методике — проявляются (табл. 3).

Из рис. 6, I, б–д видно, что поверхность неактивированных матриц катодов остается практически гладкой при увеличении в 300, 1000, 5000 и даже 15000 крат. Структура активированной матрицы катода сильно отличается от структуры неактивированной матрицы (рис. 6, II, б–д).

Структура катодов из неактивированной НЖС (рис. 6, I, б–д) близка к прокатно-ровной поверхности, покрытой слоем хроматов никеля, титанатов никеля, титанистого железняка и др., которые имеют высокое перенапряжение выделения водорода. Катоды из активированной НЖС (рис. 6,

II, б–д) имеют микроструктурированную, сильно развитую поверхность, состоящую из моногидридов NiH, CrH, TiH, FeH и дигидридов NiH<sub>2</sub>, CrH<sub>2</sub>, TiH<sub>2</sub> и FeH<sub>2</sub>, образование которых сопровождается деполяризационными эффектами под действием напряженности двойного электрического слоя, достигающего 10<sup>6</sup> В [18]. Эти моногидриды и дигидриды участвуют также в реакциях рекомбинации и диспропорционирования, которые обуславливают низкое предельное перенапряжение ( $\eta_{H_2}^{oa} = 0.442$  В) и высокие значения токов обмена. В результате активации поверхность матриц катодов приобретает большую активность, поскольку реальная (истинная) поверхность многократно уве-



Т а б л и ц а 3

Параметры ЭОС при количественном анализе модифицированных поверхностных пленок на катодных матрицах из стали X18H10T, полученных при различном времени травления аргоном высокой чистоты

Элемент	I	II	K	A	$C_i$	$C_{пл}$
Опыт 1, $\tau = 0$ с, исходная поверхность						
Ti	407.0	417.0	0.230	90757	5.43	NiTiO <sub>3</sub> – 4.95; Ni <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> – 7.35
O	497.0	510.0	0.350	1015192	39.92	FeTiO <sub>3</sub> – 4.86; Fe <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> – 7.16
Cr	518.0	524.0	0.290	112857	5.35	NiCr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> – 11.55
Fe	691.0	708.0	0.150	422880	38.79	FeO – 2.21; Fe – 44.02
Ni	837.0	846.0	0.220	168016	10.51	Ni – 10.55
Опыт 2, $\tau = 10$ с, $h = 5 \text{ \AA}$						
Ti	405.0	417.0	0.230	118109	3.86	NiTiO <sub>3</sub> – 3.91; Ni <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> – 5.80
O	497.0	511.0	0.350	2083087	44.70	FeTiO <sub>3</sub> – 3.84; Fe <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> – 5.65
Cr	518.0	520.0	0.290	–35922	0.96	NiCrO <sub>4</sub> – 1.46; NiCr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> – 1.87
Fe	689.0	710.0	0.150	678900	34.75	ZnO – 6.29; FeO – 46.52
Ni	832.0	846.0	0.220	370268	12.78	Fe – 10.44; Ni – 14.22
Zn	990.0	996.0	0.170	64724	2.95	
Опыт 3, $\tau = 30$ с, $h = 15 \text{ \AA}$						
Ti	409.0	424.0	0.230	85619	3.80	NiTiO <sub>3</sub> – 3.89; Ni <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> – 5.78
O	501.0	514.0	0.350	1559730	45.54	FeTiO <sub>3</sub> – 3.82; Fe <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> – 5.63
Cr	522.0	528.0	0.290	104467	3.69	NiCrO <sub>4</sub> – 5.70; NiCr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> – 8.96
Fe	697.0	707.0	0.150	452825	30.84	FeO – 35.64; Fe – 13.74
Ni	840.0	851.0	0.220	347246	16.13	Ni – 16.84
Опыт 4, $\tau = 60$ с, $h = 30 \text{ \AA}$						
Ti	410.0	420.0	0.230	225940	6.13	NiTiO <sub>3</sub> – 6.08; Ni <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> – 9.01
O	502.0	515.0	0.350	2331776	41.57	FeTiO <sub>3</sub> – 5.96; Fe <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> – 8.78
Cr	523.0	529.0	0.290	278233	5.98	NiCrO <sub>4</sub> – 8.11; NiCr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> – 14.04
Fe	698.0	709.0	0.150	764026	31.80	Fe – 39.03
Ni	842.0	855.0	0.220	511615	14.52	Ni – 8.99
Опыт 5, $\tau = 480$ с, $h = 240 \text{ \AA}$						
Ti	409.0	422.0	0.230	151314	4.96	NiTiO <sub>3</sub> – 4.58; Ni <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> – 6.79
O	502.0	514.0	0.350	187322	39.81	FeTiO <sub>3</sub> – 4.49; Fe <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> – 6.62
Cr	523.0	529.0	0.290	223197	5.81	NiCrO <sub>4</sub> – 8.09; NiCr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> – 12.73
Fe	697.0	708.0	0.150	687216	34.55	FeO – 2.91; Fe – 44.60
Ni	841.0	855.0	0.220	433925	14.87	Ni – 10.19

П р и м е ч а н и е.  $\tau$  — время ионного травления, с.

личивается и проявляет каталитическую активность [12, 13, 28, 29].

Как видно из табл. 3, образовавшаяся после активации развитая поверхность содержит те же исходные компоненты, которые характерны для НЖС. Различие наблюдается только для хрома, содержание которого в исходной нержавеющей стали составляет 18 %, а в сплаве после активации — только 4.94 %, что обусловлено высокой растворимостью хрома в цинке и, как следствие,

низкой эвтектической температурой, равной 415 °С [30]. Растворимость хрома в цинке при 464 °С — 1.0 % мас. [30], а при 500 °С — 1.5 % ат. [31]. Для никеля, титана и железа отклонение обнаруженных количеств компонентов наблюдается в допустимых пределах (табл. 2). Следует отметить, что в табл. 3 приведены результаты ОЖЕ-спектрального анализа поверхности катодных сплавов после многократного снятия поляризационных кривых выделения водорода из 30 %-го раствора

КОН при температурах 298—358 К. Образовавшаяся после активации развитая поверхность содержит меньше кислорода примерно на 15—20 %, следовательно, количество хроматов NiCrO<sub>4</sub>, NiCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, титанатов NiTiO<sub>3</sub>, FeTiO<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, ферратов Fe[Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>], Ni[Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>], Fe[Ni<sub>2</sub>O<sub>4</sub>], Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при активации цинком уменьшается в результате восстановления до низших соединений или до элементного состояния. Как следствие, токи обмена на активированных матрицах катодов возрастают в зависимости от температуры на 2—3 порядка (табл. 1 и рис. 7).

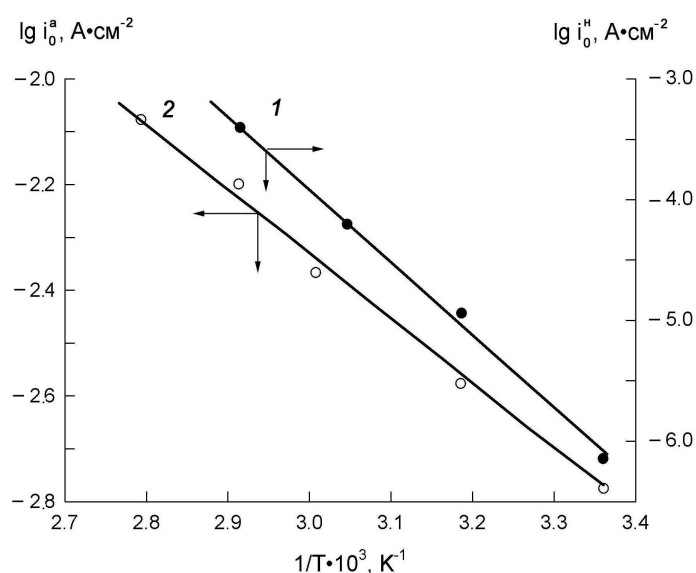
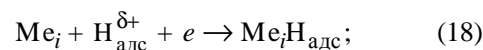


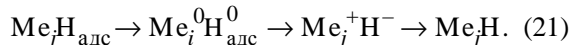
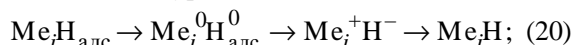
Рис. 7. Определение энергии активации выделения водорода на неактивированном (1) и активированном (2) электродах из нержавеющей стали X18N10T по температурной зависимости токов обмена.  $E_i^H = 116.54$ ;  $E_i^a = 49.78$  кДж/моль.

Данные рис. 7 были использованы для расчета энергии активации. Полученные значения  $E_a$  показывают, что реакция восстановления водорода из воды в щелочном 30 %-м растворе КОН на неактивированных матрицах катода сопровождается энергией активации, равной 116.54 кДж/моль, на активированной матрице эта величина составляет 49.78 кДж/моль. Высокие значения энергий активаций химических реакций, характерных для кинетического контроля, в данном случае обусловлены образованием на границе раздела фаз матрица катода—электролит барьерного слоя, состоящего из хроматов и бихроматов, титанатов Ni(II), Fe(II), Cr(VI) и др., обладающих низкой электропроводностью и близкой к нулевой ионной про-

водимостью. Поэтому устранение барьерного слоя путем восстановления жидким цинком (при температуре 750 °С в расплаве хлоридов) хроматов, бихроматов, титанатов до металлического состояния привело к активации поверхности нержавеющей стали и приданию ей каталитических свойств. После активации цинком поверхность матриц катодов из НЖС приобрела в щелочных растворах отрицательный потенциал, и на атомах Cr, Ni, Ti и Fe стали адсорбироваться индуцированные положительно заряженные диполи  $H^{\delta+}-O^{2\delta-}-H^{\delta+}$  молекул воды, ориентирующиеся положительно индуцированными атомами водорода к приведенным выше отрицательно заряженным поверхностным атомам компонентов сплава-катода. Механизм индуцированной адсорбции диполя  $H^{\delta+}-O^{2\delta-}-H^{\delta+}$ , детально рассмотренный в работе [12], можно представить следующей совокупностью уравнений:



Образовавшиеся в процессе электровосстановления частицы с адсорбированным атомарным водородом  $Me_i H_{адс}$  и  $Me_j H_{адс}$  стимулируют, вследствие высокой энергии сродства водорода к электрону, обменные реакции с атомами водорода по уравнениям типа  $Me_i + H = Me_i^+ + H^- = Me_i H$ , превращаясь за наносекунды или тысячные миллидоли секунды в гидриды  $Me_i H$  или моногидриды в соответствии с уравнениями:



Из-за высокого сродства электрона к атомному водороду в молекулах  $Me_i H$  и  $Me_j H$  образуются гидрид-ионы  $H^-$  и моногидриды с высокими, как было показано выше, значениями теплот образования гидридов (рис. 3) и энергий связи [20]. Причем в данном случае при образовании молекул гидридов участвуют по два электрона: по электрохимической реакции (один  $e$ ) и по обменным реакциям — второй электрон ( $\Sigma e = 2$ ) в соответствии с уравнениями (18)—(21). Поэтому энергия активации реакции выделения водорода на активированных катодах при  $z = 2$  отвечает уравнению:

$$E_{\alpha n H_2}^a = 0.442 \cdot 0.476 \cdot 2 \cdot 96484 = 40599.0 \text{ Дж/моль} = 40.60 \text{ кДж/моль.} \quad (22)$$

Следовательно, на активированной поверхности катода из нержавеющей стали Х18Н10Т скорость выделения водорода по реакциям (20), (21) лимитируется кинетическими ограничениями.

Межэлектронное взаимодействие в двойном электрическом слое приводит к ротации молекул воды поворотом двух частично положительно заряженных против ( $H^{\delta+}$ ) к отрицательно заряженной поверхности электрода и, как следствие, к адсорбции двух частиц  $H^{\delta+}$  из каждой молекулы воды [18]. Последнее и обуславливает кинетические ограничения скорости катодного выделения водорода на активированном электроде из Х18Н10Т.

На неактивированной матрице катода из-за высокой концентрации кислорода в хроматах и бихроматах никеля, железа, а также титанатах никеля и других активность кислорода высокая и поэтому гидриды с кислородсодержащими компонентами сплава не образуются, что приводит к низким скоростям обменных процессов. Как следствие, токи обмена (табл. 1) на неактивированной матрице катода имеют малые значения, энергии активации — большие.

Таким образом, нами разработан метод активации поверхности матриц катодов из нержавеющей стали Х18Н10Т, заключающийся в нанесении пленки цинка методом погружения в ванну жидкого цинка с выдержкой в течение 15 с при 1023 К, с последующим удалением цинка и получением развитой поверхности, обладающей каталитическими свойствами и, как следствие, малым перенапряжением выделения водорода, что позволяет изготавливать высоко эффективные катоды для электролитического получения водорода.

РЕЗЮМЕ. Встановлено закономірності виділення водню з 30 %-го розчину КОН на неактивованих і активованих матрицях катодів з нержавіючої сталі Х18Н10Т у залежності від температури. Знайдено, що на активованих електродах перенапруга виділення водню в залежності від температури зменшується в 2—2.5 рази. Визначено кінетичні параметри виділення водню на неактивованих і активованих електродах. Показано, що кутовий коефіцієнт і коефіцієнт переносу заряду в залежності  $\eta_{H_2} - \lg i_k$  на активованому електроді близькі до теоретичних значень. Запропоновано механізм розряду індикованих протонів молекул води на поверхні електрода, який включає також створення моногідрідів компонентів сплаву. Розраховано енергії активації виділення водню. Виявлено, що швидкість виділення водню як на неактивованих, так і на активованих електродах лімітується кінетичними обмеженнями. Отри-

мано величини граничної перенапруги і граничного струму виділення водню в безактиваційній області.

SUMMARY. The laws governing hydrogen evolution from a 30% KOH solution at unactivated and activated matrices of Kh18N10T stainless steel cathodes depending on temperature have been established. It has been found that hydrogen evolution overpotential at activated electrodes decreases by a factor of 2—2.5 depending on temperature. The kinetic parameters of hydrogen evolution at unactivated and activated electrodes have been determined. It has been shown that the angular coefficient and charge-transfer coefficient in the relation  $\eta_{H_2} - \lg i_k$  at activated electrode are close to the theoretical values. A discharge mechanism of induced protons of electrode surface water molecules, which involves formation of monohydrides of alloy constituents, is proposed. The activation energies of hydrogen evolution have been determined. It has been shown that the hydrogen evolution rate both at unactivated and at activated electrode is controlled by kinetic restrictions. The values of limiting overpotential and limiting hydrogen evolution current in the activation-free region have been determined.

1. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. -М.: Химия, 1977. -С. 264.
2. Couper A.M., Pletcher D., Walsh F.C. // Chem. Rev. -1990. -90, № 5. -Р. 837—865.
3. А.с. №170473 СССР. -Опубл. 1965; Бюл. № 9.
4. Пат. 1065821 ФРГ. -Опубл. 1961.
5. Пат. 1052370 ФРГ. -Опубл. 1956.
6. Пат. 1183892 ФРГ. -Опубл. 1964.
7. Пат. 1496954 ФРГ. -Опубл. 1973.
8. Пат. 884905 Великобритания. -Опубл. 1961.
9. Пат. 2278798 Франция. -Опубл. 1975.
10. Пат. 1072915 Канада. -Опубл. 1980.
11. Реми Г. Курс неорганической химии. -М.: Мир, 1974. -Т. 2.
12. Козин Л.Ф., Машкова Н.В. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 10. -С. 106—115.
13. Козин Л.Ф., Машкова Н.В. // Там же. -2009. -75, № 11. -С. 48—54.
14. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. -Л.: Химия, 1981.
15. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В. др. Свойства неорганических соединений. -Л.: Химия, 1983.
16. Козин Л.Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов. -Киев: Наук. думка, 1989.
17. Козин Л.Ф. Физикохимия и металлургия высокочистой ртути и ее сплавов. -Киев: Наук. думка, 1992.
18. Козин Л.Ф., Гайдин А.В. // Журн. прикл. химии. -2009. -82, № 3. -С. 414—423.
19. Козин Л.Ф., Волков С.В. Химия и технология высокочистых металлов и металлоидов. -Киев: Наук. думка, 2002. -Т. 1.

20. Делимарский Ю.К., Марков Б.Ф. Электрохимия расплавленных солей. -Металлургиздат, 1960.
21. Карпетьянц М.Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. -М.: Наука, 1965.
22. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. -М.: Мир, 2003.
23. Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. -М.: Изд-во иностр. лит., 1954.
24. Глестон С. Введение в электрохимию. -М.: Изд-во иностр. лит., 1951.
25. Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды. -М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987.
26. Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М. // Защита металлов. -1984. 20, № 1. -С. 14—24.
27. Феттер К. Электрохимическая кинетика. -М.: Химия, 1967.
28. Городынский А.В. Вольтамперометрия. Кинетика стационарного электролиза. -Киев: Наук. думка, 1988.
29. Физика твердого тела. Энциклопедический словарь / Под ред. В.Г. Барьяхтара. -Киев: Наук. думка, 1998. -Т. 2.
30. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. -М.: Metallurgizdat, 1962.
31. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов. -М.: Metallurgiya, 1970. -Т. 1.

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

Поступила 31.03.2011

УДК 551.138.661.876

**Е.И. Болдырев, Е.В. Шмаров, Л.И. Железнова, О.В. Быстрик**

## **КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА И КОБАЛЬТА**

Исследована возможность синтеза композитных материалов электролизом из водных электролитов на основе оксидных соединений хрома и кобальта. Найдены оптимальные условия их получения и максимальная скорость осаждения на различных материалах. Состав композита определен с помощью химического, термогравиметрического и ИК-спектроскопического методов.

**ВВЕДЕНИЕ.** Композиты являются новыми неорганическими материалами, обладающими функциональными возможностями, расширяющими их применение в различных областях науки и техники. Диапазон применения композитов очень широк: от деталей бытовой техники до конструкций современных лазерных установок, сенсорных систем и катализаторов [1].

Как правило, в композитных материалах (КМ) используют несколько компонентов, на основе свойств которых, их объемной доли, размеров фаз возможно прогнозирование соответствующих свойств [2]. В качестве КМ часто используют оксиды тугоплавких материалов, так как они характеризуются высокой химической стойкостью, стабильностью в широком температурном диапазоне и др. [3]. Свойства композитных материалов зависят также и от метода их получения: нанесение покрытий плазменным напылением, вакуум-

ное и эмиссионное нанесение, электрохимическое осаждение, осаждение из газовой фазы [4].

В данной работе был выбран метод электрохимического осаждения из водных электролитов как наиболее технологичный, позволяющий получать КМ воспроизводимого состава, что является его существенным преимуществом. Плотность тока и величина потенциала позволяют сравнительно легко регулировать состав получаемых композитных материалов.

Цель данной работы — создание нового КМ на основе оксидных соединений хрома и кобальта, а также определение состава полученного материала. Для этого нами использованы основные положения теории бифункциональной электрохимической системы, на основании которых можно синтезировать электролизом водных растворов соединения оксидного характера неполного восстановления [5].

© Е.И. Болдырев, Е.В. Шмаров, Л.И. Железнова, О.В. Быстрик, 2011