

УДК 621.311.61

doi: 10.20998/2413-4295.2023.04.11

ВПЛИВ УМОВ ЕЛЕКТРОЛІЗУ НА СКЛАД ВАНАДІЙВМІСНИХ ПОКРИВІВ

М. Д. САХНЕНКО, Ю. А. ЖЕЛАВСЬКА*, С. І. ЗЮБАНОВА, Н. В. ГОРОХІВСЬКА

кафедра фізичної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, УКРАЇНА
*e-mail: juliazhelavska@gmail.com

АНОТАЦІЯ Розробка функціональних матеріалів з прогнозованими властивостями є одним із пріоритетних напрямків у сучасних дослідженнях. При електрохімічному отриманні водню для потреб енергетики актуальним є створення нових електродних матеріалів, використання яких дозволить знизити енерговитрати та собівартість одержуваного водню. Такі електродні матеріали повинні мати каталітичну активність у реакції відновлення іонів водню на катоді. Каталітичні властивості можливо прогнозувати для покриттів сплавами металів підгрупи заліза з ванадієм, молібденом та вольфрамом. Дані метали з водних розчинів можуть співосаджуватись з такими металами-каталізаторами, як залізо, кобальт, нікель, через утворення кластерних інтерметалевих сполук зі зв'язком Me-V, Mo, W, адсорбованих на поверхні катода. В роботі досліджено співосадження кобальту з ванадієм з комплексного цитратного електроліту у стаціонарному та імпульсному режимах. У результаті проведених досліджень встановлено, що якісне покриття сплавом кобальт-ванадій, світло-сірого кольору, блискуче, рівномірне, мікрористалічне можна осадити з цитратного електроліту з вмістом 0,1 моль/дм³ ванадію (в перерахунку на метал) у вигляді цитратного комплексу. Процес проводили в інтервалі густин струму 1–15 А/дм² у стаціонарному режимі та 2–10 А/дм² в імпульсному режимі, при різному співвідношенні часу імпульсу до часу паузи, в температурному інтервалі 35–40°C та рН = 3–3,5. За результатом рентгенофлуоресцентного аналізу, максимальний вміст ванадію в покритті, отриманому в режимі програмованого електролізу, становить 1,20–1,45 %, що у десятки разів більше ніж у покритті, осадженому у стаціонарному режимі (вміст ванадію 0,007–0,017 %) в аналогічних умовах, що може бути підтвердженням гіпотези щодо додаткового відновлення ванадію з оксо-аніонів адсорбованими атомами водню, що утворилися на поверхні катода в період паузи. За результатами аналізу 2D графіків, встановлені оптимальні параметри проведення процесу для отримання покриття кобальт –ванадій з максимальним вмістом ванадію у сплаві та виходом за струмом покриття 80%.

Ключові слова: функціональні матеріали; електрокаталітична активність; імпульсний режим; покриття Co-V; воднева енергетика.

ELECTROLYSIS CONDITIONS EFFECT ON THE VANADIUM-CONTAINING COATINGS COMPOSITION

М. SAKHNENKO, Yu. ZHELAVSKA, S. ZYUBANOVA, N. HOROKHIVSKA

Department of Physical Chemistry, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, UKRAINE

ABSTRACT The development of functional materials with predictable properties is one of the priority directions in modern research. Obtaining new energy-saving materials for reducing the cost of hydrogen production in an electrochemical way is relevant for the hydrogen energy industry. Such electrode materials should have catalytic activity for the hydrogen evolution reaction. Catalytic properties can be predicted for coating alloys of the iron subgroup metals with vanadium, molybdenum, and tungsten. The aforementioned metals can be co-deposited from aqueous solutions with iron subgroup metal catalysts through the formation of cluster intermetallic compounds with Me-V, Mo, W bond adsorbed on the cathode surface. The induced co-deposition of cobalt with vanadium from the complex citrate electrolyte via stationary and pulse electrolysis modes was investigated in the current work. As a result of the research, it was found that the uniform microcrystalline light-gray high-quality cobalt-vanadium alloy coating is possible to be deposited from a citrate electrolyte with content of 0,1 mol/dm³ vanadium (in terms of metal) as a citrate complex. The process was carried out at a current density of 1–15 A/dm² by stationary electrolysis mode and 2–10 A/dm² by pulse electrolysis mode, with a different ratio of pulse time to pause time, at a temperature range of 35–40°C and pH = 3,0–3,5. According to the results of the X-ray fluorescence (XRF) spectrometry, the maximum content of vanadium in the coating obtained via the programmable electrolysis mode is 1.20–1.45%, which is tens of times more than in the coating deposited by the stationary electrolysis mode (vanadium content 0.007-0.017%) under similar conditions. The obtained result may be a confirmation of the hypothesis of vanadium additional reduction from oxo-anions by adsorbed hydrogen atoms that formed on the cathode surface during the pause period. According to the results of the analysis of 2D graphs, the optimal parameters of the process for obtaining a cobalt-vanadium coating with the vanadium maximum content in the alloy and the coating current yield of 80% have been established.

Keywords: functional materials; electrocatalytic activity; pulse mode; Co-V coating; hydrogen energy.

Вступ

Створення функціональних матеріалів з прогнозованими властивостями є одним із

пріоритетних напрямків у сучасних дослідженнях. Для водневої енергетики [1], а саме при електрохімічному виділенні водню, актуальним є отримання нових матеріалів, що мають каталітичні

властивості в реакції відновлення водню на катоді (for the hydrogen evolution reaction (HER)).

Аналіз літературних даних дозволяє прогнозувати каталітичну активність в реакції відновлення іонів водню для матеріалів, що містять молібден, вольфрам та ванадій, та вважати перспективними електродними матеріалами покриття сплавами цих металів з металами підгрупи заліза [2].

Електроосадження таких металів як ванадій, молібден та вольфрам з їхніх водних розчинів утруднено через високе негативне значення потенціалу даних металів. Але за присутності металу-каталізатора (залізо, кобальт або нікель) можливим є індукване співосадження [3,4] сплавів вольфраму, молібдену та ванадію з металом-каталізатором через утворення проміжних кластерних інтерметалевих сполук зі зв'язком Me-V, Me-Mo, Me-W, адсорбованих на поверхні катода.

Осадження таких покриттів може здійснюватися у стаціонарному або імпульсному режимах з використанням електролітів, що містять комплексні або прості іони. Електролітичне осадження сплаву залізо-ванадій здійснювалось з електроліту, що містить хлорид заліза, метаванадат амонію, лимонну та аскорбінову кислоти [5]. Процес проводився на змінному асиметричному струмі при катодній густині струму 30-60 А/дм² та після зниження на початку процесу анодної густини струму зі швидкістю 5 А·дм⁻²/хв до відношення катодної густини струму до анодної, рівного 6...8, при цих параметрах наносився сплав до появи дендритів, після чого підвищувалась анодна густину струму зі швидкістю 1-20 А·дм⁻²/год. до завершення процесу. Одержані покриття мають високу міцність зчеплення з основою, високу мікротвердість й зносостійкість.

Дослідженням співосадження нікелю з ванадієм встановлено [6,7], що якісні покриття сплавом нікель-ванадій можна отримати в стаціонарному режимі з сульфатного електроліту нікелювання з введенням в нього 0,1–0,3 г/дм³ ванадію (в перерахунку на метал) в вигляді ванадату-іона VO₃⁻. Вміст ванадію в покритті становить 0,3–0,45%.

Викладене склало підґрунтя для дослідження процесу осадження покриттів сплавом Co-V з використанням різних режимів електролізу.

Мета роботи

Дослідити процес осадження покриттів сплавом Co-V з цитратного електроліту в стаціонарному та імпульсному режимах, перевірити гіпотезу щодо хімічного довідновлення ванадію з оксо-іонів адсорбованими атомами водню, які утворилися в електрохімічному процесі в період імпульсу, що повинно призводити до збільшення вмісту ванадію в сплаві Co-V та виходу за струмом покриття.

Виклад основного матеріалу

Нанесення покриттів сплавом Co-V здійснювали в цитратному електроліті, який містить: 0,4 моль/дм³ Na₃C₆H₅O₇·2H₂O, 0,1 моль/дм³ CoSO₄·7H₂O та оксид ванадію (V) у кількості 0,1 моль/дм³. Електросадження проводили при температурі 35–40°C та рН = 3–3,5 в гальваностатичному режимі при густині струму 1–15 А/дм² та уніполярним імпульсним струмом з амплітудою 2–10 А/дм² при тривалості імпульсу і паузи 5·10⁻³–5·10⁻² с. Товщина покриття становила 6–9 мкм. Перед нанесенням покриття поверхню мідних електродів площею 2 см² шліфували та знежирювали. Вміст ванадію в покритті визначали рентгенофлуоресцентним методом з використанням портативного спектрометра «СПРУТ».

Електроліз в гальваностатичному режимі проводили, використовуючи джерело живлення Б5-47, в імпульсному режимі за допомогою імпульсного потенціостату ПИ-50-1.1. з програматором ПР-8.

Дані експерименту були оброблені у вигляді 2D-графіків з використанням програмного пакету Python 3.7.

Обговорення результатів

Експериментально встановлено, що за густин струму до 5 А/дм² в інтервалі температур 20–30 °С покриття Co-V не утворюється ні в стаціонарному [8], ні в імпульсному режимах. При збільшенні температури до 35–40°C в стаціонарному режимі електролізу були отримані покриття з вмістом ванадію 0,007-0,017% та виходом за струмом 11–19% (табл. 1). Максимальний вміст ванадію в покритті спостерігається при j_к = 10 А/дм² (табл. 1). Подальше збільшення температури не призводить до збільшення вмісту ванадію у сплаві та виходу за струмом покриття, тому оптимальною температурою для проведення процесу осадження покриття Co-V слід вважати температуру 35–40°C.

Таблиця 1 – Залежність вмісту ванадію в сплаві Co-V та виходу за струмом покриття від густини струму

Густина струму, А/дм ²	Вміст ванадію, %	Вихід за струмом, %
6	0,007	11
8	0,010	14
10	0,017	19
12	0,014	17
14	0,013	13

Щодо форми існування ванадію в розчині електроліту, можна припустити, що при концентраціях оксиду ванадію та цитрату натрію, які використовуються у дослідженнях, і рН розчину 3–3,5, можуть утворюватися комплексні ванаділ-аніони типу $V(C_6H_5O_7)_2^{3-}$. При додаванні до отриманого розчину сульфату кобальту вказані ванаділ-іони можуть виступати в ролі ліганд в цитратному комплексі кобальту [9–12].

Подальші дослідження осадження покриття Co-V вели з використанням імпульсного режиму електролізу. Отримане покриття задовільної якості: дрібнокристалеве, рівномірне світло-сіре, блискуче (рис. 1).

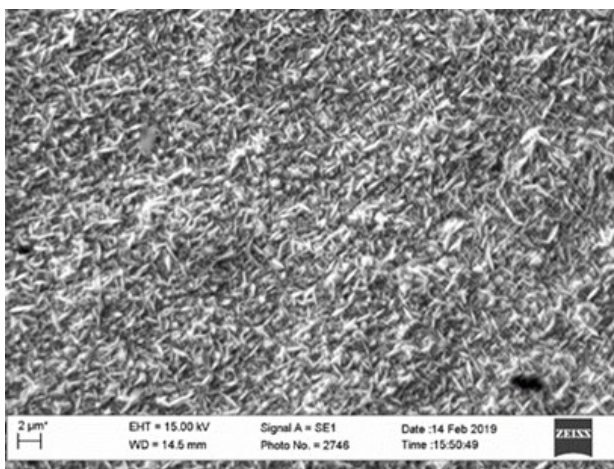


Рис. 1 – Морфологія поверхні покриття Co-V (x5000)

Отримані залежності вмісту ванадію у сплаві кобальт-ванадій та виходу за струмом покриття від амплітуди уніполярного імпульсного струму та співвідношення тривалості імпульсу і паузи відображені в формі 2D-графіків на рис. 2 та рис. 3, відповідно.

Як видно з 2D-графіку (рис.2) вміст ванадію у сплаві більше 1% спостерігається при густинах

струму 6–7 А/дм², а максимальний 1,45–1,5% при густині струму 6 А/дм².

Збільшенні періоду паузи з $5 \cdot 10^{-3}$ с до $5 \cdot 10^{-2}$ с при постійному періоді імпульсу призводить до збільшення вмісту ванадію у сплаві з 1,026 до 1,124 % (рис.2), що підтверджує гіпотезу про додаткове хімічне відновлення ванадію з ванаділ-аніонів адсорбованими атомами водню, які утворилися в електрохімічному процесі в період імпульсу.

Вихід за струмом покриття Co-V більше ніж 50% можна отримати при густині струму 5–7 А/дм², а максимальний вихід за струмом 80% при густині струму 7 А/дм² (рис 3) при максимальному значенні періоду паузи $5 \cdot 10^{-2}$ с, що також свідчить про додаткове хімічне відновлення ванадію з ванаділ-аніонів адсорбованими атомами водню, які утворилися в електрохімічному процесі в період імпульсу.

При збільшенні густини струму до 10 А/дм² вміст ванадію у сплаві зменшується (рис. 2) та суттєво погіршується якість покриття внаслідок інтенсифікації виділення водню.

Таким чином, оптимальною для проведення електролізу слід вважати густину струму 5–7 А/дм² при тривалості імпульсу і паузи $1 \cdot 10^{-2}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ для отримання покриття з максимальним вмістом ванадію у сплаві та виходом за струмом покриття.

Висновки

Досліджено електроосадження покриття сплавом кобальт-ванадій з цитратного електроліту у стаціонарному та імпульсному режимах в аналогічних умовах. Отримане покриття сплавом Co-V у стаціонарному режимі за результатами рентгенофлуоресцентного аналізу містить 0,017% ванадію та має вихід за струмом не вище 19 %.

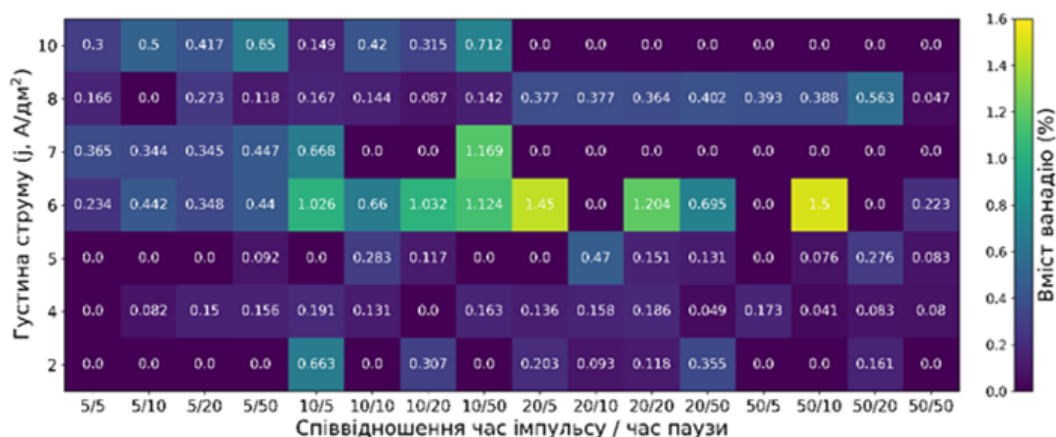


Рис. 2 – Залежність вмісту ванадію у сплаві від густини струму та режиму електролізу

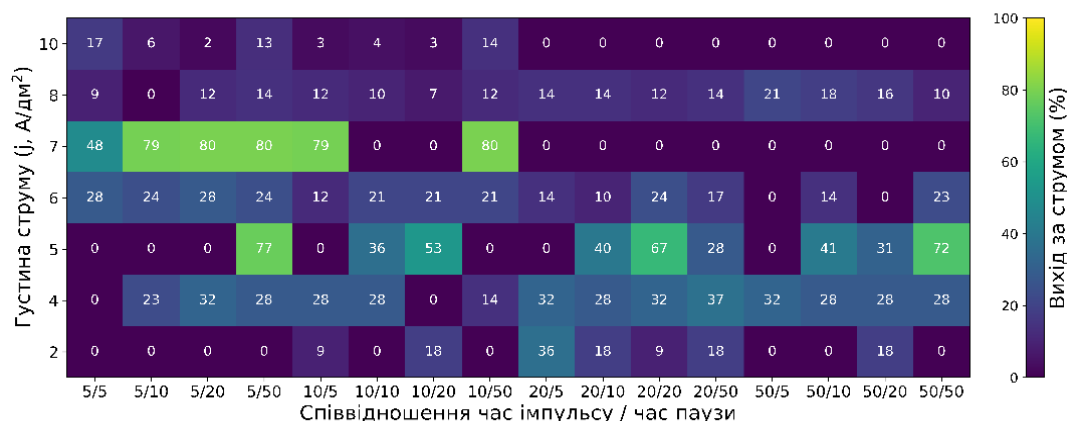


Рис. 3 – Залежність виходу за струмом покриття від густини струму та режиму електролізу

Встановлено, що покриття сплавом кобальт-ванадій при реалізації імпульсного режиму містить 1,0–1,5% ванадію, що в десятки разів вище ніж у покритті, отриманому у стаціонарному режимі, при виході за струмом більше 50%. Отримані дані підтверджують гіпотезу, що в період паузи відбувається хімічне довідновлення ванадію з комплексних ванаділ-аніонів адсорбованими атомами водню, які утворилися в електрохімічному процесі в період імпульсу.

Доведено, що максимальний вміст ванадію у сплаві 1,45–1,5% та вихід за струмом покриття 80% можна отримати при густині струму 5–7 А/дм² та тривалості імпульсу і паузи $1 \cdot 10^{-2}$ – $5 \cdot 10^{-2}$.

Список літератури

1. Kozin L. H. *Modern Hydrogen Energetics and Ecology*. Kyiv. PH «Akademperiodyka», 2019. 364 p. doi:10.15407/akademperiodyka.392.364.
2. Ведь М. В. *Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей: монографія*. Харків. НТУ «ХПІ», 2010. 272 с.
3. Gamburg Yu. D, Zangari G. *Theory and practice of metal electrodeposition*. New York. Springer, 2011. 378 p. doi:10.1007/978-1-4419-9669-5.
4. Popov K. I., Djokic S. S, Nikolic N. D., Jovic V. D. *Morphology of electrochemically and chemically deposited metals*. New York. Springer, 2016. 368 p. doi: 10.1007/978-3-319-26073-0.
5. Патент на корисну модель № 52657 Україна, МПК С25D 3/56 (2009). «Спосіб електролітичного осадження сплаву залізо-ванадій» / Ю. Л. Александров, М. Д. Сахненко, М. В. Ведь, заявник та патентовласник НТУ «ХПІ». № u200913267; заяв.21.12.2009; опубл. 10.09.2010, Бюл. №17.
6. Bairachniy B., Zhelavska Yu., Smirnova O, Pilipenko A., Finohenov O. Study of electrocatalytic activity of the vanadium-containing materials for the hydrogen evolution reaction. *Materials Today: Proseedings*. 2022. Vol. 50. P. 448–451. doi:10.1016/j.matpr.2021.11.289
7. Патент на корисну модель № 136231 Україна, МПК С25D 3/00 (2019.01). «Спосіб електрохімічного

осадження електрока-талітичного покриття сплавом нікель-ванадій» / Б. І. Байрачний, Ю. А. Желавська, Н. О. Руденко, О. М. Фіногенов; заявник та патентовласник НТУ «ХПІ». № u201901903; заяв.25.02.2019; опубл. 12.08.2019, Бюл. №15.

8. Сахненко М. Д., Желавська Ю. А., Зюбанова С. І., Проскуріна В. О. Електрокаталітичні покриття кобальт-ванадій для реакції виділення водню. *Вісник НТУ «ХПІ»*. 2021. № 49. С. 67–72. doi: 10.20998/2079-0821.2021.02.09.
9. Gomez E., Pellicer E., Valles E. Detection and Characterization of Molybdenum Oxides Formed during the Initial Stages of Cobalt–Molybdenum Electrodeposition. *J. Appl. Electrochem.* 2003. Vol. 33. P. 245–252. doi: 10.1023/A:1024136909641.
10. Lica V. Ionic forms of vanadium in the liquid state. *Chem. Mater.* 1997. Vol. 9. P. 2731–2744.
11. Livage J. pH diagrams potential and pH-Ig for vanadium ions in solutions. *Coordination Chemistry Rev.* 1998. № 2. P. 999–1018.
12. Колеснік К. В., Мисов О. П., Калашніков С. Г. Рівноважні процеси утворення поліванадатів. Рівновага у системі $V_2O_5-H_2O-H_2C_2O_4$. *Вопросы химии и хим. технологии*. 2013. № 4. С. 119–123.

References (transliterated)

1. Kozin L.H. *Modern Hydrogen Energetics and Ecology*. Kyiv. PH “Akademperiodyka”, 2019, 364 p., doi:10.15407/akademperiodyka.392.364.
2. Ved' M. V, Sakhnenko M. D. *Katalitychni ta zaxysni pokryttya splavamy i skladnyy oksydamy: elektroximichnyj syntez, prognouvannya vlastyvostej: monografiya [Catalytic and protective coatings with alloys and complex oxides: electrochemical synthesis, prediction of properties: monograph]*. Kharkiv, NTU “KhPI”, 2010, 272 p.
3. Gamburg Yu. D, Zangari G. *Theory and practice of metal electrodeposition*. New York. Springer, 2011, 378 p., doi:10.1007/978-1-4419-9669-5.
4. Popov K. I., Djokic S. S, Nikolic N. D., Jovic V. D. *Morphology of electrochemically and chemically deposited metals*. New York. Springer, 2016, 368 p., doi: 10.1007/978-3-319-26073-0.5.
5. Patent na korysnu model no. 52657 Ukraine, MPK S25D 3/56 (2009). “Sposib elektrolitychnoho osadzhennia splavu

- zalizo-vanadii" [The method of electrolytic deposition of an iron-vanadium alloy] / Iu. L. Aleksandrov, M. D. Sakhnenko, M. V. Ved, zaiavnyk ta patentovlasnyk NTU „KhPI“, no. u200913267; zaiav.21.12.2009; publ. 10.09.2010, Bul. no.17.
6. Bairachniy B., Zhelavska Yu., Smirnova O, Pilipenko A., Finohenov O. Study of electrocatalytic activity of the vanadium-containing materials for the hydrogen evolution reaction. *Materials Today: Proseeding*, 2022, Vol. 50, pp. 448–451, doi:10.1016/j.matpr.2021.11.2897.
 7. Patent na korysnu model no. 136231 Ukraine, MPK S25D 3/00 (2019.01). „Sposib elektrokhimichnoho osadzhennia elektrokatalitychnoho pokryttia splavom nikel-vanadii“ [Method of electrochemical deposition of electrocatalytic coating with nickel-vanadium alloy] / B.I. Bairachnyi, Yu.A. Zhelavska, N. O. Rudenko, O.M. Finohenov; zaiavnyk ta patentovlasnyk NTU „KhPI“, no. u201901903; zaiav.25.02.2019; publ. 12.08.2019, Bul. №15.
 8. Sakhnenko M. D., Zhelavska Yu. A., Ziubanova S.I., Proskurina V.O. Elektrokatalitychni pokryttia kobalt-vanadii dlia reaktsii vydilennia vodniu [*Electrocatalytic cobalt-vanadium coatings for the hydrogen evolution reaction*]. *Bulletin of the NTU „KhPI“*, 2021, no. 49, pp. 67–72, doi: 10.20998/2079-0821.2021.02.09.
 9. Gomez E., Pellicer E., Valles E. Detection and Characterization of Molybdenum Oxides Formed during the Initial Stages of Cobalt–Molybdenum Electrodeposition. *J. Appl. Electrochem.*, 2003, Vol. 33, pp. 245–252, doi: 10.1023/A:1024136909641.
 10. Lica V. Ionic forms of vanadium in the liquid state. *Chem. Mater.*, 1997, Vol. 9, pp. 2731–2744.
 11. Livage J. pH diagrams potential and pH-Ig for vanadium ions in solutions. *Coordination Chemistry Rev.*, 1998, no. 2, pp. 999–1018.
 12. Kolesnik K. V., Mysov O. P., Kalashnikov S. H. Rivnovazhni protsesy utvorennia polivanadativ. Rivnovaha u systemi V₂O₅-H₂O-H₂C₂O₄ [Equilibrium processes of polyvanadates formation. Balance in the system V₂O₅-H₂O-H₂C₂O₄]. *Questions of chemistry and chemistry Technologies*, 2013, no. 4, pp. 119–123.

Відомості про авторів (About authors)

Сахненко Микола Дмитрович – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри фізичної хімії; м. Харків, Україна, ORCID: 0000-0002-5525-9525, e-mail: Mykola.Sakhnenko@khi.edu.ua

Sakhnenko Mykola – Doctor of Technical Sciences, Professor, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Head of the Physical chemistry department, Kharkiv, Ukraine, ORCID: 0000-0002-5525-9525, e-mail: Mykola.Sakhnenko@khi.edu.ua

Желавська Юлія Анатоліївна – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри фізичної хімії, м. Харків, Україна, ORCID: 0000-0002-9240-8425, e-mail: iu-lia@ukr.net.

Zhelavska Yulia – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Docent of the Physical chemistry department, Kharkiv, Ukraine, ORCID: 0000-0002-9240-8425, e mail: iu-lia@ukr.net.

Зюбанова Світлана Іванівна – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», науковий співробітник кафедри фізичної хімії, м. Харків, Україна, ORCID: 0000-0002-6673-6681, e-mail: Zyubanova@kpi.kharkov.ua.

Zyubanova Svitlana – National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, scientific researcher of the Department Physical chemistry, Kharkiv, Ukraine, ORCID: 0000-0002-6673-6681, e-mail: Zyubanova@kpi.kharkov.ua

Горохівська Наталія Валентинівна – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірантка кафедри фізичної хімії, м. Харків, Україна, ORCID: 0000-0001-7494-175X, e-mail: Natalia.Gorohivska@ihti.khi.edu.ua.

Horokhivska Natalia – National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Ph.D student of the Physical chemistry department, Kharkiv, Ukraine, ORCID: 0000-0001-7494-175X, e-mail: Natalia.Gorohivska@ihti.khi.edu.ua

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Сахненко М. Д., Желавська Ю. А., Зюбанова С. І., Горохівська Н. В. Вплив умов електролізу на склад ванадійвмісних покриттів. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях.* – Харків: НТУ «ХПІ». 2023. № 4 (18). С. 79-83. doi:10.20998/2413-4295.2023.04.11.

Please cite this article as:

Sakhnenko M., Zhelavska Yu., Zyubanova S., Horokhivska N. Electrolysis conditions effect on the vanadium-containing coatings composition. *Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: New solutions in modern technology.* – Kharkiv: NTU "KhPI", 2023, no. 4(18), pp. 79-83, doi:10.20998/2413-4295.2023.04.11.

*Надійшла (received) 28.10.2023
Прийнята (accepted) 02.12.2023*