УДК 541.135.52.882 doi: 10.33609/2708-129X.87.08.2021.116-126

ПОВЕДІНКА НІОБІЮ У ВОДНОМУ РОЗЧИНІ ФТОРИСТОВОДНЕВОЇ КИСЛОТИ

В. Х. Козін, А. В. Близнюк

Інститут загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна
email: bliznyuk@ionc.kiev.ua

Представлено результати досліджень поведінки ніобієвого електроду у водних розчинах 0,25 н. фтористоводневої кислоти. Визначено кінетичні параметри процесів, які відбуваються на межі розділу фаз. Виявлено, що анодна поляризація ніобієвого електрода супроводжується утворенням пасивуючого шару, руйнуванню якого сприяє підвищення потенціалу поляризації та аніони фтору, за присутності яких утворюються комплексні фторніобатні аніони $[NbF_7]^{2-}$ і $[NbOF_5]^{2-}$. Катодна поляризація ніобію супроводжується утворенням гідридів на його поверхні, що зумовлює збільшення перенапруги виділення водню.

Ключові слова: ніобій, електродні процеси, гідриди, кінетичні параметри.

ВСТУП. Завдяки унікальним фізико-хімічними властивостям ніобій та його сполуки широко використовують у різних галузях науки і техніки. Основними галузями застосування ніобію є виробництво надпровідників, атомна енергетика, хімічне машинобудування, металургія, виготовлення оптично активних матеріалів, тонкоплівкових літієвих акумуляторів, паливних елементів [1–4].

Ніобій належить до групи вентильних металів, корозійна стійкість яких визначається здатністю утворювати за взаємодії з киснем повітря, водою, або кисеньвмісними сполуками тонку, щільну, пасивуючу плівку, яка міцно і надійно захищає метал від контакту із зовнішнім середовищем [5, 6]. Ніобій добре оклюдує водень, кисень та азот. Їхнє поглинання супроводжується структурними та фазовими змінами в металі. Особливо активно ніобій адсорбує водень з утворенням гідридів складу $NbH_{1,7}$ [7]. Згідно [8], при атмосферному тиску та за кімнатної температури 1,0 г ніобію поглинає 104 мл водню. Залежно від кількості поглинутого водню ніобій може утворювати різні фази, у тому числі й NbH_3. Процес розчинення водню в ніобії починається лише після активації, або ж в умовах катодної поляризації, за електрохімічного насичення.

Метою цієї роботи є дослідження процесів, які протікають на ніобієвому електроді у водних розчинах фтористоводневої кислоти, а також встановлення складу сполук ніобію, що при цьому утворюються.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Електрохімічну поведінку ніобію та його продуктів окислення вивчали методом циклічної вольтамперометрії у водних розчинах фтористоводневої кислоти. Дослідження проводили в електрохімічній комірці з розділеними катодним та анодним просторами. Для запобігання проникненню кисню в комірку використовували рідкий галій-індієвий затвор із температурою плавлення 16 °С. Катодний простір і електроліт очищали від розчиненого кисню продуванням високочистого аргону протягом 30 хв. Температуру в комірці підтримували постійною за допомогою термостату U-3 с точністю 0,5 °С. Електроліт перемішували, використовуючи магнітну мішалку. Потенціал ніобієвого електрода (1 см^2) вимірювали відносно хлор-срібного електрода порівняння ЕВЛ-1М 3.1 у насиченому розчині KCl. Вольтамперні дослідження катодного виділення водню виконували на потенціостаті «IPC-PRO». Швидкість розгортки потенціалу становила 20 мВ/с. Перед початком експерименту робочий електрод шліфували, промивали етиловим спиртом і бідистилятом води. В ролі допоміжного електрода використовували платинову мікросітку марки Пл 99,8 0,10х0,040х5000 (платина Пл 99,8; розмір гратки, мм 0,10; діаметр дроту, мм 0,040; кількість комірок на 1 см^2 5000) площею 10 см^2. Вольтамперограми записували від стаціонарного потенціалу ніобієвого електрода до потенціалу виділення кисню.

Утворення сполук ніобію на межі розділу фаз Nb^o–HF досліджували методом електронної спектроскопії на приладі «Specord UV-Vis» у герметичній кварцовій кюветі товщиною 1 см. Кінетику утворення іонів – $[NbF_7]^{2-}$ вивчали за поглинанням світла розчином заданого складу при контакті його з ніобієвою пластиною площею 2 см^2. Промінь світла пропускали паралельно до поверхні пластинки.

При виконанні вольтамперометричних досліджень на ніобієвих електродах у фтористоводневих електролітах реєстрували прямий і зворотний хід поляризаційних кривих. Типові вольтамперограми, отримані на ніобії в 0,25 н. розчину фтористоводневої кислоти, наведено на рис.1. Відомо, що за анодної поляризації поверхня ніобію покривається шаром оксиду. Цей стійкий шар товщиною до 0,05 мкм і визначає властивості поверхні електрода Nb-Nb_nO_y.

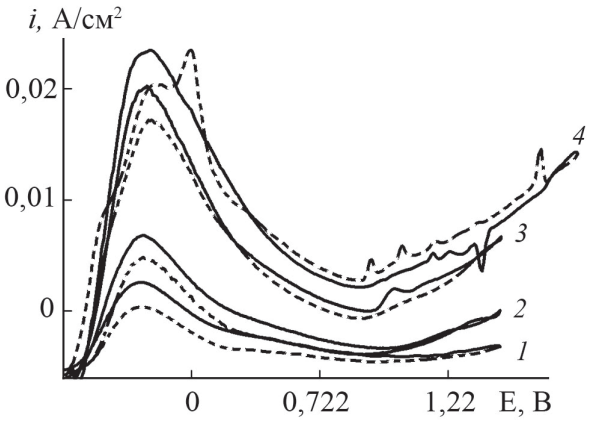

Рис.1. Циклічні анодні вольтамперограми (V=20 мВ/с) ніобієвого електрода в 0,25н HF за температур: *1* – 25; *2* – 45; *3* – 70; *4* – 90 °С (зворотний хід позначено пунктиром)

Аналіз отриманих результатів (рис.1) показав, що на анодних вольтамперограмах реєструють хвилю, максимум якої в широкому інтервалі температур (25÷90 ^{0}С) відповідає потенціалу –0,27±0,03 В і зростає зі збільшенням температури. За по-

тенціалів, що перевищують це значення, густина струму на електроді зменшується, що свідчить про пасивацію його поверхні. В області потенціалів 0,97±0,03 В на вольтамперограмах реєструють зростання густини струму, що може бути свідченням руйнування пасивуючої плівки. Відомо [5], що руйнуванню оксидної плівки на поверхні ніобію значною мірою сприяють аніони фтору. Оскільки поляризацію ніобієвого електрода здійснювали у розчині фтористоводневої кислоти, то на його поверхні можуть відбуватися такі перетворення:

$$Nb_2O_5 + 10HF \rightarrow 2NbF_5 + 5H_2O, \quad (1)$$

або

$$Nb_2O_5 + 6HF \rightarrow 2NbOF_3 + 3H_2O. \quad (2)$$

Утворенню оксофториду ніобію сприяє також взаємодія:

$$NbF_5 + H_2O \rightarrow NbOF_3 + 2HF. \quad (3)$$

Від концентрації фтороводневої кислоти залежить склад комплексних сполук ніобію. Відомо [8], що за надлишку HF утворюється фтороніобієвая кислота $H_2[NbF_7]$:

$$Nb_2O_5 + 14HF \rightarrow 2H_2[NbF_7] + 5H_2O. \quad (4)$$

За нестачі аніонів фтору комплексний іон $[NbF_7]^{2-}$ трансформується в іон $[NbF_6]^-$, який у водних розчинах гідролізує з утворенням $[NbOF_5]^{2-}$ [8].

Утворення в розчинах фтористоводневої кислоти іонів ніобію складу $[NbF_7]^{2-}$, $[NbF_6]^-$, $[NbOF_5]^{2-}$ та їхнє накопичення при електрохімічному розчиненні металу підтверджено результатами спектрофотометричних досліджень.

На рис. 2 показано зміну інтенсивності смуг поглинання електронних спектрів іонів $[NbF_7]^{2-}$ системи Nb^o–Nb_2O_5 у фтористоводневих електролітах у часі. Перший спектр (кр. 1) записували через 1 хв після контакту ніобієвої пластинки з розчином фтористоводневої кислоти, наступні (кр. 2–6) з інтервалом 2 хв. З отриманих результатів видно, що в приповерхневому шарі системи Nb^o–Nb_2O_5–HF реєструють інтенсивну смугу поглинання з максимумом в області 500 нм. Висока швидкість протікання реакції (4) зсуває рівновагу вправо.

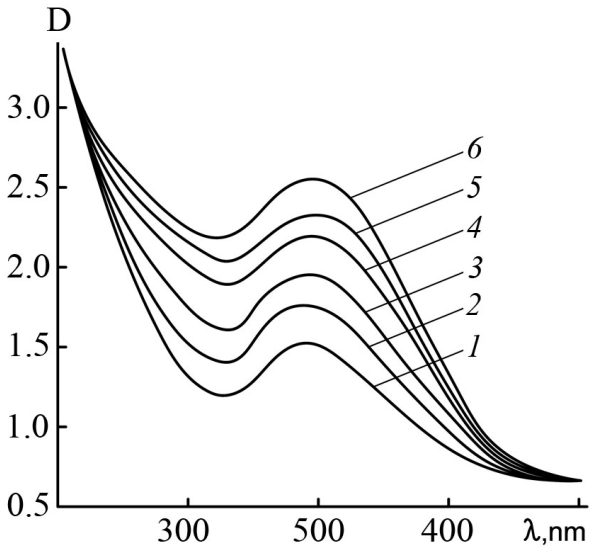

Рис. 2. Зміна інтенсивності смуг поглинання електронних спектрів реакційної суміші Nb^o–Nb_2O_5–HF–$[NbF_7]^{2-}$ в часі: *1* – 60; *2* – 120; *3* – 240; *4* – 360; *5* – 480; *6* – 600, сек

Залежність оптичної густини (*D*) від концентрації іонів $[NbF_7]^{2-}$ у фтористоводневих електролітах задовільно описано законом Бугера – Ламберта – Бера (рис. 3, *а*), а також є лінійною від тривалості контакту ніобієвої пластини з розчином (рис. 3, *б*). Це дає змогу оцінити кінетичні параметри взаємодії за реакцією (4).

Якщо оптичну густину реакційної суміші до початку взаємодії (4) позначити як

D_o, а в момент часу τ як – D_τ, за нескінченно великий час, достатній для повного перетворення однієї форми сполук ніобію в іншу, як (D_∞), то різниця оптичної густини (D_∞-D_τ) буде пропорційною концентрації аніонів $[NbF_7]^{2-}$ в момент часу τ, а (D_∞-D_o) на початок реєстрації спектрів.

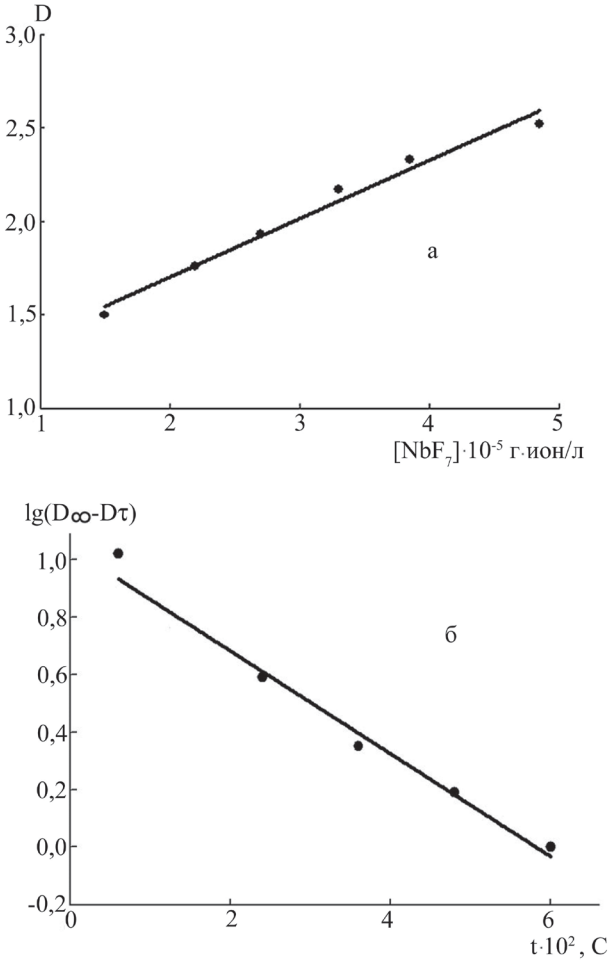

Рис. 3. Залежність оптичної густини реакційної суміші Nb^o–Nb_2O_5–HF–$[NbF_7]^{2-}$: *а* – від концентрації аніона $[NbF_7]^{2-}$; *б* – від тривалості контакту ніобієвої пластини з розчином

Константу швидкості взаємодії (4) можна оцінити за співвідношенням:

$$k = 2{,}303/\ \tau \log (D_\infty\text{-}D_o)/(D_\infty\text{-}D_\tau). \quad (5)$$

Залежність рівноважної концентрації аніонів $[NbF_7]^{2-}$ в реакційній суміші від часу τ можна представити співвідношенням у системі логарифмічних координат:

$$\log (D_\infty\text{-}D_\tau) = \log (D_\infty\text{-}D_o) - k\tau/2{,}303, \quad (6)$$

де k і τ – константа та час утворення відповідних сполук. У логарифмічних координатах $\log (D_\infty\text{-}D_\tau)$ ця залежність має вигляд прямої з кутовим коефіцієнтом, що дорівнює k/2,303.

Аналіз отриманих даних показав, що зміну оптичної густини реакційної суміші у випадку утворення аніонів $[NbF_7]^{2-}$ можна описати рівнянням (6) (рис. 3, *б*). Константа швидкості утворення $[NbF_7]^{2-}$, обчислена за кутом нахилу лінійної залежності $\log(D_\infty\text{-}D_\tau)$ від τ, оцінюється величиною $3{,}78\cdot10^{-3}$ c^{-1}. Взаємодія оксиду ніобію (V) із фторніобатним аніоном $[NbF_7]^{2-}$ на поверхні ніобію призводить до утворення оксифторидних комплексів за реакцією:

$$3[NbF_7]^{2-}+Nb_2O_5 \leftrightarrow 4[NbOF_4]^{-}+[NbOF_5]^{2-}. \quad (7)$$

Константа швидкості утворення $[NbOF_5]^{2-}$, визначена за кутом нахилу залежності $\log[(D_\infty\text{-}D_o)/(D_\infty\text{-}D_\tau)]$ від τ (рис. 4), складає $5{,}18\cdot10^{-3}$ c^{-1}.

Найважливішими електрохімічними характеристиками перебігу електрохімічних процесів осадження та іонізації металів є величини стандартного потенціалу та перенапруги водню [9]. Зниження перенапруги виділення водню в тому чи іншому електроліті призводить до зменшення катодного виходу за струмом, що супроводжується побічними реакціями виділення водню.

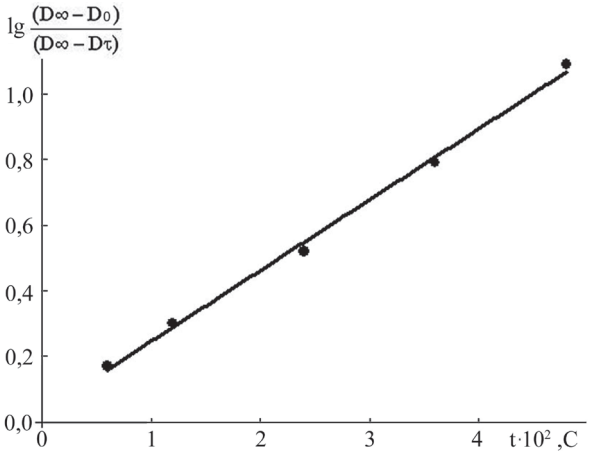

Рис. 4. Залежність оптичної густини реакційної суміші Nb^o–Nb_2O_5–HF–$[NbF_7]^{2-}$ від тривалості контакту з ніобієм

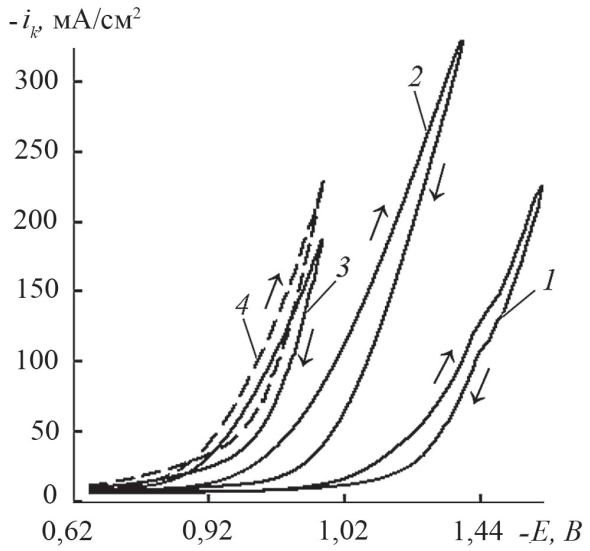

Рис. 5. Вольтамперні залежності (V = 20 мВ/с) виділення водню на Nb електроді в 0,25н HF за температури: *1* – 25; *2* – 40; *3* – 55; *4* – 70°С

При вольтамперметричних дослідженнях катодних реакцій на ніобієвому електроді у фтористоводневому електроліті реєстрували прямий і зворотній хід поляризаційних кривих (рис 5). Виявлено, що прямий і зворотний хід ПК не збігаються між собою, а зі зростанням температури 40 до 70 °С утворюють значний гістерезис. Такий хід кривих зумовлений впливом водню на катодний процес. Серед усіх можливих форм водню найбільшу проникаючу здатність має іон H^+ [10]. У роботі [11] зазначено можливість безпосереднього проникнення протонів у катод при електролітичному виділенні водню. Цей процес як додаткова можливість переходу водню з електроліту в газову фазу є причиною зменшення перенапруги водню на металах, здатних поглинати водень: Pt, Pd, Ru, Ir, Re порівняно з Hg, Pb, Tl, Cd, In, в яких водень не розчиняється. Відомо, що ніобій активно поглинає водень із газової фази в умовах катодної поляризації, і активує формування гідридів на межі розділу фаз [12, 13]. За даними рентгенофазового аналізу на поверхні електроду утворюються дві самостійні гідридні фази $NbH_{0.9}$ і NbH_2 [7].

Кінетика і механізм реакції виділення водню на поверхні ніобієвого електрода суттєво залежить від утворення гідридної фази в поверхневому шарі. Механізм елементарного акту ускладнюється зміною електронної структури поверхні, на якій знаходиться адсорбований водень. Перенапруга виділення водню на гідрованому електроді істотно залежить від ступеня насичення поверхневого шару металу воднем і від інтенсивності катодного процесу [12–14].

Виділення водню на ніобієвому електроді при катодній поляризації може паралельно протікати як за хімічним механізмом Фольмера – Тафеля, так і за електрохімічним механізмом Фольмера – Гейровського [15, 16]. Поряд з електрохімічною десорбцією

водню за механізмом Фольмера – Гейровського в результаті реакції взаємодії з іонами гідроксонію і електроном на поверхні ніобієвого катоду є можливим проходження реакцій з утворенням хемосорбованого NbH і дигідриду NbH_2:

$$Nb^o + H^+ + e \rightarrow NbH_{адс}, \quad (8)$$

$$2\ NbH_{адс} \rightarrow NbH_2 + Nb^o. \quad (9)$$

Атомарний водень, що утворився за механізмом Фольмера – Тафеля, з високою реакційною здатністю за короткий час перетворюється на поверхні електрода в хемосорбований водень $Nb(H)_{хем}$. Наведені стандартні електродні потенціали напівреакцій свідчать про потенційну ймовірність проходження хімічних і електрохімічних реакцій з ніобієвим катодом:

$$H^+ + e \rightarrow H_{адс},\ E^o_{H^+/Надс} = -2{,}10\ В, \quad (10)$$

$$½\ H_2O + e \rightarrow H_{адс},\ E^o_{H2O/Надс} = -2{,}93\ В. \quad (11)$$

Поява реакційного атомарного водню на поверхні катода зумовлює високу вірогідність утворення гідридів ніобію, оскільки стаціонарний потенціал напівреакції має наступне значення:

$$½\ H_2 + e = H^-,\ E^o_{H2/H-} = -2{,}10\ В. \quad (12)$$

Відомо, що іони H^+, комплексні гідриди є сильними відновниками, а тому при електролізі водних розчинів водень проникає в ніобій переважно у вигляді протонів і з часом перетворюється у гідрид-іон. При катодній поляризації ніобію в досліджуваній системі відбуваються описані вище напівреакції, які призводять до утворення NbH_y:

$$Nb^o + H_2O + e \rightarrow NbH_{адс} + OH^-; \quad (13)$$

$$NbH_{адс} + H_2O + e \rightarrow Nb + H_2 + OH^-; \quad (14)$$

$$NbH_{адс} + NbH_{адс} \rightarrow 2\ Nb + H_2. \quad (15)$$

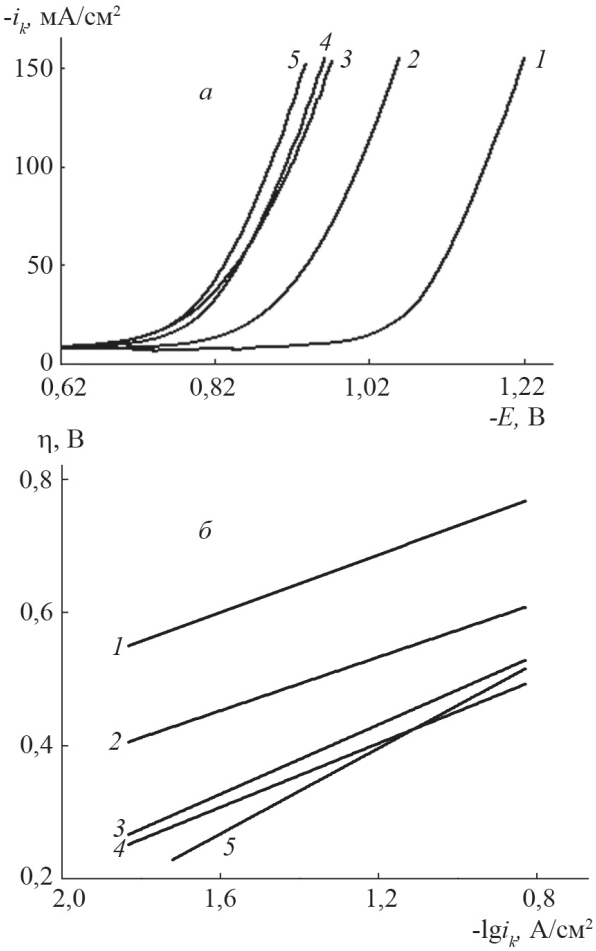

Рис. 6. Поляризаційні криві виділення водню з 0,25н розчину HF на Nb електроді за температур: *1* – 25; *2* – 40; *3* – 55; *4* – 70, *5* – 85 °С (*а*) і в координатах рівняння Тафеля (*б*)

На рис. 6*а* наведено прямий хід поляризаційних кривих виділення водню з водних розчинів 0,25 н. фтороводневої кислоти за різних температур (25–85 °С). Показано, що стаціонарні потенціали ($E_{ст}$) ніобі-

євих електродів по-різному залежать від температури. Значення $E_{ст}$ змінюється від -0,921 В за 25°С до -0,724 В за 85 °С. Зміщення $E_{ст}$ у сторону більш позитивних значень за підвищення температури свідчить про високу спорідненість ніобію до водню. Ніобій утворює з воднем гідриди різного стехіометричного складу Nb_xH_y, NbH_2. Енергія зв'язку $E_{Nb\text{-}H}$ = 150 кДж·моль$^{-1}$, міцність поверхневого зв'язку Nb-H охоплює лише одноатомний шар на поверхні металу і становить близько 130 кДж·моль$^{-1}$ [17].

Виміряні рівноважні потенціали $E_{равн}$ ніобієвого електрода було використано для розрахунку перенапруги виділення водню:

$$\eta_{H2} = E_{равн} - E_i, \qquad (16)$$

де $E_{равн}$ – рівноважний потенціал; E_i – потенціал ніобієвого електрода поляризованого струмом *i*. Отримані результати залежності перенапруги водню в координатах η_{H2} – lg i_k від температури наведено на рис. 6*б*. Лінійна залежність між катодною густиною струму *i* (А/см^2) і перенапругою η для реакції виділення водню можна описати рівнянням Тафеля:

$$\eta_{H2} = \alpha_к + b_к \lg i. \qquad (17)$$

Аналіз отриманих даних показав, що при i_k = 1,0 А/см^2 кутові коефіцієнти η_{H2} – lg *i* не відповідають теоретичним значенням $b_{ктеор}$ для ніобієвого електрода.

Експериментальні кутові коефіцієнти b_k поляризаційних кривих наведено в таблиці за температур 298, 313, 328, 343К, відповідно, дорівнюють 0,210; 0,215; 0,250; 0,260 В.

Таблиця 1

Кінетичні параметри катодного виділення водню на ніобієвому електроді за прямої розгортки потенціалу в 0,25 н. HF і за температури 298–343 К

Т, К	α	$b_{теор}$	$b_{экс}$	$a_к = \eta_{H2}$	i_o, А/см^2	E_a, кДж/моль
		В				
298	0,282	0,118	0,210	0,754	$0{,}253\cdot10^{-3}$	4,605
313	0,289	0,124	0,215	0,473	$0{,}632\cdot10^{-2}$	4,684
328	0,260	0,143	0,250	0,711	$0{,}114\cdot10^{-2}$	4,725
343	0,262	0,136	0,260	0,757	$0{,}112\cdot10^{-2}$	4,796

Розраховані теоретичні значення $b_{ктеор}$ за досліджуваних температур складають 0,118; 0,124; 0,130; 0,136 В де α = 0,5. Відхилення кутових коефіцієнтів $b_{кэксп}$ від теоретичних значень $b_{ктеор}$, зумовлено тим, що в катодному процесі поряд із виділенням H_2 відбувається перенос не лише адсорбованого, але й хемосорбованого водню з утворенням гідридів NbH и NbH_2. Високі значення кутових коефіцієнтів $b_к >> 2{,}303RT/\alpha F$ зумовлені високою спорідненістю ніобію до водню, що призводить до утворення на катоді гідриду ніобію і екранування частини поверхні електрода.

Таким чином, в приелектродному шарі відбуваються складні перетворення з гідридами ніобію:

$$2\ NbH_2 \rightarrow 2\ NbH + H_2, \qquad (18)$$

$$2\ Nb + H_2 = 2\ NbH. \qquad (19)$$

Утворення гідридів ніобію на поверхні і насичення поверхні електроду воднем призводить до збільшення перенапруги, збільшення міцності міжатомного зв'язку Nb–H і, як наслідок, до зменшення швидкості обмінних процесів. При цьому зростає також значення кутового коефіцієнта. Як видно з таблиці, величина коефіцієнта $b_{кэксп}$ практично не залежить від температури (в межах 298–343 К) і його середнє значення становить $b_{кэксп}$ = 0,234 В.

Використовуючи експериментальні значення $b_{кэксп,}$ можна розрахувати значення коефіцієнтів переносу електронів α в реакції виділення H_2 за рівнянням:

$$\alpha = \frac{2{,}303 \cdot \mathrm{RT}}{\mathrm{b_k}\, экспF} \qquad (20)$$

за температур 298–343 К. Розраховані значення α наведено в таблиці та мають такі величини: α = 0,282 при (298 К); 0,289 (313 К); 0,261 (328 К) і 0,262 (343 К). Отримані значення показали, що α залежить від температури і є близьким до 0,3.

Для аналізу експериментальних даних за методом (17) використовували параметр $\alpha_к$, який за густини струму $i_к$ = 1,0 А/см^2 обчислюють за формулою:

$$\alpha_k = \frac{2.303RT}{\alpha F} \lg i_0 = \eta_{H_2}. \qquad (21)$$

Величини перенапруги водню за температур (298–343 К) ($\alpha_к = \eta_{H2}$) наведено в таблиці. Із наведених даних слідує, що перенапруга виділення водню на ніобії за поляризації $i_к$ = 1,0 А/см^2 і температури 298 і 343 К складає 0,754 і 0,757 В відповідно. В таблиці також представлено основні кінетичні характеристики, що описують електрохімічну перенапругу виділення водню: струми обміну i_o і коефіцієнт переносу α. Струми обміну катодної реакції виділення водню на ніобієвому електроді та на благородних металах мають відносно великі значення ($1{,}44 \cdot 10^{-1}$–$2{,}53 \cdot 10^{-2}$), що свідчить про високі швидкості відновлення і видалення водню, адсорбованого гідридами Nb на поверхні катода.

ВИСНОВКИ. Анодна поляризація ніобієвого електрода в розчині фтористоводневої кислоти зумовлює утворення на його поверхні пасивуючого шару, який з підвищенням потенціалу руйнується.

В системі Nb^o–NbO_2–0,25 н HF утворюються аніони $[NbF_7]^{2-}$, про що свідчать смуги в області 500 нм на спектрах електронного поглинання. Константи швидкості утворення $[NbF_7]^{2-}$ і $[NbOF_5]^{2-}$ оцінюють величинами $3{,}78 \cdot 10^{-3}$ с$^{-1}$ та $5{,}18 \cdot 10^{-3}$ с$^{-1}$ відповідно.

Відновлення водню на ніобієвому катоді з розчину фторитоводнової кислоти супроводжується утворенням гідридів, що зумовлює збільшення перенапруги виділення водню та високі значення кутових коефіцієнтів тафелевської залежності.

Роботу виконано в рамках проекту No 015U002222 Національної Академії Наук України.

NIOBIUM'S BEHAVIOR IN AQUEOUS HYDROFLUORIC ACID SOLUTION

V. Kozin, A. Blyzniuk

V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv 03142, Ukraine
email: bliznyuk@ionc.kiev.ua

Thanks to the unique combination of physicochemical properties, niobium and its compounds are widely used in various fields of science and technology. The main areas of niobium's applications are the production of superconductors, nuclear energy, chemical engineering, metallurgy, manufacture of optically active materials, thin-film lithium batteries, fuel cells. The aim of this work is to study the processes that take place on the niobium electrode in aqueous solutions of hydrofluoric acid, as well as to establish the composition of niobium compounds that are formed. The paper presents the results of studies the behavior of the niobium electrode in aqueous solutions 0.25 N. hydrofluoric acid. The kinetic parameters of the processes occurring at the phase boundary are determined. It was found that the anodic polarization of the niobium electrode is accompanied by the formation of a passive layer, the destruction of which is facilitated by increasing the polarization potential and fluorine anions, in the presence of which complex fluoroiobate anions $[NbF_7]^{2-}$ and $[NbOF_5]^{2-}$ are formed. Cathodic polarization of niobium is accompanied by the formation of hydrides on its surface, which causes an increase in the overvoltage of hydrogen evolution.

The anodic polarization of the niobium electrode in a solution of hydrofluoric acid causes the formation on its surface of a passive layer, which is destroyed with increasing potential.

In the Nb^o–NbO_2–0.25 –0.25 n HF system, $[NbF_7]^{2-}$anions are formed, as evidenced by bands in the region of 500 nm on the electron absorption spectra. The rate constants of $[NbF_7]^{2-}$ and $[NbOF_5]^{2-}$ formation are estimated at $3.78 \bullet 10^{-3}$ s^{-1} and $5.18 \bullet 10^{-3}$ s^{-1}, respectively.

The reduction of hydrogen at the niobium cathode from a solution of hydrofluoric acid is accompanied by the formation of hydrides, which causes an increase in the overvoltage of hydrogen evolution and high values of the angular coefficients of the Tafel dependence.

Keywords: niobium, electrode processes, hydrides, kinetic parameters.

ЛІТЕРАТУРА

1. Mil'vidskii M.G., Ufimtsev V.B. Semiconductor materials for present-day solid-state electronics. *Inorg Mater.* 2000. **36**(3)**:** 287–292. https://doi.org/10.1007/BF02757934
2. Никишина Е. Е., Дробот Д. В., Лебедева Е. Н. Ниобий и тантал: состояние мирового рынка, области применения, сырьевые источники. Часть 1. *Известия ВУЗов. Цветная металлургия*. 2013. **5**: 28–34.
3. Yoo J. E., Park J., Cha G., and Choi J. Microlength anodic porous niobium oxide for lithium-ion thin film battery applications. *Thin Solid Films*. 2013. **531**: 583–587.
4. Ou J. Z., Rani R. A., Ham M.-H., Field M. R., et al. Elevated Temperature Anodized Nb_2O_5: A Photoanode Material with

Exceptionally Large Photoconversion Efficiencies. *Acs Nano.* 2012. **6**(5): 4045–4053.
5. D'yachenko O. G., Istomin S. Y., Abakumov A. M. et al. Synthesis, structure, and properties of mixed niobium (IV,V) oxides. *Inorg Mater.* 2000. **36**(3): 247–259. https://doi.org/10.1007/BF02757930
6. A. Rozina, A. Zoolfakar, A. O'Mullane, M. Austin, & K. Kalantar-zadeh. Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: fundamental properties, synthesis methods and applications. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014. **38**: 15683–15703. https://doi.org/10.1039/C4TA02561J
7. Уэллс А. Структурная неорганическая химия Т. 2. М.: Мир, 1987. 696 с.
8. James E. House. Inorganic Chemistry Third Edition. 2020. Academic Press. 978 p.
9. Лукомский Ю. Я, Гамбург Ю. Д. Физико-химические основы электрохимии. Долгопрудный: Интеллект, 2008. 424 с.
10. Левинский Ю. В., Патрикеев Ю. Б., Филянд Ю. М. Водород в металлах и интерметаллидах: справочник. М: Научный мир. 2017. 546 с.
11. Дергачёв Ю. М. Модель адсорбции водорода металлами. *Неорганические материалы*. 2009. **45**(8): 930–933.
12. Дергачёв Ю. М. Абсорбция водорода переходными металлами *Неорганические материалы*. 2006. **42**(2): 147–150.
13. Bedoch A., Koga G., Nogueira R., Zepon G. On the electrochemical hydrogenation of Nb: An insight into the effect of hydrogen absorption on the kinetics of the hydrogen evolution reaction. *Electrochimica Acta*. 2021. **389**(1): 138626. https://doi.org/10.1016/ j.electacta.2021.138626
14. Андреев Ю. Я. Энергетика выделения водорода на металлах с учетом их поверхностной энергии. *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2012. **48**(3): 242–248.
15. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия. 1967. 856 с.
16. Фрумкин А. Н. Избранные труды: Перенапряжение водорода. М.: Наука, 1988. 240 с.
17. Лидин Р. А., Андреева Л. Л., Молочко В. А. Константы неорганических веществ: справочник. 3-е изд. М.: 2008. 685 с.

REFERENCES

1. Mil'vidskii, M.G., Ufimtsev, V.B. Semiconductor materials for present-day solid-state electronics. *Inorg Mater.* 2000. **36**(3)**:** 287–292. https://doi.org/10.1007/BF02757934
2. Nikishina E.E., Drobot D.V., Lebedeva E.N. Niobij i tantal: sostojanie mirovogo rynka, oblasti primenenija, syr'evye istochniki. Chast' 1. *Izvestija VUZov Cvetnaja metallurgija*. 2013. **5**: 28–34 (in Russian).
3. Yoo J. E., Park J., Cha G., and Choi J. Micro-length anodic porous niobium oxide for lithium-ion thin film battery applications. *Thin Solid Films*. 2013. **531**: 583–587.
4. Ou J. Z., Rani R. A., Ham M.-H., Field M. R., et al. Elevated Temperature Anodized Nb_2O_5: A Photoanode Material with Exceptionally Large Photoconversion Efficiencies. *Acs Nano.* 2012. **6**(5): 4045–4053.
5. D'yachenko, O.G., Istomin, S.Y., Abakumov, A.M. et al. Synthesis, structure, and properties of mixed niobium (IV,V) oxides. *Inorg Mater.* 2000. **36**(3): 247–259. https://doi.org/10.1007/BF02757930
6. A. Rozina, A. Zoolfakar, A. O'Mullane, M. Austin, & K. Kalantar-zadeh. Thin films

and nanostructures of niobium pentoxide: fundamental properties, synthesis methods and applications. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014. **38**: 15683–15703. https://doi.org/10.1039/C4TA02561J

7. Ujells A. Strukturnaja neorganicheskaja himija V. 2. M.: Mir. 1987. 696 p. (in Russian)
8. James E. House. Inorganic Chemistry Third Edition. 2020. Academic Press. 978 p.
9. Lukomskij Ju.Ja, Gamburg Ju.D. Fizikohimicheskie osnovy jelektrohimii. Dolgoprudnyj: Intellekt, 2008. 424 p. (in Russian).
10. Levinskij Ju. V., Patrikeev Ju. B., Filjand Ju. M. Vodorod v metallah i intermetallidah. Spravochnik. M: Nauchnyj mir. 2017. 546 p. (in Russian).
11. Dergachjov Ju.M. Model' adsorbcii vodoroda metallami. Neorganicheskie materialy. 2009. **45**(8): 930–933 (in Russian).
12. Dergachjov Ju.M. Absorbcija vodoroda perehodnymi metallami Neorganicheskie materialy. 2006. **42**(2): 147–150 (in Russian).
13. Bedoch A., Koga G., Nogueira R., Zepon G. On the electrochemical hydrogenation of Nb: An insight into the effect of hydrogen absorption on the kinetics of the hydrogen evolution reaction. *Electrochimica Acta*. 2021. **389**(1): 138626. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138626
14. Andreev Ju.Ja. Jenergetika vydelenija vodoroda na metallah s uchetom ih poverhnostnoj jenergii. Fizikohimija poverhnosti i zashhita materialov. 2012. **48**(3): 242–248 (in Russian).
15. Fetter K. Jelektrohimicheskaja kinetika. M.: Himija. 1967. 856 p. (in Russian).
16. Frumkin A.N. Izbrannye trudy: Perenaprjazhenie vodoroda. M.: Nauka, 1988. 240 p. (in Russian).
17. Lidin R.A., Andreeva L.L., Molochko V.A. Konstanty neorganicheskih veshhestv. Spravochnik. 3-e izd. M.: 2008. 685 p. (in Russian).

Стаття надійшла 08.08.2021.