

А.Б. Величенко, О.И. Касьян, В.А. Кныш, Т.В. Лукьяненко

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ОКСИДЫ ВЕНТИЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ: ПОЛУЧЕНИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

Показано, что полупроводниковые свойства композиционных электродов Ti_xO_y/Pt определяются природой материала подложки, толщиной платинового покрытия и температурой обработки. Установлено, что в процессе осаждения тонких слоев платины на титановую основу образуется композиционное покрытие, состоящее из оксидов титана, металлического титана, интерметаллида Ti_xPt_y и платины. Термическая обработка таких материалов ведет к существенным изменениям их морфологии, обусловленным распределением Pt по поверхности и в объеме за счет диффузии и спекания. Показано, что морфология поверхности электродов и фазовый состав Ti_xO_y/Pt и Ebonex®/Pt зависят от содержания платины, температуры и времени обработки. Впервые идентифицированы две новые фазы систем титан–кислород и титан–платина–кислород. Предложено использовать пик восстановления кислородосодержащих соединений платины на инверсионной вольтамперограмме в качестве корреляционного параметра для прогнозирования электрокаталитической активности композиционных электродов Ti_xO_y/Pt по отношению к реакции выделения кислорода. Установлено, что частицы дисперсной фазы в суспензионном электролите осаждения заряжены положительно и в присутствии ионов Pb^{2+} склонны к агрегатированию. При введении в раствор додецилсульфата натрия происходит перезарядка поверхности частиц дисперсной фазы за счет специфической адсорбции ПАВ. Предложен расширенный коллоидно-химический механизм образования композиционных материалов на основе диоксида свинца при осаждении из суспензионных электролитов. Частицы дисперсной фазы могут доставляться к поверхности электрода, как за счет диффузии, так и миграции, образуя композиционное покрытие диоксид свинца – оксид или металл дисперсной фазы. Состав композиционного материала зависит от режимов электролиза, заряда частиц дисперсной фазы и электрода, состава и коллоидно-химических свойств суспензионного электролита. Полученные композиционные материалы, могут быть рекомендованы в качестве электрокатализаторов с увеличенным в 2–4 раза ресурсом работы для разрушения токсичных органических соединений.

Ключевые слова: композиционные аноды, оксиды вентильных металлов, платина, PbO_2 , электрокаталитическая активность.

1. Введение

Электрокатализ является одним из наиболее интенсивно развивающихся разделов современной электрохимии. Несмотря на это до сих пор не существует научной теории предвидения каталитического действия и подбора электрокатализаторов, а выбор оптимальных условий проведения процессов проводится эмпирически. Создание теории невозможно бездостаточно глубоких знаний о механизмах электроката-

литических процессов и о влиянии условий получения катализаторов на их физико-химические свойства. Поэтому разработка научных основ анодных процессов, протекающих по электрокаталитическому механизму при высоких потенциалах с участием хемосорбированных кислородосодержащих частиц, является одной из актуальных задач. Несмотря на многообразие таких реакций, они имеют общие фундаментальные закономерности, для выявления

которых необходимо провести комплексные исследования электрохимических процессов на анодных материалах с различными физико-химическими свойствами.

Разработка методов направленного синтеза новых материалов с заданными свойствами является одним из приоритетных направлений современной науки. Композиционные материалы, содержащие оксиды вентильных металлов, находят широкое применение в качестве катализаторов, фото- и электрокатализаторов, а также в электрохимических процессах синтеза сильных окислителей, разрушения органических и неорганических веществ, загрязняющих воду, активного слоя малоизнашиваемых анодов для гальванотехники и гидрометаллургии. Известны различные способы получения материалов данного типа, например, золь-гель технологии, плазмохимический, химическое осаждение из растворов в присутствии восстановителей и т.д. При этом прямой или комбинированный электрохимические методы следует выделить как одни из наиболее перспективных, которые благодаря простоте реализации и возможностям плавного изменения технологических параметров процессов позволяют управлять составом и свойствами композитов в широких пределах.

Необходимо отметить, что не существует универсальных анодных материалов, которые были бы пригодны для использования в системах любого типа. Это связано с существенными отличиями как в составах растворов, так и требованиях к малоизнашиваемым анодам. Так, например, если в процессах электросинтеза требуется высокая селективность и электрокаталитическая активность по отношению к целевому процессу, то в гальванотехнике скорости окисления компонентов электролитов должны быть сведены к минимуму, а в качестве основной реакции предпочтительно иметь выделение кислорода из воды. К сожалению, в настоящий момент не существует общей стратегии создания и выбора анодных материалов, поэтому для каждого конкретного процесса такая задача решается с использованием индивидуального подхода.

В данном обзоре представлены результаты наших работ за последние 10 лет, которые посвящены двум разным типам композиционных материалов, содержащих оксиды вентильных металлов: композиты системы Ti–O–Pt, синтезированные комбинированным электрохимически-пиролитическим способом и композиты диоксид свинца – оксиды вентильных металлов, полученные путем электроосаждения из суспензионных электролитов.

2. Композиционные материалы системы Ti–O–Pt

2.1. Физико-химические и электрохимические свойства термообработанного платинированного титана

Электроды на основе Ti/Pt можно получать как гальваническим осаждением металла, так и пиролитическим восстановлением платины из ее солей. В последнем случае за счет взаимодействия с кислородом воздуха поверхность платины окисляется с образованием в поверхностном слое композитов, содержащих оксиды платины и титана. В нашем случае был использован комбинированный метод получения платинированного титана [1]: в первой стадии на поверхность титана гальванически осаждали тонкое не сплошное покрытие платины, а во второй – электрод термически обрабатывали при различных температурах. Этот способ позволяет расширить возможности получения композиционных материалов, которые существенно отличаются от традиционного платинированного титана, как составом поверхностного слоя, так и электрокаталитической активностью.

Для выяснения отличий в природе и количестве оксидов платины, образующихся в области потенциалов РВК на Pt и Ti/Pt-электродах, был использован метод инверсионной вольтамперометрии (ИВА) с линейной разверткой потенциала [1–5]. ИВА для Ti/Pt-электродов с низким содержанием платины (2 мг/см²) представлены на рис. 1. Как следует из полученных данных, потенциал и ток пика восстановления оксидов платины для Ti/Pt зависит от температуры обработки, что связано с образованием при высоких температурах смешанных оксидов титана и платины с фазовой перегруппировкой с частичным диспергированием электрохимически активных соединений Pt на поверхности электрода [5].

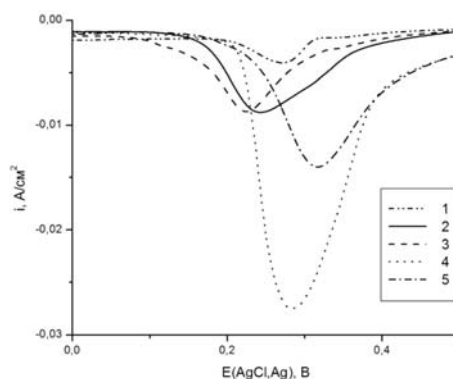


Рис. 1. Пик восстановления оксидов платины на ВА с линейной разверткой потенциала при 100 мВ/с в растворе 1М хлорной кислоты для Pt (1) и Ti/Pt (2 мг Pt на см²), полученного без термообработки (2) и термообработанного при 503 (3), 583 (4) и 683 К (5)

Для платинированных титановых электродов с содержанием платины 8 мг/см² увеличиваются значения потенциалов пиков катодного восстановления оксидов платины (рис. 2). Поскольку толщина активного слоя таких материалов существенно больше, такие покрытия являются равномерными [5], потенциалы пиков для электродов, термообработанных при 503 К и 583 К, совпадают. Вероятно, процессы взаимного проникновения материала активного покрытия и подложки за счет термической диффузии для толстых платиновых покрытий выражены в меньшей степени. Ток пика для термообработанного при 583 К Ti/Pt несколько выше, что, как и в случае тонких платиновых покрытий, обусловлено ростом истинной поверхности активного слоя [1,5]. Термообработка при 683 К приводит к термической диффузии платины вглубь титана и ее окислению в следствии чего ток пика снижается. При этом увеличение потенциала пика свидетельствует об образовании смешанных оксидов титана и платины [5].

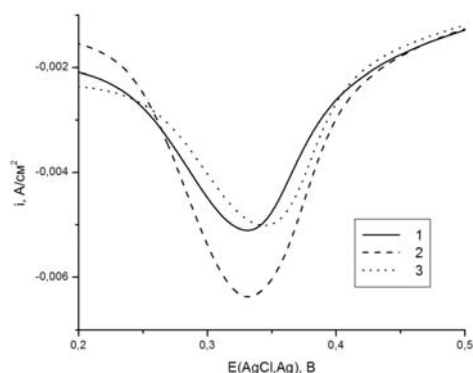


Рис. 2. Пик восстановления оксидов платины на ВА с линейной разверткой потенциала при 100мВ/с в растворе 1 М хлорной для Ti/Pt-электродов (8 мг Pt на см²), термообработанных при 503 (1), 583 (2) и 683 К (3)

Согласно полученным данным (табл. 1) [1,5], коэффициент α в уравнении Тафеля зависит от условий получения электродного материала. Следует также отметить, что для всех рассмотренных случаев наблюдаются высокие наклоны поляризационных кривых, построенных в полулогарифмических координатах. Значения наклонов (табл. 1), существенно превышающие теоретически возможные, и линейный характер приведенных зависимостей однозначно указывает на наличие полупроводниковой составляющей емкости электрода. Полупроводниковые свойства электродов обусловлены образованием диоксида титана, который, является полупроводником n-типа. Характеристики диоксида титана как полупроводника в значительной степени зависят от способа получения и определяются толщиной оксидной пленки, стехиометрией оксида и его аллотропной формой. Так, например, при обработке металлического титана на воздухе при 683 К в течение одного часа на его поверхности образуется оксидная пленка, являющаяся полупроводником n-типа с потенциалом плоских зон равным $-0,589$ В и концентрацией носителей равной $6 \cdot 10^{20}$ см⁻³ [5]. Столь высокая концентрация носителей, очевидно, обусловлена маленькой толщиной оксидной пленки и ее нестехиометричностью, в результате чего поверхность не сильно обеднена электронами, поскольку металлический титан выступает их донором.

Исследуемые электроды являются высоколегированными полупроводниками, поскольку донором электронов в этом случае помимо металлического титана будет выступать еще и платина. Потенциал плоских зон электрода, не подвергнувшегося термообработке, значительно выше (табл. 1) соответствующих величин для термообработанных электродов. С увеличением температуры обработки значение потенциала плоских зон и концентрация носителей растет, что

Таблица 1

Величины наклона полулогарифмических зависимостей потенциала от тока и полупроводниковые свойства композиционных титан-платиновых электродов [1,4,5]

Характеристика Ti/Pt-электрода		Величина отсекаемого отрезка (a) и наклона (b) поляризационных кривых		Полупроводниковые характеристики	
Содержание Pt, мг/см ²	Температура обработки, К	a, В	b, мВ	E _{FB} , В	N·10 ⁻²³ , см ⁻³
2	298	1,94	157	0,788	6,8
	503	1,88	134	0,337	5,2
	583	1,84	140	0,412	14
	683	1,85	147	0,487	16
8	298	2,14	212	0,650	2,8
	503	1,99	161	0,214	1,3
	583	2,00	178	0,530	3,7
	683	1,99	167	0,510	2,0

может быть обусловлено термической диффузией легирующего элемента (платины) вглубь титановой подложки, которая сопровождается более равномерным его распределением с возрастанием температуры обработки.

Для Ti/Pt-электродов с большим содержанием платины число носителей практически не зависит от температуры обработки электрода. Наблюдаемый эффект можно объяснить тем, что у электродов с большим содержанием платины ее количество на поверхности не меняется, как в случае тонких покрытий, поскольку они являются менее дефектными. Анод, который не подвергался термической обработке, характеризуется высоким значением потенциала плоских зон (табл. 1), что обусловлено значительным количеством платины (доноров электронов) на его поверхности. В результате этого обеднение полупроводника носителями происходит при большем потенциале. Термическая обработка такого материала приводит к окислению платины кислородом воздуха, а также его диффузии к титановой основе и образованию большего количества диоксида титана. При этом потенциал плоских зон снижается. Увеличение температуры обработки до 583 К ведет к росту потенциала плоских зон, что может быть обусловлено термической диффузией Pt вглубь подложки и ее распределению по объему диоксида титана. Дальнейший рост температуры не приводит к заметному изменению полупроводниковых свойств, поскольку в случае толстых платиновых покрытий процессы термодиффузии протекают с большими затруднениями.

Таблица 2

Сопоставление величины количества электричества, затраченного на восстановление оксидов Pt, образующихся в области потенциалов РВК с электрокаталитической активностью термообработанного Ti/Pt электрода [1,4,5]

Электрод Ti/Pt		Q, мКл	I, mA (E=1,8 В)
Содержание Pt, мг/см ²	Температура обработки, К		
2	503	0,58	35,5
	583	2,67	162,9
	683	1,01	95,7
8	503	0,55	50,0
	583	0,65	62,4
	683	0,57	51,0

Поскольку пик восстановления кислорода на ИВА характеризует количество электрохимически активных соединений Pt на поверхности Ti/Pt-электродов, величина количества электричества, идущего на восстановление оксидов платины, может быть использована для прогнозирования электрокаталитической активности тер-

мообработанных материалов с одинаковым содержанием Pt. Как следует из полученных данных (табл. 2), электрокаталитическая активность термообработанных Ti/Pt-электродов увеличивается с ростом площади пика (количества электричества). Величина количества электричества, затраченного на восстановление оксидов Pt для электродов, термообработанных при 583 К, имеет максимальное значение. Это может быть обусловлено тем, что в таких условиях происходит термическая диффузия платины по поверхности, в то время как обработка при более высоких температурах приводит к инкапсулированию платины оксидами титана [1,5].

2.2. Физико-химические и электрохимические свойства материалов на основе субоксидов титана

Материалы на основе субоксидов титана, которые в настоящий момент выпускаются в промышленных масштабах под торговой маркой Ebonex®, представляют значительный интерес для их использования в качестве малоизнашиваемых анодов в системах, где требуется низкая электрокаталитическая активность по отношению к окислению компонентов электролита [1,6–10]. Вместе с тем, сам Ebonex® имеет ряд недостатков, которые делают нецелесообразным его использование в неизменном виде в качестве анодных материалов. Для устранения этих недостатков на Ebonex® наносят тонкий слой электрокатализатора – платины. В этом случае дополнительной возможностью управления электрокаталитической активностью и селективностью электродного материала может быть термическая обработка, которая позволит изменять физико-химические и электрохимические свойства исходных материалов в широких пределах [6–10]. Процедура получения материалов данного типа состояла из трех стадий: предварительная механическая и химическая обработка коммерческого Ebonex®, электролитическое нанесение тонкого не сплошного слоя платины на поверхность подложки с последующей термической обработки в воздушной атмосфере [1].

Для оценки изменений фазового состава электродов в зависимости от условий их получения были проведены измерения методом рентгено-фазового анализа (РФА). Исследованные образцы Ebonex® без платинового покрытия отличаются между собой по фазовому составу в зависимости от температур и времени обработки. Исходя из литературных данных, основу материала-керамики Ebonex® составляют оксиды титана общей формулы Ti_nO_{2n-1} (n=4–10: Ti₄O₇, Ti₅O₉, Ti₆O₁₁, Ti₇O₁₃, Ti₈O₁₅, Ti₉O₁₇, Ti₁₀O₁₉), получаемые по различным методикам. По массовому соотношению преобладают Ti₄O₇, Ti₅O₉ и Ti₆O₁₁. При этом разные фирмы-производители

ли не указывают точно количественный состав своего материала. С кристаллохимической точки зрения общими для них является триклинная симметрия и подобная метрика элементарной ячейки. Это усложняет проведение РФА на прецизионном уровне, так как кристаллическая структура всех этих фаз установлена методами монокристалла, и даже по ним теоретические дифрактограммы одной и той же фазы могут различаться интенсивностями максимальных пиков, появлением дополнительных максимумов, перекрытием максимумов в присутствии в образце двух и более близкородственных фаз.

Результаты РФА образцов представлены в табл. 3 [1,8]. Как следует из полученных данных, основной фазой используемого коммерческого Ebonex® является Ti_6O_{11} . При термообработке система действительно начинает добирать кислород и уже при температуре 503 К в качестве одной из фаз появляется диоксид титана в виде голландита, представляющего собой гидратированную форму оксида в виде $TiO_2(H)$, что обеспечивает облегченную диффузию катионов по решетке. Эта полиморфная форма включает в себя двойную цепочку октаэдров TiO_6 образующих (2×2) туннели. При этой температуре обработки фаза Ti_6O_{11} как бы расщепляется на две – Ti_5O_9 и TiO_2 [8], что, скорее всего, связано с недостаточной скоростью диффузии кислорода из газовой фазы в твердую. В связи с этим более термодинамически стабильный диоксид титана добывает кислород из фазы Ti_6O_{11} .

С дальнейшим увеличением температуры при фиксированном времени обработки трансформация системы продолжается и при 583 К

вместо Ti_5O_9 появляется новая фаза оксида титана, идентифицированная впервые [1,8]. При температуре 683 К количество кислорода в системе возрастает, что приводит к дополнительному появлению TiO_2 в виде рутила. При этом увеличение времени обработки ведет к полному исчезновению фазы Ti_5O_9 . Таким образом, температура и время обработки Ebonex® оказывает значительное влияние на фазовый состав системы.

Как видно из табл. 4, обработка покрытий при более высокой температуре и увеличение времени этой обработки, существенно увеличивает размер зерен фазы и также увеличивается параметр элементарной ячейки для фазы платины, приближаясь к таковому для чистой платины ($a=3,9236 \text{ \AA}$) (683 К, 4 ч). Особо необходимо отметить, что наряду с этим существенно снижаются внутренние напряжения металлического покрытия (практически в 4 раза), что позволяет также значительно улучшить механическую стабильность электродов в процессе их эксплуатации [1,8]. Это очень важно, поскольку одной из проблем систем оксид-металл являются скалывающие напряжения, приводящие к быстрому механическому разрушению активного слоя МИА и, как результат, низкому ресурсу работы таких электродов.

Как следует из полученных данных [1,7–10], морфология поверхности электродов, как и их фазовый состав, зависят от толщины покрытий платиной, температуры и времени обработки. При термообработке образуется фаза диоксида титана голландит, существование которой облегчает диффузию платины вглубь подложки

Таблица 3

Результаты РФА образцов Ebonex®, не покрытых платиной

Характеристика образца (температура, время обработки)	Фазовый состав, ПГ/СП ¹	Параметры элементарной ячейки (\AA , °) ²			Литература
		a/α	b/β	c/γ	
Ebonex®	Ti_6O_{11} P-1/aP34	5,554/89,81	7,128/79,78	9,715/71,51	1,8,9
Ebonex® 503 К, 1 ч	Ti_5O_9 P-1/aP28	5,567/69,80	7,114/74,97	8,485/71,52	1,8,9
	Ti_6O_{11} P-1/aP34	5,553/89,78		9,716/71,48	1,8,9
Ebonex® 583 К, 1 ч	TiO_2 hollandite I4/m/tI24	10,061	7,127/79,76	2,944	1,8,9
	Ti_6O_{11} P-1/aP34	5,553/89,77	7,126/79,77	9,716 / 71,51	1,8,9
Ebonex® 683 К, 1 ч	Ti_5O_9 P-1/aP28	5,565/69,81	7,112/75,01	8,483/71,55	1,8,9
	Ti_6O_{11} P-1/aP34	5,548/89,77		9,712/71,51	1,8,9
	TiO_2 hollandite I4/m/tI24	10,178	7,122/79,76	2,981	1,8,9
	TiO_2 rutile P4 ₂ /mnm/tP6	4,595		2,950	
Ebonex® 683 К, 4 ч	Ti_6O_{11} P-1/aP34	5,540/89,85	7,141/79,87	9,731/71,70	1,8,9
	TiO_2 hollandite I4/m/tI24	10,261		2,870	1,8,9
	TiO_2 rutile P4 ₂ /mnm/tP6	4,603		2,966	

Примечания: ¹ – пространственная группа/символ Пирсона. Приведена стандартизированная метрика элементарной ячейки; ² – приведены уточнённые параметры со средними стандартными отклонениями 0,005 для периодов и 0,01 для углов; ³ – не идентифицированная фаза. Фактически, чётко проявляется один максимальный пик при ~ 14,80 °2θ.

Параметр элементарной ячейки фазы платины (ПГ Fm-3m, СП cF4, структурный тип Cu) как составляющей покрытия на Ebonex®/Pt (4 мкм) и характеристики микроструктуры [1]

Характеристика образца (температура, время обработки)	Параметр элементарной ячейки a (Å)	Средний размер доменов когерентного рассеивания (Å) ¹	Среднее максимальное внутреннее напряжение (%%) ²
Ebonex®/Pt	3,840(3)	47±23	198(70)
Ebonex®/Pt 503 К, 1 ч	3,842(4)	46±24	207(77)
Ebonex®/Pt 583 К, 1 ч	3,854(8)	53±19	161(49)
Ebonex®/Pt 683 К, 1 ч	3,898(3)	67±16	116(5)
Ebonex®/Pt 683 К, 4 ч	3,9111(17)	154±26	51(8)

Примечания: ¹ – в первом приближении – средний размер зерна фазы; ² – Фактически деформация – микронапряжения в кристаллической решётке.

и может приводить к существенному изменению физико-химических свойств материалов. При температуре обработки Ebonex® 583 К формируется новая фаза оксида титана, идентифицированная впервые. Установлено, что без термообработки платиновое покрытие в значительной степени является рентгеноаморфным, а его кристалличность возрастает с ростом температуры и времени обработки. При этом снижаются внутренние напряжения покрытия практически в 4 раза. При температурах обработки 683 К на образцах Ebonex®/Pt образуется новая фаза, которая, предположительно, является неизвестной ранее фазой системы Pt–Ti–O.

ЦВА Ebonex® указывает на значительную поляризуемость электрода [1], обусловленную высоким перенапряжением выделения кислорода и водорода. Нанесение слоя платины на Ebonex® приводит к увеличению активности электрода, проявляющееся в росте тока и снижении перенапряжения электрохимических процессов. ЦВА такого материала существенно отличается от соответствующей кривой для Ebonex® и по виду напоминает вольтамперограмму для платинированного титана [1,7,10]. Термическая обработка электродов не оказывает влияния на перенапряжение выделения кислорода, поскольку во всех случаях электрохимически активной остается металлическая платина. Ток РВК снижается при термической обработке Ebonex®/Pt-электродов при 503 К. Вероятно, это связано с окислением платины при взаимодействии с кислородом воздуха и ее диффузией в глубь подложки, что ведет к уменьшению ее количества на поверхности Ebonex®/Pt-электродов. Дальнейшее увеличение температуры обработки не приводит к изменению тока РВК. Следует отметить, что ЦВА Ebonex®/Pt, термообработанного при 583 К, существенно отличается от кривых, полученных для остальных электродов [9], что обусловлено наличием новой фазы Ti–O для термообработанного при

583 К Ebonex®.

Для выяснения отличий в природе и количестве оксидов платины, образующихся в области потенциалов РВК на Ebonex®/Pt-электродах, использовали метод инверсионной вольтамперометрии (ИВА) с линейной разверткой потенциала. Полученные данные представлены на рис. 3. Электрод с содержанием Pt 2 мг/см², который не подвергался термообработке, характеризуется значительным током заряжения и хорошо выраженным пиком восстановления оксидов платины, что, скорее всего, обусловлено высокой дисперсностью платинового покрытия на поверхности. Термическая обработка электрода при 503 и 583 К ведет к снижению тока пика фазовых оксидов платины и незначительному уменьшению его потенциала.

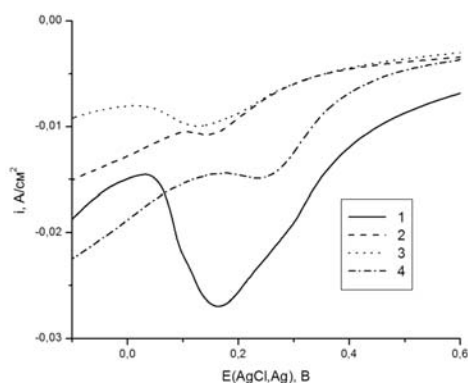


Рис. 3. Пик восстановления оксидов платины на ВА с линейной разверткой потенциала при 100 мВ/с в растворе 1 М хлорной кислоты для Ebonex®/Pt-электродов без термообработки (1), термообработанных при 503 (2), 583 (3) и 683 К (4)

Наблюдаемый эффект обусловлен уменьшением количества электрохимически активных соединений платины на поверхности за счет ее диффузии вглубь подложки [9,10]. Процессы термической диффузии облегчаются за счет об-

разования TiO_2 в виде голландита при термообработке Ebonex®. Следует отметить также падение тока заряжения при термообработке электрода, что служит дополнительным доказательством уменьшения площади истинной поверхности анода за счет спекания [9].

Увеличение температуры обработки до 683 К ведет к изменению характера пика катодного восстановления оксидов платины, которое, в основном, проявляется в значительном росте потенциала. При этом также существенно возрастает ток заряжения. Наблюдаемый эффект, согласно данным рентгеновской дифракции [8], обусловлен образованием смешанных оксидов титана и платины в результате фазовой перегруппировки с частичным диспергированием электрохимически активных соединений Pt на поверхности электрода. Дополнительным подтверждением этому является изменение морфологии поверхности электрода. Следует также отметить, что процессы диффузии Pt для такого электрода затрудняются, поскольку при высоких температурах часть голландита начинает переходить в рутил.

Ebonex®/Pt-электрод с содержанием Pt 8 мг/см², полученный без термообработки, характеризуется острым пиком восстановления фазовых оксидов платины. Потенциал пика смещен в сторону отрицательных значений, относительно пика, полученного на гладкой Pt (рис. 4,а). Ток пика и ток заряжения, выше соответствующих величин для Pt, что обусловлено развитой поверхностью Ebonex®/Pt. Обработка электрода при 503 К приводит к существенному возрастанию тока пика и тока заряжения (рис. 4,б), что, согласно данным СЭМ, обусловлено возрастанием площади истинной поверхности за счет термической диффузии Pt. По-

тенциал пика смещается в сторону положительных значений. По мере увеличения температуры скорость термической диффузии платины в объем подложки возрастает, что приводит к снижению количества металлической Pt на поверхности и, как результат, уменьшению тока пика восстановления фазовых оксидов. Падение тока заряжения с увеличением температуры обработки свидетельствует об уменьшении площади поверхности за счет спекания. Для электрода, обработанного при 583 К, потенциал пика приближается к соответствующему значению для Pt, что обусловлено возрастанием равномерности распределения Pt по поверхности.

Термообработка Ebonex®/Pt-электрода при 683 К приводит к смещению потенциала пика в отрицательную область, что, вероятно, обусловлено образованием при таких температурах фазы рутила, в результате чего при анодной поляризации образуются более прочно связанные слои хемосорбированного кислорода. Увеличение времени термической обработки приводит к снижению тока заряжения (рис. 5) за счет уменьшения площади истинной поверхности при спекании. При этом количество электричества, идущее на восстановление оксидов платины, не изменяется. Это связано с тем, что при увеличении времени обработки все большая часть голландита переходит в рутил, что, в свою очередь, затрудняет термическую диффузию Pt.

Следует отметить, что увеличение температуры обработки от 503 до 683 К ведет к увеличению площади (количества электричества) пика восстановления оксидных слоев платины для тонких покрытий (с 0,13 до 0,40 мКл) и уменьшению для покрытий с большей толщиной (с 3,89 до 1,98 мКл). Скорее всего, это связано с тем, что для электродов с низким содержанием

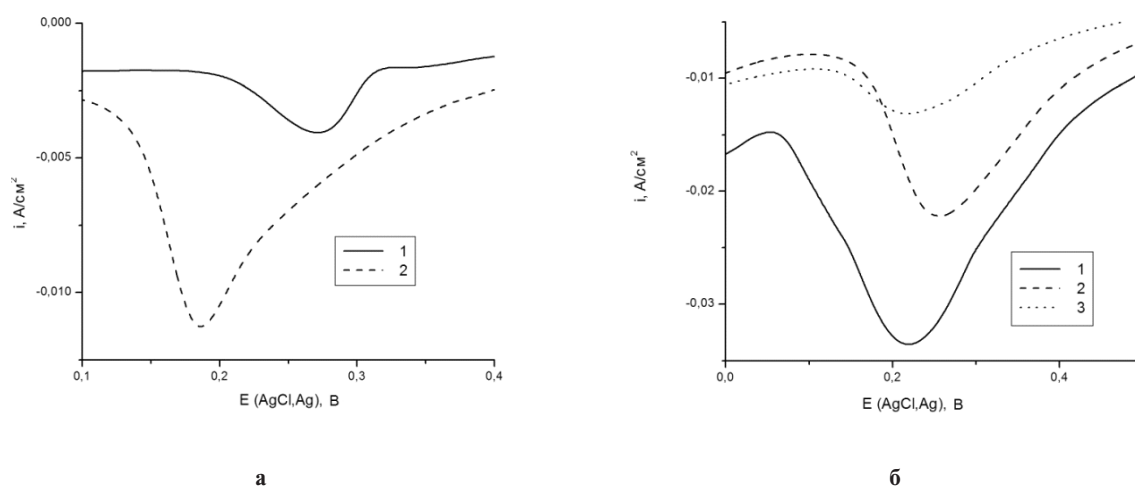


Рис. 4. Пик восстановления оксидов платины на ВА с линейной разверткой потенциала при 100 мВ/с в растворе 1 М хлорной кислоты для электродов, полученных без термообработки (а): 1 – Pt; 2 – Ebonex®/Pt с толщиной активного слоя 4 мкм; и Ebonex®/Pt-электродов с толщиной активного слоя 4 мкм термообработанных (б) при: 1 – 503, 2 – 583, 3 – 683 К

платины происходит поверхностная термическая диффузия Pt, в то время как для толстых платиновых покрытий более выражены процессы диффузии в объем подложки.

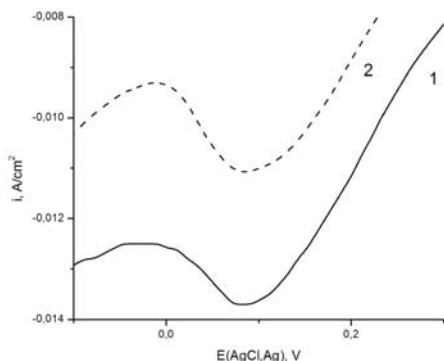


Рис. 5. Пик восстановления оксидов платины на ВА с линейной разверткой потенциала при 100 мВ/с в растворе 1М хлорной кислоты для Ebonex®/Pt-электродов с толщиной активного слоя 4 мкм термообработанных при 410°С в течение 2 (1) и 4 ч (2)

Для электродов, с содержанием платины 8 мг/см² перенапряжение выделения кислорода растет с увеличением температуры и времени обработки, что, вероятно, обусловлено термической диффузией Pt вглубь подложки [10]. Во всех случаях наблюдаются высокие наклоны поляризационных кривых (табл. 5), построенных в полулогарифмических координатах. Значения наклонов, существенно превышающие теоретически возможные, и линейный характер приведенных зависимостей однозначно указывает на наличие полупроводниковой составляющей емкости электрода. В связи с этим были проведены исследования полупроводниковых свойств Ebonex®/Pt-электродов методом электродного импеданса. Согласно полученным данным, изучаемые материалы являются полупроводниками n-типа и при их анодной поляризации выше потенциала плоских зон, будет на-

блюдаться обеднение полупроводника носителями. Это, в свою очередь, приведет к уменьшению емкости полупроводниковой составляющей и, как результат, возрастанию наклона поляризационной кривой, построенной в полулогарифмических координатах. С увеличением температуры обработки значение потенциала плоских зон, как правило, растет (табл. 5), что может быть обусловлено термической диффузией легирующего элемента (платины) вглубь Ebonex® и более равномерным его распределением с возрастанием температуры обработки. При этом снижается число носителей, что вызвано окислением платины, в результате чего уменьшается число свободных электронов. Электроды, полученные термообработкой при 583 К выпадают из общей закономерности. Вероятно, это обусловлено образованием при данной температуре новой фазы Ti–O, которая может вносить свой вклад в полупроводниковые свойства полученных таким способом материалов.

Как следует из полученных данных, наблюдается взаимосвязь между пиком восстановления кислорода, потенциалом плоских зон и электрокаталитической активностью термообработанного платинированного Ebonex® с содержанием платины 2 мг/см². Так, увеличение температуры обработки с 503 до 683 К приводит к увеличению количества электричества, идущего на восстановление оксидов платины, с 0,13 до 0,40 мКл и к росту потенциала плоских зон. При этом электрокаталитическая активность электрода по отношению к реакции выделения кислорода возрастает почти в 1,5 раза (при потенциале 2,2 В ток РВК увеличивается с 76 до 102 мА/см²).

Скорее всего, в этом случае проявляются одновременно два однонаправленных эффекта. С одной стороны, увеличивается количество лабильных кислородсодержащих соединений платины, что ведет к росту скорости выделения кислорода, а с другой стороны несколько умень-

Таблица 5

Величины наклона полулогарифмических зависимостей потенциала от тока и полупроводниковые свойства Ebonex®/Pt-электродов [1,9,10]

Ebonex®/Pt-электрод		Величина отсекаемого отрезка (а) и наклона (b) поляризационных кривых		Полупроводниковые характеристики	
Содержание Pt, мг/см ²	Температура обработки, К	a, В	b, В	E _{FB} , В	N·10 ⁻²³ , см ⁻³
2	298	2,38	0,381	0,550	74,0
	503	2,22	0,275	0,656	4,8
	583	2,29	0,314	0,833	9,0
	683	2,1	0,222	0,843	1,7
8	298	2,12	0,294	0,465	100
	503	2,21	0,307	0,570	28
	583	2,45	0,389	0,439	6,3
	683	3,07	0,425	0,666	0,027

шается потенциал РВК за счет уменьшения вклада полупроводниковой составляющей. Как было указано ранее, для электродов с большим количеством Pt в активном слое сильнее выражены процессы диффузии металла в глубь подложки, в связи с чем количество электричества, идущее на восстановление оксидов платины, с увеличением температуры обработки с 503 до 683 К уменьшается с 3,89 до 0,63 мКл. Наряду с этим возрастает перенапряжение РВК (при постоянном значении тока), в связи с уменьшением количества платины на поверхности. Таким образом, пик восстановления оксидов платины на ИВА может быть использован в качестве корреляционного параметра при оценке электрокаталитической активности Ebonex®/Pt-электродов по отношению к процессу выделения кислорода.

3. Композиционные материалы на основе диоксида свинца

При электроосаждении диоксида свинца из суспензионных электролитов формируются композиционные материалы, содержащие частицы дисперсной фазы [11]. Состав композиционных материалов, полученных электрохимическими методами, в значительной степени определяется природой и коллоидно-химическими свойствами суспензионного электролита. Основными характеристиками суспензионного электролита являются размер частиц дисперсной фазы, значение электрокинетического потенциала и рН нулевого заряда оксида.

Поверхность оксидов металлов покрыта протонами и гидроксильными группами, с существованием которых (при отсутствии внешней поляризации) связано возникновение заряда и скачка потенциала на границе раздела фаз. Большое значение в формировании композиционного покрытия имеет величина pH_0 (рН при котором поверхность оксида не заряжена), которая позволяет оценить знак заряда частиц дисперсной фазы в электролите. В частности, заряд частиц дисперсной фазы является одним из факторов, влияющим на доставку инертного оксида и их взаимодействия с поверхностью электрода при формировании композиционных покрытий. Согласно данным потенциометрических измерений pH_0 TiO_2 равен 6,36, ZrO_2 – 6,82 [11], поэтому частицы дисперсной фазы в электролитах осаждения PbO_2 , содержащих 0,1 М

HNO_3 имеют положительный заряд. При внесении навески порошка дисперсной фазы в раствор может происходить его подкисление или подщелачивание в зависимости от природы, адсорбирующихся соединений. На заряд частицы и значение pH_0 могут оказывать существенное влияние компоненты электролита, способные адсорбироваться на соответствующих оксидах. Основным компонентом электролита для получения PbO_2 является нитрат свинца. Нитрат-ионы не адсорбируются на частицах дисперсной фазы [11]. Для оценки возможного влияния ионов Pb^{2+} на заряд оксидов дисперсной фазы были проведены адсорбционные измерения. Выяснено, что при введении в раствор ионов Pb^{2+} , происходит адсорбция последних на порошках TiO_2 и ZrO_2 .

Адсорбция ионов свинца на частицах дисперсной фазы подчиняется эмпирическому уравнению Фрейндлиха. Согласно данным потенциометрических измерений [11], pH_0 TiO_2 и pH_0 ZrO_2 в присутствии ионов свинца смещается в кислую область, что является экспериментальным доказательством специфического характера адсорбции Pb^{2+} на исследуемых оксидах. Добавки органических веществ (чаще всего ПАВ и ПЭ) оказывают влияние на электроосаждение, состав и свойства оксидных материалов. В качестве добавки в электролит осаждения был выбран анионный ПАВ – додецилсульфат натрия ($C_{12}H_{25}SO_4Na$). Установлено, что при введении в электролит осаждения ПАВ, последний адсорбируется на порошке TiO_2 . Адсорбция удовлетворительно описывается изотермой Фрумкина, из которой были рассчитаны адсорбционные параметры (табл. 6).

Значение предельной адсорбции на мелкодисперсном порошке, достигается при концентрации додецилсульфата натрия $3,8 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, в случае крупнодисперсного диоксида титана при концентрации ПАВ равной $3,2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Отличие значений предельной адсорбции обусловлено разной дисперсностью порошков диоксида титана. Адсорбция додецилсульфата натрия на порошке TiO_2 имеет слабый специфический характер, о чем говорит невысокое значение энергии адсорбционного взаимодействия. Также ПАВ адсорбируется на порошке ZrO_2 . Значение предельной адсорбции на ZrO_2 достигается при концентрации додецилсульфата на-

Таблица 6

Характеристики адсорбции [14]

Дисперсная фаза	Предельная адсорбция, моль/г	Адсорбционная постоянная, дм ³ /моль	Энергия адсорбционного взаимодействия, кДж/моль
TiO_2 (крупнод.)	$6,3 \cdot 10^{-6}$	288,14	-23,57
TiO_2 (мелкод.)	$1,75 \cdot 10^{-5}$	673,81	-25,6
ZrO_2	$1,2 \cdot 10^{-5}$	132,9	-21,67

трия равной $4 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ [14]. При адсорбции ПАВ на TiO₂ и ZrO₂ происходит смещение рН нулевого заряда оксида в щелочную область, что подтверждает вывод о специфическом характере адсорбции додецилсульфата натрия на частицах дисперсной фазы.

Адсорбция ПАВ на частицах дисперсной фазы может привести к перезарядке поверхности TiO₂, что в свою очередь вызовет изменение направления электрофоретического движения частиц. Направление и скорость миграции частиц дисперсной фазы к поверхности анода будет определяться, в частности, знаком электрокинетического потенциала. В результате измерений установлено, что электрокинетический потенциал диоксида титана в 0,1 М HNO₃ составляет 0,064 В (табл. 7), а диоксида циркония 0,096 В. Полученные результаты являются дополнительным доказательством наличия положительного заряда частиц в суспензионном электролите. Столь низкие значения ζ-потенциала обусловлены высокой концентрацией фонового электролита. При добавлении додецилсульфата натрия величина электрокинетического потенциала существенно меняется и составляет -0,18 В для TiO₂ и -0,24 В для ZrO₂ (табл. 7). Изменение знака и величины электрокинетического потенциала при добавлении додецилсульфата натрия, свидетельствует о перезарядке двойного электрического слоя частиц дисперсной фазы из-за адсорбции ПАВ. В присутствии анионного ПАВ в электролите частицы дисперсной фазы приобретают отрицательный заряд и получают возможность в процессе электролиза двигаться к положительно заряженной поверхности анода за счет электрофореза.

Исходя из полученных данных можно предположить, что адсорбция ионов Pb²⁺ и C₁₂H₂₅SO₄⁻ на поверхности оксидов может привести не только к изменению заряда, но и размеров частиц дисперсной фазы. Изучаемая система во всех случаях является полидисперсной [11]. При этом состав раствора оказывает значительное влияние на размер частиц дисперсной фазы, в частности, в электролитах осаждения PbO₂ наблюдается агрегатирование, сопровождающееся значительным увеличением размера частиц. Полученный гидролизом коллоидный диоксид титана обладает седиментационной устойчивостью.

Диаметр частиц дисперсной фазы составляет ≈5 нм.

Введение частиц оксидов вентильных металлов при электроосаждении PbO₂ позволяет получать широкий спектр композиционных материалов с различным содержанием дисперсной фазы в осадке, что дает возможность управлять физико-химическими, электрокаталитическими и фотокаталитическими свойствами полученных покрытий [11–19]. Развитие этих систем осложнено недостатком информации о кинетике электролитического электроосаждения PbO₂ в присутствии оксидов вентильных металлов, которые могут включаться в растущую оксидную матрицу. В большинстве случаев, оценка кинетических параметров электрохимических процессов, протекающих в суспензионных электролитах затруднена из-за неустойчивости этих систем во времени. В связи с этим исследование влияния частиц дисперсной фазы на закономерности осаждения PbO₂ проводили из электролитов содержащих наноразмерные частицы диоксида титана [15,16].

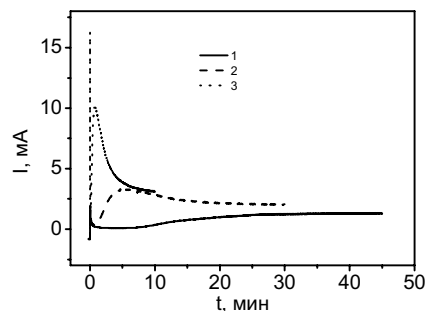


Рис. 6. Хроноамперограммы на Pt – электроде, полученные в 0,1 М HNO₃+0,1 М Pb(NO₃)₂+5 г/дм³ TiO_{2(колл.)} при потенциалах: 1 – E=1,35 В; 2 – E=1,40 В; 3 – E=1,50 В

Для изучения начальных стадий осаждения покрытия нами были получены хроноамперограммы. Типичную I–t кривую можно разбить на несколько участков (рис. 6): резкое увеличение тока вначале поляризации электрода, которое обусловлено его зарядением; площадка минимального тока (индукционный период), обусловленная накоплением промежуточных продуктов, участвующих в стадии кристаллизации; возрастание тока до стационарного значения (на данном участке образуется фазовая пленка ди-

Таблица 7

Значение электрокинетического потенциала частиц дисперсной фазы [14]

Дисперсная фаза	Размер частиц Ø, м	Концентрация электролита, г/л	Электрокинетический потенциал ζ, В
TiO ₂	35·10 ⁻⁹	0,1 М HNO ₃ +2 г/л TiO ₂	0,064
		0,1 М HNO ₃ +2 г/л TiO ₂ +0,0006 М ПАВ	-0,18
ZrO ₂	26·10 ⁻⁹	0,1 М HNO ₃ +2 г/л ZrO ₂	0,096
		0,1 М HNO ₃ +2 г/л ZrO ₂ +0,0005 М ПАВ	-0,24

оксида свинца на поверхности платинового электрода). Как следует из рис. 6, характер хроноамперограмм определяется потенциалом электрода. При низких поляризациях ($E=1,35$ В) наблюдается продолжительный индукционный период с дальнейшим очень медленным возрастанием тока с достижением стационарного значения тока. Такой характер хроноамперограммы указывает на медленное накопление промежуточных продуктов и кинетический контроль процесса кристаллизации диоксида свинца. Увеличение поляризации на 50 мВ ($E=1,40$ В) приводит к резкому снижению продолжительности индукционного периода. При этом на $I-t$ кривой до достижения стационарного тока (I_s) наблюдается размытый максимум (I_p), указывающий на появление диффузионных затруднений при кристаллизации. Незначительная разница между I_p и I_s свидетельствует о смешанном диффузионно-кинетическом контроле процесса кристаллизации. При переходе к высоким поляризациям ($E=1,5$ В) на хроноамперограммах практически отсутствует индукционный период, наблюдается максимум тока, в несколько раз превышающий значение I_s . В этом случае можно говорить о четко выраженном диффузионном контроле процесса кристаллизации оксида. При осаждении из электролита, содержащего коллоидный TiO_2 , происходит практически двукратное уменьшение продолжительности индукционного периода, повышение значения стационарного тока, появление более четко выраженного пика тока при меньшем времени поляризации [15,16]. Наблюдаемые эффекты обусловлены появлением новых центров кристаллизации диоксида свинца в виде коллоидных частиц TiO_2 находящихся на поверхности платинового электрода. В целом, наличие в растворе частиц электрохимически инертного оксида вентильного металла облегчает кристаллизацию диоксида свинца на металлическом электроде.

Были получены циклические вольтамперограммы на платиновом электроде, как в истинных, так и коллоидных растворах (рис. 7). На ЦВА (область сканирования потенциала 0–1,6 В) можно выделить несколько характерных участков. На анодном участке ЦВА при потенциалах более 1,4 В наблюдается экспоненциальный рост анодного тока за счет совместного протекания реакций окисления $Pb(II)$ и выделения кислорода. Следует отметить, что прямой и обратный ход анодных участков ЦВА не совпадают между собой. Наблюдаемый гистерезис указывает на изменение степени заполнения платинового электрода диоксидом свинца, что в свою очередь приводит к изменению перенапряжения анодных процессов. В первую очередь будут уменьшаться затруднения в кристаллизации PbO_2

на Pt электроде, покрытом тонким пористым слоем диоксида свинца. На катодной ветви ЦВА наблюдается максимум тока при потенциалах 0,9–1,2 В, обусловленный электрохимическим восстановлением диоксида свинца. Как было установлено ранее, площадь катодного пика характеризует количество образовавшегося на поверхности электрода диоксида свинца, что позволяет использовать этот параметр для качественной оценки скорости электроосаждения PbO_2 .

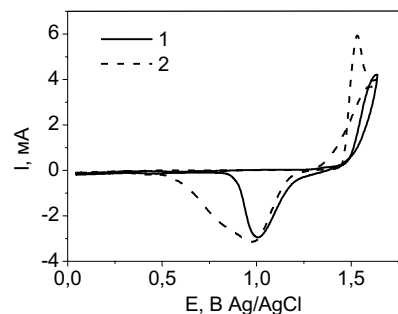
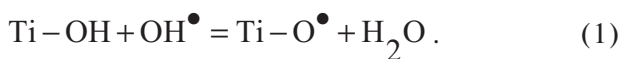


Рис. 7. Циклические вольтамперограммы на Pt электроде в растворе содержащем: 1 – 0,1 М HNO_3 +0,1 М $Pb(NO_3)_2$; 2 – 0,1 М HNO_3 +0,1 М $Pb(NO_3)_2$ +5,0 г/дм³ $TiO_{2(колл.)}$; $V=100$ мВ/с; при потенциалах циклирования от 0 до 1,6 В

ЦВА, полученные на Pt электродах из коллоидных электролитов, существенно отличаются от вольтамперограмм, измеренных в стандартных нитратных растворах в отсутствие частиц диоксида титана (рис. 7). Основные отличия: уменьшение перенапряжения анодного процесса, особенно сильно выраженное на обратном ходе ЦВА; существенное уширение катодного пика восстановления диоксида свинца. Полученные результаты находятся в удовлетворительном согласии с данными хроноамперометрии и обусловлены, вероятно, уменьшением затруднений при кристаллизации диоксида свинца за счет появления дополнительных центров в виде частиц коллоидного TiO_2 . Такое увеличение центров кристаллизации, вероятно, связано с адсорбцией ионов свинца на диоксиде титана. В результате адсорбции появляется дополнительный механизм транспортировки ионов Pb^{2+} к поверхности электрода. Когда частицы находятся в зоне реакции, то наличие агломератов дисперсной фазы с адсорбированными на них ионами приводит к увеличению поверхностной концентрации ионов свинца. Значительное уширение пика тока катодного восстановления и изменение его характера, вероятно, вызвано образованием композиционного материала на основе PbO_2 , содержащего некоторое количество TiO_2 . Это также может свидетельствовать об изменении фазового состава диоксида свинца.

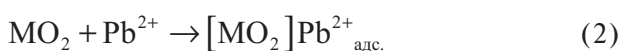
Таким образом, введение частиц коллоидного TiO_2 в электролит приводит к возрастанию скорости образования диоксида свинца. Вместе с тем, несмотря на количественные отличия в скоростях осаждения и кристаллизации, основные качественные закономерности процесса формирования диоксида свинца не отличаются от истинных нитратных растворов. В связи с этим возникает возможность применения к системам, содержащим частицы оксидов вентильных металлов, ранее предложенной кинетической схемы образования диоксида свинца, состоящей из четырех стадий [15,16].

Так же возможно образование дополнительных реакционных центров состоящих из кислородсодержащих частиц типа $OH_{алс.}^{\square}$ (6), которые находятся на поверхности TiO_2 и могут участвовать в процессе образования PbO_2 [15, 16].

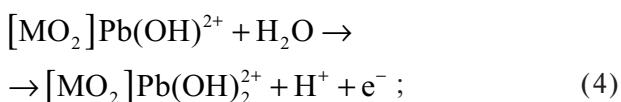
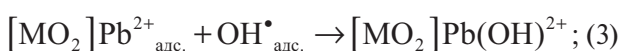


Адсорбция ионов свинца на TiO_2 происходит в нитратном электролите осаждения; затем $Ti-O^{\square}$ может инициировать нуклеацию оксида свинца из Pb^{2+} , адсорбированного на соосажденных частицах TiO_2 .

Полученные данные, позволили расширить коллоидно-электрохимический механизм формирования композиционных покрытий в суспензионных электролитах, в основе которого лежит образование коллоидных частиц PbO_2 в приэлектродной зоне [15,16]. За счет адсорбции Pb^{2+} на частицах дисперсной фазы (2), которая осуществляется в объеме раствора, происходит дополнительная транспортировка ионов свинца в зону реакции:



Такие частицы вступают в реакцию с $OH_{алс.}^{\square}$, находящимся на поверхности электрода (3), образуют кислородсодержащий промежуточный продукт типа $[MO_2]Pb(OH)^{2+}$, который в дальнейшем (4) окисляется с переносом второго электрона. В результате этой реакции на поверхности твердой фазы образуются промежуточные соединения четырехвалентного свинца (типа $[MO_2]Pb(OH)_2^{2+}$), распадающиеся в последней стадии (5) с образованием диоксида свинца:



где $MO_2=TiO_2; ZrO_2$.

Введение частиц коллоидного TiO_2 в электролит приводит к возрастанию скорости образования диоксида свинца. Вместе с тем, с увеличением размеров частиц, в случае адсорбции добавок и ионов свинца, а также более крупных частиц ZrO_2, TiO_2 происходит частичное экранирование и блокировка поверхности электрода крупными агрегатами частиц дисперсной фазы, что приводит к снижению скорости формирования осадка.

Частицы дисперсной фазы внедряются в растущий осадок PbO_2 , образуя композиционный материал. Содержание коллоидного TiO_2 в композите может определяться как стадиями доставки частиц дисперсной фазы из объема электролита к поверхности электрода за счет диффузии и/или миграции, так и их взаимодействием с поверхностью анода. Поскольку значение потенциала нулевого заряда диоксида свинца в 0,1 М HNO_3 составляет $0,91 \pm 0,1$ В (н.к.э.) при потенциалах осаждения (более 1,5 В) заряд поверхности электрода будет положительным. Несмотря на положительный заряд TiO_2 в электролите, частицы дисперсной фазы, тем не менее, включаются в растущее покрытие, что может указывать в данном случае на незначительный вклад миграционной составляющей и сил электростатического отталкивания в приэлектродной зоне.

Как следует из полученных данных (рис. 8), при увеличении содержания диоксида титана в электролите осаждения до 5 г/дм^3 вероятность захвата частиц растущим осадком увеличивается, что приводит к возрастанию количества TiO_2 в композиционном материале. Наблюдаемый эффект, вероятно, обусловлен увеличением градиента частичной концентрации оксида дисперсной фазы с возрастанием его содержания в электролите.

Введение ПАВ в электролит осаждения приводит к перезарядке поверхности частиц дисперсной фазы. В этом случае отрицательно заряженные частицы TiO_2 -ПАВ под действием электрофоретических сил движутся к положительно заряженному аноду, где и происходит их включение в растущее покрытие. Содержание частиц инертного оксида в композиционном материале в присутствии ПАВ с увеличением плотности тока также возрастает (рис. 9), но концентрация диоксида титана в покрытии не выходит на предельное значение. В этом случае TiO_2 доставляется не только за счет диффузии, но и миграции, скорость которой непрерывно возрастает с увеличением поляризации.

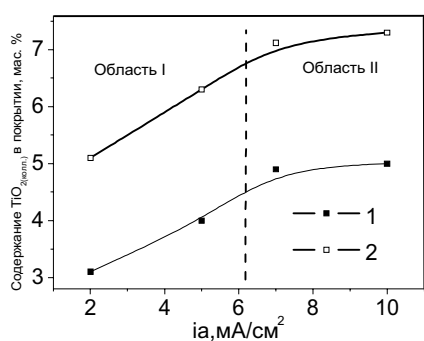


Рис. 8. Количество $\text{TiO}_{2(\text{колл.})}$ в композиционном покрытии в зависимости от анодной плотности тока.

Состав электролитов осаждения:

- 1 – 0,1 М $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ +0,1 М HNO_3 +2,0 г/дм³ TiO_2 ;
2 – 0,1 М $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ +0,1 М HNO_3 +5,0 г/дм³ TiO_2

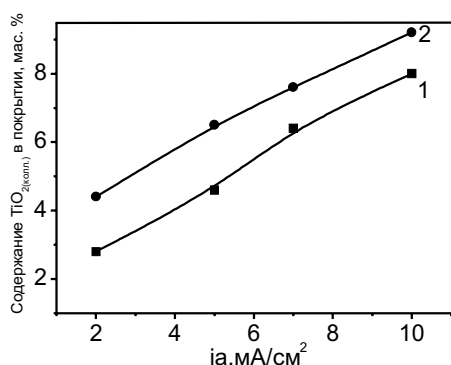


Рис. 9. Количество $\text{TiO}_{2(\text{колл.})}$ в композиционном покрытии в зависимости от анодной плотности тока.

Состав электролитов осаждения:

- 1 – 0,1 М $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ +0,1 М HNO_3 +2 г/л $\text{TiO}_{2(\text{колл.})}$ +
+0,0003 М $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$;
2 – 0,1 М $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ +0,1 М HNO_3 +5 г/л $\text{TiO}_{2(\text{колл.})}$ +
+0,0003 М $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$

При осаждении покрытий из суспензионных электролитов с большим значением размеров частиц дисперсной фазы [12–14,17,18], содержание инертного оксида в композиционном материале при увеличении плотности тока также возрастает. Тип кривых, описывающих содержание дисперсной фазы в композите от плотности тока, остается такой же, как и в случае осаждения из коллоидных электролитов. Так, при осаждении из электролитов содержащих в качестве дисперсной фазы частицы ZrO_2 или мелкодисперсного TiO_2 ($\varnothing 35 \cdot 10^{-9}$ м), содержание их в композите увеличивается до 10 и 13 мас.% соответственно. Введение ПАВ в электролит осаждения приводит к перезарядке поверхности частиц дисперсной фазы и увеличению содержания диоксида циркония в композиционном материале до 14 мас.%, диоксида титана до 20 мас.%. Заряд частиц инертного

оксида будет меняться до достижения предельной адсорбции ($>4 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³). Как следует из полученных данных [12–14,17,18], содержание дисперсной фазы в композите зависит от рН и температуры электролита, количества частиц дисперсной фазы в растворе.

Увеличение содержания дисперсной фазы в электролите осаждения приводит к росту количества ZrO_2 и TiO_2 в композиционном материале за счет увеличения вклада диффузионной составляющей. Как следует из полученных данных [12–14,17,18], при увеличении содержания частиц диоксида циркония в электролите осаждения до 3 г/дм³ вероятность захвата частиц растущим осадком увеличивается, что приводит к возрастанию количества ZrO_2 в композиционном материале до 10 мас.%, TiO_2 – до 5 мас.%.
Таким образом, в процессе электролиза образуются композиционные материалы. Композиты представляют собой матрицу из диоксида свинца, в которую внедрены частицы дисперсной фазы. Они могут доставляться к поверхности электрода как за счет их диффузии (в результате возникновения градиента частичной концентрации в коллоидном растворе из-за обеднения приэлектродной зоны частицами, включающимися в растущее покрытие), так и миграции (при наличии ПАВ в электролите). Состав композиционного материала зависит от режимов электролиза, заряда частиц дисперсной фазы и электрода, а также скорости осаждения диоксида свинца, концентрации компонентов в растворе и коллоидно-химических свойств суспензионного электролита.

Изменить содержание инертного оксида в композите можно за счет влияния на скорость роста диоксидносвинцовой матрицы, на стадии доставки частиц дисперсной фазы к поверхности электрода (диффузия и миграция). Варьируя режимы электролиза и состав электролита можно получать композиционные материалы, содержащие от 1 до 30 мас.% дисперсной фазы.

Диоксид свинца, осажденный из нитратных электролитов, представляет собой поликристаллическое образование, состоящее из смеси α - и β - фаз различной кристаллографической ориентации, с преобладанием последней. Основными ориентациями β -фазы являются грани (110), (011), (220), (130), а α -фазы – (111). Наличие в электролите TiO_2 и ZrO_2 оказывают значительное влияние на текстуру материалов на основе PbO_2 . Кристаллографическая ориентация диоксида свинца осажденного из нитратного электролита значительно меняется. Например, в случае материалов PbO_2 – ZrO_2 практически исчезают грани $\beta(110)$, $\beta(220)$ и $\alpha(111)$, однако появляются $\beta(101)$, $\beta(211)$ и $\alpha(200)$. В случае PbO_2 – TiO_2 , появляются новые грани $\beta(020)$,

$\beta(121)$ и $\beta(031)$. Для осадков, содержащих частицы инертного оксида и ПАВ, наблюдается значительное снижение интенсивности пиков, что может указывать на уменьшение размеров кристаллов диоксида свинца с увеличением доли рентгеноаморфных фаз в образце.

Таким образом, физико-химические свойства композитов существенно отличаются от диоксида свинца и определяются их составом. Включение частиц дисперсной фазы и добавок ПАВ в PbO_2 ведет к значительным изменениям морфологии осадка. Согласно полученным данным, композиционный материал представляет собой матрицу PbO_2 с кристаллами субмикронных и наноразмеров, в которую внедрены частицы твердой фазы. Такая морфология дает возможность создавать композиционные катализаторы с высокой эффективной поверхностью.

Электрокаталитическая активность электрода зависит от довольно большого числа факторов, которые можно объединить в две большие группы: химические (определяемые составом материала) и структурные (определяемые морфологией поверхности). Несмотря на достаточно большое количество экспериментальных данных, связывающих каталитическую активность электродов с их физическими и химическими свойствами, выбор катализаторов для различных реакций производится, как правило, путем широких и трудоемких эмпирических поисков. Это обусловлено тем обстоятельством, что достаточно сложно выделить действие одного из факторов.

Реакции, протекающие при высоких анодных потенциалах, в частности, выделение кислорода и озона, анодный электросинтез сильных окислителей и разрушение токсичных органических веществ, представляют значительный теоретический и практический интерес. Известно, что они протекают через начальную стадию образования кислородосодержащих частиц радикального типа, адсорбированных на поверхности электрода. Поскольку такие процессы описываются механизмами, включающим как минимум одну одинаковую стадию, в частности, первую стадию образования адсорбированных гидроксил-радикалов, их условно объединяют в одну большую группу, называемую реакциями с переносом кислорода. Одним из факторов, оказывающих наиболее сильное влияние на электрокаталитическую активность анода, является природа хемосорбированных кислородосодержащих частиц. Различают “инертные” и “лабильные” частицы. В конечном итоге их соотношение и определяет каталитическую активность электродов по отношению к тем или иным процессам.

Согласно полученным данным (рис. 10),

перенапряжение кислорода на композиционных материалах значительно выше, чем на PbO_2 электроде. Это является положительным моментом в тех случаях, когда анод работает в водных растворах при высоких поляризациях, а реакция выделения кислорода не является целевым процессом. При использовании композиционных анодов данного типа выход по току полезной реакции должен возрасти за счет ингибирования РВК.

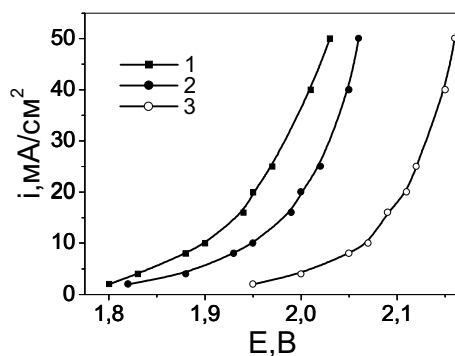


Рис. 10. Поляризационные кривые выделения кислорода в 1 М H_2SO_4 на материалах, осажденных при 5 mA/cm^2 из электролитов различного состава:

1 – 0,1 М $Pb(NO_3)_2$ +0,1 М HNO_3 (PbO_2);

2 – 0,1 М $Pb(NO_3)_2$ +0,1 М HNO_3 +
+2 г/дм³ TiO_2 (95% PbO_2 +5% TiO_2);

3 – 0,1 М HNO_3 +0,1 М $Pb(NO_3)_2$ +1,0г/дм³ ZrO_2

Следует отметить, что на материалах полученных различными способами (рН электролита, наличие ПАВ и т.д.), при одинаковом содержании дисперсной фазы в покрытии (например 9 мас.% TiO_2), перенапряжение выделения кислорода может отличаться. Наблюдаемое явление обусловлено различиями в морфологии поверхности, фазовом составе и кристаллографических ориентациях диоксида свинца, т. е. проявлением структурного фактора в электрокатализе.

Механизм выделения кислорода на PbO_2 предполагает, что поверхность электрода состоит из кристаллических (PbO_2) и гидратированных $[Pb(OH)_2]$ зон, которые находятся в равновесии, а последняя может обмениваться катионами и анионами с раствором. К сожалению, в настоящий момент отсутствуют прямые экспериментальные методы, позволяющие измерять прочность связи хемосорбированных кислородосодержащих радикалов с поверхностью электрода. В связи с этим, в работах по электрокатализу используют различные корреляционные параметры, не имеющие прямого отношения к реакции выделения кислорода, например, энергия гомомолекулярного изотопного обмена кислорода в оксиде или энтальпия перехода окси-

дов от более низкой к более высокой степени окисления.

Мы также попытались использовать энтальпию перехода оксидов вентильных металлов из одной формы в другую в качестве корреляционного параметра, позволяющего оценить прочность связи хемосорбированного кислорода. Увеличение энтальпии (табл. 8) указывает на увеличение прочности связи $\text{OH}_{\text{алс}}$ на поверхности электрода, которая ведет к возрастанию перенапряжения РВК в последовательности: $\text{PbO}_2 < \text{PbO}_2\text{-TiO}_2 < \text{PbO}_2\text{-ZrO}_2$.

Таблица 8

Энтальпии переходов от одной формы оксидов к другой, рассчитанные по величинам стандартных энтальпий образования индивидуальных оксидов

Оксиды	Переход	$-\Delta H$, кДж/моль
PbO_2	$\text{Pb}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{PbO}_2$	447,15
TiO_2	$\text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiO}_2$	574,47
ZrO_2	$\text{Zr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ZrO}_2$	707,40

Таким образом, при включении в диоксид свинца TiO_2 , ZrO_2 и металлического титана наблюдается увеличение перенапряжения РВК, обусловленное ростом прочности хемосорбированного кислорода. Композиционные аноды данного типа представляют интерес для использования в тех случаях, когда возникает необходимость в подавлении нежелательного процесса выделения кислорода.

Электрохимическое разрушение органических веществ в сточных водах является очень важной задачей. Разработке материалов электродов используемых для очистки сточных вод, посвящено множество работ. Например, были исследованы алмазные электроды допированные бором (BDD), а также предложены модифицированные PbO_2 аноды, используемые в качестве электрокатализаторов.

Электрохимическая конверсия и разрушение токсичных органических веществ имеет ряд преимуществ по сравнению с классическими реагентными методами, важнейшие из которых – высокая эффективность, возможность контроля за протеканием реакции благодаря регулированию параметров электролиза, безреагентность и, следовательно, невысокая стоимость очистки. Процессы анодной конверсии органических соединений включают перенос атомов кислорода от молекул растворителя к продуктам окисления, так называемые реакции с переносом кислорода [19]. В этом случае в процесс деструкции существенный вклад вносят вторичные химические реакции, в которых окисление органических молекул осуществляется гидроксил-радикалами, образующимися на анодах в результате окисления воды. В связи с этим

эффективность электрохимических методов в значительной степени определяется правильным выбором электродов-катализаторов.

Таблица 9

Кинетические параметры (константа скорости реакции k , и время полупревращения $t_{1/2}$) электрохимического разложения МТВЭ на различных $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ анодах [19]

Материал электродов	k , мин^{-1}	$t_{1/2}$, мин
PbO_2	$5,5 \cdot 10^{-3}$	125
$\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ (6 мас.%)	$7,0 \cdot 10^{-3}$	99
$\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ (16 мас.%)	$1,0 \cdot 10^{-2}$	69
$\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ (6 мас.%) при УФ-излучении	$1,2 \cdot 10^{-2}$	58
$\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ (16 мас.%) при УФ-излучении	$1,2 \cdot 10^{-2}$	58

Мы исследовали электрокаталитическую активность $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ анодов по отношению к реакции окисления метилтрет-бутилового эфира (МТВЭ) [19]. При проведении электролиза с использованием PbO_2 анодов в растворе были обнаружены следующие основные продукты электроокисления МТВЭ (метод газовой хроматографии): трет-бутиловый спирт, ацетон и уксусная кислота, CO_2 [19]. Концентрация трет-бутилового спирта достигает максимума уже через 1 ч, в то время как содержание ацетона и уксусной кислот ($5,5 \cdot 10^{-3}$ М) становятся максимальными через 3 ч электролиза. Через 6 ч электролиза в растворе обнаружена только уксусная кислота в концентрации $2,0 \cdot 10^{-3}$ М. Согласно нашим расчетам, выполненным на основании кинетических кривых для различных электродов, электрохимическое окисление МТВЭ – является реакцией псевдо-первого порядка, основные кинетические параметры которой представлены в табл. 9.

Важно отметить, что увеличение содержания TiO_2 в композите ведет к возрастанию скорости разрушения МТВЭ почти в два раза с уменьшением времени полупревращения реакции с 125 до 69 мин (табл. 9). Более высокая электрокаталитическая активность композиционных $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ анодов, вероятно, обусловлено большим количеством прочносвязанных (инертных) форм хемосорбированного кислорода на поверхности электрода. Другим интересным эффектом является увеличение скорости электроокисления МТВЭ при воздействии УФ-излучения (табл. 9). В случае композита, содержащего 6 мас.% TiO_2 константы скорости реакции увеличивается почти в два раза с увеличением времени полупревращения с 99 до 58 мин. Мы предполагаем, что наблюдаемый эффект может быть связан с дополнительным образованием гидроксил-радикалов при фотокатализе. Таким образом, по своей электро- и фото-

электрокаталитической активности композиционные материалы PbO_2-TiO_2 существенно превосходят традиционные диоксидно-свинцовые аноды и могут быть рекомендованы в качестве эффективных электродов для процессов электрохимического разрушения МТБЭ.

Выводы

При осаждении платины на титановую основу образуется композиционное покрытие, состоящее из оксидов титана, металлического титана, платины и интерметаллида Ti_xPt_y . Термическая обработка ведет к существенным изменениям морфологии поверхности, обусловленным распределением Pt по поверхности и в объеме за счет диффузии и спекания.

Показано, что полупроводниковые свойства композиционных электродов Ti_xO_y/Pt определяются природой материала подложки, толщиной платинового покрытия и температурой обработки, с ростом которой увеличивается потенциал плоских зон и возрастает число носителей для титана, в то время как для Ebonex® число носителей снижается.

Показано, что морфология поверхности электродов Ebonex®/Pt, так же как и их фазовый состав, зависят от содержания платины, температуры и времени обработки. Впервые идентифицированы две новые фазы систем титан-кислород и титан-платина-кислород. Установлено, что кристалличность платинового покрытия возрастает с ростом температуры и времени обработки. При этом внутренние напряжения в покрытиях снижаются почти в 4 раза.

Предложено использовать пик восстановления кислородосодержащих соединений платины на инверсионной вольтамперограмме в качестве корреляционного параметра для прогнозирования электрокаталитической активности термообработанных композиционных электродов Ti_xO_y/Pt по отношению к реакции выделения кислорода. Показано, что скорость РВК увеличивается с ростом площади пика восстановления (количества электричества).

Установлено, что частицы дисперсной фазы в суспензионном электролите осаждения заряжены положительно и в присутствии ионов Pb^{2+} склонны к агрегатированию из-за специфической адсорбции последних на оксидах вентильных металлов. При введении в раствор додецилсульфата натрия происходит перезарядка поверхности частиц дисперсной фазы за счет адсорбции ПАВ, на что указывает изменение знака и величины электрокинетического потенциала.

Наноразмерные частицы диоксида титана увеличивают скорость осаждения за счет образования дополнительных реакционных центров благодаря адсорбции ионов Pb^{2+} и кислородсодержащих частиц. При значительном увеличе-

нии размеров частиц дисперсной фазы электроосаждение PbO_2 ингибируется за счет частичного экранирования поверхности электрода оксидами вентильных металлов с низкой электропроводностью. Предложен расширенный коллоидно-электрохимический механизм образования композиционных материалов на основе диоксида при их осаждении из суспензионных электролитов, в которых в качестве дисперсной фазы используются оксиды вентильных металлов.

При осаждении покрытий из суспензионных электролитов, содержащих в качестве дисперсной фазы частицы TiO_2 , ZrO_2 образуется композиционное покрытие. Состав композиционного материала зависит от режимов электролиза, заряда частиц дисперсной фазы и электрода, состава и коллоидно-химических свойств суспензионного электролита. В зависимости от состава электролита и условий электролиза содержание частиц дисперсной фазы в композите может изменяться от 2 до 25 мас. %.

Показано, что включение частиц дисперсной фазы в PbO_2 ведет к значительным изменениям морфологии и кристаллографических ориентаций (появляются новые грани). Включение TiO_2 , ZrO_2 в состав покрытия с последующим их зарастанием диоксидом свинца, приводит к уменьшению кристаллов PbO_2 и препятствует образованию поликристаллических блоков. Композиционный материал представляет собой матрицу PbO_2 с кристаллами субмикронных и наноразмеров, в которую внедрены частицы дисперсной фазы.

Показано, что электрокаталитическая активность композиционных материалов диоксид свинца – оксид вентильного металла (TiO_2 , ZrO_2) зависит от природы и содержания последнего в композите. Использование материалов PbO_2-TiO_2 позволяет до 2 раз увеличить скорость электрохимического окисления МТБЭ с возможностью дальнейшей интенсификации процесса за счет УФ – излучения.

Предложены новые композиционные материалы (PbO_2-TiO_2 и PbO_2-ZrO_2) которые могут быть рекомендованы в качестве электро- и фотоэлектрокатализаторов с увеличенным в 2–4 раза ресурсом работы для различных электрохимических процессов, в том числе электрохимического разрушения токсичных органических веществ и других процессов, где требуются аноды с высоким перенапряжением выделения кислорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Касьян О.И. Композиционные аноды Ti_xO_y/Pt в

- электролитах хромирования на основе солей Cr(III): Диссертация канд. хим. наук: 02.00.05. – Днепропетровск, 2012. – 160 с.
2. Kasian O., Luk'yanenko T., Velichenko A. Anodic decomposition of complexing agents in electrolytes based on Cr(III) salts at composite TiO_x/PtO_y electrodes // Chemistry and Chemical Technology. – 2012. – Vol.6. – № 3. – P.327-330.
3. Kasian O.I., Luk'yanenko T.V., Velichenko A.B. Anodic oxidation of Cr^{3+} ions in a chromium electroplating bath on Pt and composite TiO_x/PtO_y // Russ. J. Electrochem. – 2013. – Vol.49. – № 12. – P.1165-1170.
4. Kasian O., Luk'yanenko T., Velichenko A. Oxidation of Cr^{3+} -ions at the composite TiO_x/PtO_y electrode // ECS Transactions. – 2013. – Vol.45. – № 9. – P.13-18.
5. Kasian O.I., Luk'yanenko T.V., Velichenko A.B. Electrochemical properties of heat-treated platinized titanium // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. – 2013. – Vol.49. – № 5. – P.559-566.
6. Anodes based on Pt doped titanium sub-oxides / Kasian O.I., Luk'yanenko T.V., Velichenko A.B. et al. // ECS Transactions – 2014. – Vol.58. – № 19. – P.75-84.
7. Electrochemical properties of Ebonex®/Pt anodes / Kasian O.I., Luk'yanenko T.V., Amadelli R. et al. // Russ. J. Electrochem. – 2013. – Vol. 49. – № 6. – P.557-562.
8. Physicochemical properties and electrochemical behavior of Ebonex/Pt-based materials / Velichenko A.B., Luk'yanenko T.V., Kasian O.I. et al. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. – 2013. – Vol.49. – № 6. – P.705-711.
9. Electrochemical properties of thermally treated platinized Ebonex® with low content of Pt / Kasian O.I., Luk'yanenko T.V., Velichenko A.B. et al. // Electrochimica Acta. – 2013. – Vol.109. – P.630-637.
10. Kasian O., Luk'yanenko T., Velichenko A. Electrochemical Behavior of Platinized Ebonex® Electrodes // Int. J. Electrochem. Sci. – 2012. – Vol.7. – P.7915-7926.
11. Кущ В.О. Электроосаждения композиционных оксидных материалов PbO_2-TiO_2 и PbO_2-ZrO_2 из суспензийных электролитов: Диссертация канд. хим. наук: 02.00.05. – Днепропетровск, 2009. – 130 с.
12. Electrodeposition of PbO_2-ZrO_2 Composite Materials / Velichenko A.B., Knysh V.A., Luk'yanenko T.V., Devilliers D., Danilov F.I. // Russian Journal of Electrochemistry. – 2008. – Vol.44. – № 11. – P.1251-1256.
13. PbO_2-TiO_2 Composites: Electrolysis and Physicochemical Properties / Velichenko A.B., Knysh V.A., Luk'yanenko T.V., Devilly D., Danilov F.I. // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2008. – Vol.81. – № 6. – P.994-999.
14. PbO_2-TiO_2 Composite Electrodes / Velichenko A.B., Knysh V.A., Luk'yanenko T.V., Danilov F.I., Devilliers D. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2009. – Vol.45. – № 3. – P.327-332.
15. Kinetics of lead dioxide electrodeposition from nitrate solutions containing colloidal TiO_2 / Velichenko A.B., Amadelli R., Knysh V.A., Luk'yanenko T.V., Danilov F.I. // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2009. – Vol.632. – P.192-196.
16. Composite PbO_2-TiO_2 materials deposited from colloidal electrolyte: Electrolysis, and physicochemical properties / Amadelli R., Samiolo L., Velichenko A.B., Knysh V.A., Luk'yanenko T.V., Danilov F.I. // Electrochimica Acta. – 2009. – Vol.54. – P.5239-5245.
17. Electrodeposition PbO_2-TiO_2 and PbO_2-ZrO_2 and its physicochemical properties / Velichenko A.B., Knysh V.A., Luk'yanenko T.V. et al. // Materials Chemistry and Physics. – 2012. – Vol.131. – № 3. – P.686-693.
18. PbO_2 based compositematerials deposited from suspension electrolytes: electrolysis, physico-chemical and electrochemical properties / Velichenko A., Knysh V., Luk'yanenko T. et al. // Chemistry and Chemical Technology. – 2012. – Vol.6. – № 2. – P.123-133.
19. Electrochemical incineration of some phenolic compounds and mtbe / Velichenko A.B., Amadelli R., Luk'yanenko T.V. et al. // NATO Science for Peace and Security: chapter of book. Series C. Environmental Security, 2012. Environmental and food Safety and Security for South-East Europe and Ukraine. – 2012. – P.145-155.

Поступила в редакцию 1.04.2015

COMPOSITEELECTROCATALYSTS CONTAINING VALVE METAL OXIDES: SYNTHESIS, PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES AND ELECTROCATALYTIC ACTIVITY

A.B. Velichenko, O.I. Kasian, V.A. Knysh, T.V. Luk'yanenko
Ukrainian State University of Chemical Technology,
Dnepropetrovsk, Ukraine

It was found that the semiconductor properties of composite Ti_xO_y/Pt -electrodes depend on the substrate's nature, the quantity of electrodeposited platinum and the treatment temperature. During the electrodeposition of thin platinum layer on the titanium substrate, the formation of composite coating containing titanium in metallic and oxide forms, platinum and Ti_xPt_y -intermetallic phase is observed. The thermal treatment leads to morphology changes due to sintering and mobility of Pt along and deep into substrate. The morphology of Ti_xO_y/Pt and phase composition of Ebonex[®]/Pt depend on the quantity of electrodeposited platinum, temperature and duration of treatment. New phases of systems Ti-Pt and Ti-Pt-O were identified. The reduction peak of platinum oxides on the cathodic branch of voltammograms could be correlated with electrocatalytic activity of thermally treated Ti_xO_y/Pt -electrodes. It was shown that the particles of dispersed phase are charged positively in the suspension electrolyte and they may aggregate in the presence of Pb^{2+} ions. The addition of sodium dodecylsulfate in the electrolyte leads to recharge dispersed particles due to specific adsorption. The enhanced colloid-chemical mechanism of the composite electrodeposition from suspension electrolytes was proposed. The delivery of dispersed particles to the surface electrode occurs by both diffusion and migration. The content of foreign oxides in the composite depends on colloidal properties, electrolyte composition, particle and electrode charge and deposition conditions. The obtained composite anodes have 2-4 longer life time in comparison with conventional PbO_2 electrodes and it is proposed to use them as electrocatalysts for various electrochemical processes.

Keywords: composite anodes; valve metal oxides; platinum; PbO_2 ; electrocatalytic activity.

REFERENCES

1. Kas'jan O.I. *Kompozitsionnyeanody $TixOy/Pt$ v elektrolitakh khromirovaniia na osnovе solei Cr(III)* [Composite anodes Ti_xO_y/Pt in the chromium plating bath based on Cr(III) salts]: dissertation for the degree of Candidate of Chemical Sciences, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, 2012. (in Russian).
2. Kasian O., Luk'yanenko T., Velichenko A. Anodic decomposition of complexing agents in electrolytes based on Cr(III)

salts at composite TiO_x/PtO_y electrodes. *Chemistry and Chemical Technology*, 2012, vol. 6, no. 3, pp. 327-330.

3. Kasian O.I., Luk'yanenko T.V., Velichenko A.B. Anodic oxidation of Cr^{3+} ions in a chromium electroplating bath on Pt and composite TiO_x/PtO_y . *Russian Journal of Electrochemistry*, 2013, vol. 49, no. 12, pp.1165-1170.

4. Kasian O., Luk'yanenko T., Velichenko A. Oxidation of Cr^{3+} -ions at the composite TiO_x/PtO_y electrode. *ECS Transactions*, 2013, vol. 45, no. 9, pp. 13-18.

5. Kasian O.I., Luk'yanenko T.V., Velichenko A.B. Electrochemical properties of heat-treated platinized titanium. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2013, vol. 49, no. 5, pp.559-566.

6. Kasian O.I., Luk'yanenko T.V., Velichenko A.B. Anodes based on Pt doped titanium sub-oxides. *ECS Transactions*, 2014, vol. 58, no. 19, pp. 75-84.

7. Kasian O.I., Luk'yanenko T.V., Amadelli R. Electrochemical properties of Ebonex®/Pt anodes. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2013, vol. 49, no. 6, pp. 557-562.

8. Velichenko A.B., Luk'yanenko T.V., Kasian O.I. Physicochemical properties and electrochemical behavior of Ebonex/Pt-based materials. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2013, vol. 49, no. 6, pp.705-711.

9. Kasian O.I., Luk'yanenko T.V., Velichenko A.B. Electrochemical properties of thermally treated platinized Ebonex® with low content of Pt. *Electrochimica Acta*, 2013, vol. 109, pp.630-637.

10. Kasian O., Luk'yanenko T., Velichenko A. Electrochemical behavior of platinized Ebonex® electrodes. *International Journal of Electrochemical Science*, 2012, vol. 7, pp. 7915-7926.

11. Knysh V.O., *Elektroosadzheniye kompozitsionnykh oksidnykh materialov PbO_2-TiO_2 i PbO_2-ZrO_2 iz suspenzionnykh elektrolitov* [Electrodeposition of composite oxide materials PbO_2-TiO_2 and PbO_2-ZrO_2 from suspension electrolytes]: dissertation for the degree of Candidate of Chemical Sciences, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, 2009. (in Russian).

12. Velichenko A.B., Knysh V.A., Luk'yanenko T.V., Devilliers D., Danilov F.I. Electrodeposition of PbO_2-ZrO_2 composite materials. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2008, vol. 44, no. 11, pp. 1251-1256.

13. Velichenko A.B., Knysh V.A., Luk'yanenko T.V., Devilliers D., Danilov F.I. PbO_2-TiO_2 composites: electrosynthesis and physicochemical properties. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2008, vol. 81, no. 6, pp. 994-999.

14. Velichenko A.B., Knysh V.A., Luk'yanenko T.V., Danilov F.I., Devilliers D. PbO_2-TiO_2 composite electrodes. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2009, vol. 45, no. 3, pp. 327-332.

15. Velichenko A.B., Amadelli R., Knysh V.A., Luk'yanenko T.V., Danilov F.I. Kinetics of lead dioxide electrodeposition from nitrate solutions containing colloidal TiO_2 . *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2009, vol. 632, pp.192-196.

16. Amadelli R., Samiolo L., Velichenko A.B., Knysh V.A., Luk'yanenko T.V., Danilov F.I. Composite PbO_2-TiO_2 materials deposited from colloidal electrolyte: Electrosynthesis, and physicochemical properties. *Electrochimica Acta*, 2009, vol. 54, pp.5239-5245.

17. Velichenko A.B., Knysh V.A., Luk'yanenko T.V. Electrodeposition PbO_2-TiO_2 and PbO_2-ZrO_2 and its physicochemical properties. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, vol.131, no. 3, pp. 686-693.

18. Velichenko A., Knysh V., Luk'yanenko T. PbO_2 based composite materials deposited from suspension electrolytes: electrosynthesis, physico-chemical and electrochemical properties. *Chemistry and Chemical Technology*, 2012, vol. 6, no. 2, pp. 123-133.

19. Velichenko A.B., Amadelli R., Luk'yanenko T.V. Electrochemical incineration of some phenolic compounds and mtbe. NATO Science for Peace and Security. Series C. Environmental Security, 2012. Environmental and Food Safety and Security for South-East Europe and Ukraine, 2012, pp. 145-155.