

Т.В. Лукьяненко, О.Б. Шмычкова, А.Б. Величенко

ВЛИЯНИЕ ИОННЫХ ДОБАВОК НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ДИОКСИДА СВИНЦА ИЗ МЕТАНСУЛЬФОНАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

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

Наличие модифицирующих ионов в электролите приводит к ингибированию процесса электроосаждения PbO_2 в кинетической области за счет адсорбции ионных добавок на поверхности растущего оксида. При этом добавка фторид-ионов увеличивает ток осаждения в диффузионной области за счет увеличения вклада миграционной составляющей. В присутствии в электролите добавок образуется модифицированное покрытие. Содержание ионных добавок в осадке может колебаться в пределах 0,2 до 4,2 массовых процента в зависимости от природы добавки, ее концентрации и условий осаждения. Диоксид свинца, осажденный из метансульфонатных электролитов при комнатной температуре, представляет собой смесь α - и β -фаз, при этом содержание последней не превышает 4,2 мас. %. При повышении температуры и введении модифицирующих ионов в электролит увеличивается содержание β - PbO_2 . Увеличение потенциала осаждения и температуры раствора, а также снижение pH электролита ведут к увеличению размеров кристаллов и проявлению приоритетных направлений в кристаллографической ориентации. Содержание кристаллов с орторомбической решеткой пропорционально количеству электричества, идущему на образование двухмерных зародышей.

Ключевые слова: диоксид свинца, электроосаждение, модифицированные аноды, метансульфонатный электролит, α - и β -фаза, кристаллографическая ориентация.

Введение

Диоксид свинца является перспективным анодным материалом благодаря высокой коррозионной стойкости, низкой стоимости и высокой электрокаталитической активности по отношению к реакциям, протекающим при высоких анодных потенциалах с участием кислородсодержащих радикалов [1,2]. Аноды на его основе широко применяются в гальванотехнике, гидрометаллургии, процессах электросинтеза сильных окислителей, органических и неорганических соединений, в реагентных методах деструкции органических веществ различной природы, которые являются типичными загрязнителями воды.

Материалы на основе диоксида свинца, получают путем электроосаждения из перхлоратных, ацетатных, борфторидных, плюмбатных, нитратных и метансульфонатных электролитов. Необходимо отметить, что только в последнем случае существует практическая возможность получения толстых осадков (до 2 мм) с низкими внутренними напряжениями и высокой стабильностью в процессах длительного электролиза [3], что открывает перспективы создания промышленных малоизнашиваемых анодов с

активным слоем на основе диоксида свинца.

При этом значительный интерес для исследования представляют модифицированные ионными добавками диоксидносвинцовые электроды, поскольку при сохранении базовых свойств PbO_2 их каталитическая активность может изменяться в широких пределах. Особое внимание следует уделить ионным добавкам, которые способны заменять ионы свинца или кислорода в PbO_2 . Как известно, на поверхности диоксида свинца локализованы две зоны: гидратированная, состоящая из ионов Pb^{2+} , ассоциированных с соответствующим количеством гидроксил-ионов, и кристаллическая, в которой ионы Pb^{4+} в узлах кристаллической решетки связаны с ионами кислорода O^{2-} [4]. Замена ионов свинца или кислорода как в гидратированной, так и в кристаллической зонах, вызовет не только изменение количества кислородсодержащих частиц в каждой из зон, но и их энергий связи, что в свою очередь приведет к изменению электрокаталитической активности материала.

Поскольку в настоящий момент не существует универсальных анодных материалов, в каждом случае необходимо разрабатывать оригинальную методику, позволяющую получать

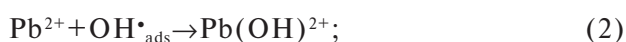
электроды с требуемыми в конкретном приложении свойствами. Практическая возможность получения материалов на основе PbO_2 с заданным составом и свойствами определяется развитием представлений о закономерностях процессов электроосаждения диоксида свинца и включении ионных добавок в растущий оксид, выявлением корреляций между фазовым, химическим составом покрытий, их физико-химическими свойствами и электрокаталитической активностью по отношению к процессам, протекающим с переносом кислорода. Решение поставленной задачи существенно усложняется как отсутствием единой теории электрокатализа, так и методологии получения электрокатализаторов с заданным составом, физико-химическими и электрохимическими свойствами.

В настоящем обзоре представлены результаты наших исследований за последние 8 лет, посвященных электроосаждению материалов на основе диоксида свинца из метансульфонатных электролитов, их физико-химическим свойствам и электрокаталитической активности.

Результаты и их обсуждение

Электроосаждение диоксида свинца из метансульфонатных электролитов

Электроосаждение диоксида свинца – это сложный многостадийный процесс, закономерности протекания которого зависят от состава электролита осаждения и гидродинамических условий электролиза. Механизм электроосаждения в большинстве случаев удовлетворительно описывается следующей кинетической схемой [1]:



Лимитирующая стадия процесса электроосаждения PbO_2 определяется потенциалом и состоянием поверхности электрода, концентрацией ионов Pb^{2+} в растворе, гидродинамическими условиями проведения процесса. При низких анодных поляризациях ($E < 1,6$ В) обычно реализуется кинетический контроль процесса. При переходе в область высоких анодных поляризаций ($E > 1,6$ В) процесс электроосаждения лимитируется стадией доставки Pb^{2+} к поверхности электрода.

Для исследования начальных стадий осаждения диоксида свинца из метансульфонатных электролитов были получены хроноамперограммы на Pt дисковом электроде (рис. 1).

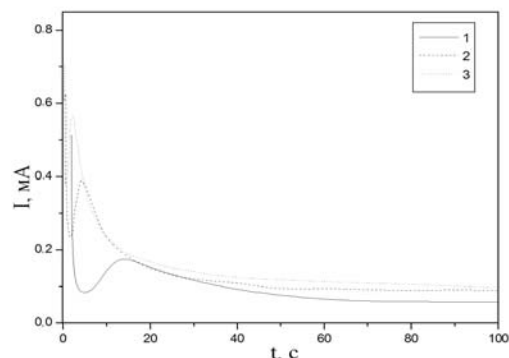


Рис. 1. Хроноамперограммы на Pt дисковом электроде в 0,01 М $Pb(CH_3SO_3)_2$ + 1 М CH_3SO_3H при различных потенциалах: 1 – $E=1,55$ В; 2 – $E=1,6$ В; 3 – $E=1,62$ В

Характер хроноамперограмм определяется потенциалом электрода [5,6]. При низких поляризациях ($E=1,55$ В) наблюдается максимальный индукционный период с дальнейшим растянутым максимумом тока. Увеличение анодной поляризации приводит к существенному уменьшению индукционного периода и росту максимума тока.

При анализе данных, полученных в нитратном и метансульфонатных электролитах установлено, что, несмотря на одинаковую концентрацию ионов свинца в растворе, наблюдаются существенные отличия в токах осаждения (рис. 2). Наблюдаемые отличия в закономерностях осаждения диоксида свинца из метансульфонатного электролита, вероятно, могут быть объяснены образованием комплексных соединений свинца с метансульфоновой кислотой [5,6]. Образование диоксида свинца протекает на постоянно обновляемой поверхности. Из объема раствора на поверхности растущего оксида могут адсорбироваться частицы типа $Pb(CH_3SO_3)_2$, $Pb(CH_3SO_3)^+$ или $Pb(CH_3SO_3)_3^-$. Наличие свинца в виде $Pb(CH_3SO_3)^+$ в растворе является более вероятным, следовательно, в поверхностном слое могут быть частицы $Pb(CH_3SO_3)_2$ и $Pb(CH_3SO_3)_3^-$. При росте потенциала поверхность электрода будет приобретать все более положительный заряд, что должно способствовать закреплению на поверхности частиц противоположного знака. Адсорбированные на поверхности комплексные соединения, имеющие нейтральный или отрицательный заряд, облегчают кристаллизацию диоксида свинца на положительно заряженной поверхности электрода.

При наличии ионных добавок в электролите наблюдается увеличение задержки тока, соответствующей индукционному периоду, что указывает на затруднения в начальных стадиях фазообразования диоксида свинца [5,6].

На рис. 3 приведены типичные циклические вольтамперограммы (ЦВА), полученные в растворах различного состава. Анодная ветвь ЦВА при потенциалах выше 1,55 В характеризуется экспоненциальным ростом тока, что соответствует совместным реакциям окисления Pb(II) и выделения кислорода.

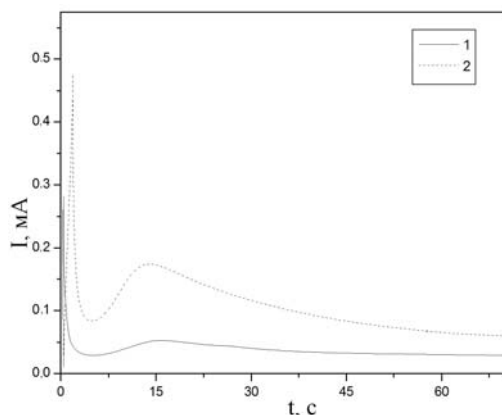


Рис. 2. Хроноамперограммы на Pt дисковом электроде при E=1,55 В, полученные при осаждении PbO₂ из электролитов: 1 – 0,01 М Pb(NO₃)₂+1 М HNO₃; 2 – 0,01 М Pb(CH₃SO₃)₂+1 М CH₃SO₃H

На катодной ветви ЦВА при потенциалах между 1,2 и 1,3 В наблюдается пик тока, соответствующий реакции восстановления диоксида свинца. Было выявлено, что при увеличении концентрации ионных добавок в электролите осаждения, количество электричества, идущее на восстановление оксида, существенно уменьшается. Наблюдаемый эффект, согласно [7–10], однозначно указывает на торможение процесса электроосаждения диоксида свинца, вероятно, обусловленное адсорбцией ионных добавок.

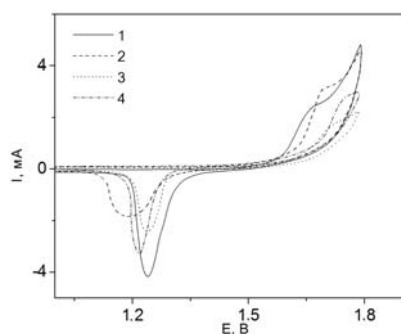


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы на Pt дисковом электроде в растворах, содержащих 0,01 М Pb(CH₃SO₃)₂+1 М CH₃SO₃H (1); (1)+0,01 М Bi³⁺ (2); (1)+0,001 М Ce³⁺ (3); (1)+0,01 М Sn⁴⁺ (4). v=100 мВ/с

При низких потенциалах (E=1,30–1,55 В) (кинетическая область) на стационарных i-E кривых наблюдается слабое ингибирование про-

цесса электроосаждения PbO₂ ионными добавками. В этой области парциальные и суммарные кривые совпадают друг с другом, осаждение диоксида свинца протекает с практически 100-% выходом по току и кинетическим контролем процесса, на что указывает линейный характер зависимости в Тафельевских координатах.

Для определения числа электронов, принимающих участие в лимитирующей стадии, и коэффициентов переноса реакции электроокисления Pb²⁺ использовали метод вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала [7–10]. Характеристической величиной в этом методе является пик анодного тока на I–E кривой, величина которого зависит от скорости развертки потенциала, как для обратимого, так и для необратимого процессов. С увеличением скорости развертки потенциала анодный пик смещается в направлении увеличения E, что указывает на необратимый перенос электрона. Во всех случаях число электронов, принимающих участие в лимитирующей стадии, равно единице [7–10]. Это подтверждает стадийность переноса заряда и существование двух отдельных одноэлектронных стадий реакции образования PbO₂.

Гетерогенные константы скоростей процесса электроокисления Pb(II) были рассчитаны по уравнению Каутеску-Левича из зависимостей 1/I от 1/ω^{1/2}. Результаты показали, что наличие в электролите осаждения Bi³⁺ приводит к резкому уменьшению константы скорости от 14,9·10⁻⁴ м/с до 8,6·10⁻⁴ м/с при увеличении концентрации Bi³⁺ от 0 до 0,01 М (табл. 1).

Таблица 1
Влияние добавок на электроосаждение PbO₂ на Pt–ВДЭ (E=1,7 В) [3,7–10]

Электролит осаждения	Константа скорости гетерогенной реакции, k·10 ⁴ , м/с
0,01 М Pb(CH ₃ SO ₃) ₂ +1 М CH ₃ SO ₃ H (X)	14,9
(X)+0,01 М [NiF ₆] ²⁻	13,9
(X)+0,01 М [SnF ₆] ²⁻	13,6
(X)+0,01 М Sn ⁴⁺	13,4
(X)+0,001 М Ce ³⁺	10,4
(X)+0,01 М Bi ³⁺	8,6
(X)+0,01 М F ⁻	3,7

Как следует из табл. 1, ощутимое ингибирование процесса наблюдается только при наличии фторид-ионов и катионных добавок висмута и церия, в то время как для комплексных ионов никеля и олова константы скорости почти не отличаются от значений, полученных в базовом электролите. Следует отметить, что ин-

гибирование процесса электроокисления Pb(II) происходит и при повышении pH раствора электролита. Как следует из полученных данных, введение в электролит, содержащий 0,11 М метансульфоновую кислоту, модифицирующей добавки приводит к снижению константы скорости от $45 \cdot 10^{-4}$ до $17 \cdot 10^{-4}$ м/с при повышении концентрации церия в электролите от 0 до 0,003 М (табл. 2).

Константы скорости реакции электроокисления Pb(II) в таких электролитах несколько выше, но повышение содержания модифицирующего иона в электролите осаждения также приводит к ингибированию реакции. Снижение скорости реакции образования диоксида свинца при наличии ионов Ce^{3+} наблюдалось ранее в нитратных растворах, хотя это явление и не получило объяснения. Скорее всего, как и в случае ионов металлов группы железа, торможение процесса обусловлено адсорбцией Ce^{3+} на поверхности электрода, которая в дальнейшем может сопровождаться протеканием реакции образованием оксида церия [8]:



Поскольку реакция (5) также может протекать с участием кислородсодержащих радикалов, образующихся в стадии (1), ее реализация неизбежно приведет к уменьшению числа активных центров на поверхности электрода. Адсорбция ионов Ce^{3+} на поверхности образующегося PbO_2 будет также сопровождаться эффектом блокировки, как это наблюдалось в случае ионов металлов группы железа, оксидов вентильных металлов, поверхностно-активных веществ и полиэлектролитов [8].

При увеличении анодной поляризации (диффузионная область) на стационарной поляризационной кривой наблюдается предельный ток осаждения PbO_2 . Данная область характеризуется некоторым ростом, как парциального тока, так и суммарного тока образования PbO_2 в присутствии F-ионов в электролите осаждения [1]. Это, вероятно, может быть вызвано изменением вклада поверхностной миграционной составляющей или увеличением истинной поверхности осадка. В рассматриваемом диапазоне потенциалов значения измеряемых парциальных токов электроосаждения PbO_2 зависят от скоро-

сти вращения ВДЭ и подчиняются уравнению Левича, что свидетельствует об общем диффузионном контроле процесса.

Таким образом, наблюдаемые эффекты влияния метансульфонатного электролита и ионных добавок в нем на кинетику электроосаждения диоксида свинца в значительной степени обусловлены возможностью комплексообразования и природой этих соединений. В основе поверхностных эффектов лежит адсорбция метансульфонат- или фторид- ионов на поверхности диоксидносвинцового электрода. В области низких поляризации, когда процесс контролируется стадией переноса заряда, в общем виде влияние адсорбции на скорость реакции может быть описано следующим уравнением [1]:

$$\frac{i_0}{i_{0=0}} = (1 - \theta) \exp(-S\theta) \times \exp\left[-\frac{(z + \beta n) F \Delta \psi'(\theta)}{RT}\right]. \quad (6)$$

Согласно приведенному уравнению, адсорбция на электроде метансульфонат- и фторид-ионов может оказывать существенное влияние на скорость стадии разряда-ионизации. Это влияние обусловлено рядом факторов, которые приводят к изменению концентрации реагирующих частиц в поверхностном слое и энергии активации электродного процесса. Поскольку величина Z всегда положительна, то уменьшение значения потенциала в плоскости локализации активированного комплекса ψ' приведет к увеличению скорости стадии переноса заряда, что и наблюдается на опыте в растворах, содержащих метансульфонатные комплексы свинца и олова. При адсорбции комплексов или лигандов, освободившихся после их ионизации, на поверхности электрода значение ψ' может не только значительно уменьшиться, но даже стать отрицательным за счет перезарядки двойного электрического слоя. Обратный эффект вызовет адсорбция катионов на поверхности оксида, приводящая к увеличению значения ψ' и, соответственно, снижению скорости стадии переноса заряда.

Входящий в уравнение параметр ингибирования S отражает как электростатическое, так

Таблица 2

Влияние $Ce(III)$ на электроосаждение PbO_2 на Pt-ВДЭ ($E = 1,55$ В) [8]

Электролит осаждения	Константа скорости реакции, $k \cdot 10^4$, м/с
0,01 М $Pb(CH_3SO_3)_2 + 0,11$ М CH_3SO_3H	44,8
0,01 М $Pb(CH_3SO_3)_2 + 0,11$ М $CH_3SO_3H + 0,001$ М Ce^{3+}	29,8
0,01 М $Pb(CH_3SO_3)_2 + 0,11$ М $CH_3SO_3H + 0,002$ М Ce^{3+}	20,7
0,01 М $Pb(CH_3SO_3)_2 + 0,11$ М $CH_3SO_3H + 0,003$ М Ce^{3+}	17,3

Влияние состава раствора электролита на содержание модифицирующих элементов в диоксидносвинцовом покрытии [1,3,7–10]

Электролит осаждения	Содержание добавки, мас.%
0,1 М Pb(CH ₃ SO ₃) ₂ +1 М CH ₃ SO ₃ H+0,0004 М Bi ³⁺	0,24
0,1 М Pb(CH ₃ SO ₃) ₂ +1 М CH ₃ SO ₃ H+0,0008 М Bi ³⁺	0,36
0,1 М Pb(CH ₃ SO ₃) ₂ +1 М CH ₃ SO ₃ H+0,001 М Bi ³⁺	0,52
0,1 М Pb(CH ₃ SO ₃) ₂ +1 М CH ₃ SO ₃ H+0,01 М Bi ³⁺	1,81
0,1 М Pb(CH ₃ SO ₃) ₂ +1 М CH ₃ SO ₃ H+0,0005 М Ce ³⁺	0,017
0,1 М Pb(CH ₃ SO ₃) ₂ +1 М CH ₃ SO ₃ H+0,001 М Ce ³⁺	0,023
0,1 М Pb(CH ₃ SO ₃) ₂ +1 М CH ₃ SO ₃ H+0,005 М Sn ⁴⁺	0,34
0,1 М Pb(CH ₃ SO ₃) ₂ +1 М CH ₃ SO ₃ H+0,008 М Sn ⁴⁺	0,48
0,1 М Pb(CH ₃ SO ₃) ₂ +1 М CH ₃ SO ₃ H+0,01 М Sn ⁴⁺	1,87

и химическое взаимодействие активированного комплекса с адсорбционным слоем, приводящее к увеличению энергии активации стадии переноса заряда. Увеличение объемной концентрации добавки в электролите приводит к возрастанию степени заполнения θ поверхности электрода, что вызовет уменьшение скорости стадии переноса заряда вследствие блокировки активных центров на поверхности электрода [1].

В случае фторид-ионов, имеющих отрицательный заряд, и возможности закрепления на поверхности за счет образования химических соединений (PbF₂), параметры ψ' и S будут действовать в противоположных направлениях, а наблюдаемый эффект определяется природой адсорбированных веществ. Для катионных добавок, не образующих комплексов с анионами, параметры ψ' и S будут действовать в одинаковом направлении (в сторону ингибирования процесса). Этим и объясняется существенное снижение скорости процесса при наличии в электролите осаждения ионов висмута.

При наличии в электролите осаждения ионных добавок, некоторое их количество способно включаться в растущий осадок, при этом физико-химические свойства и электрокаталитическая активность получаемых осадков будет зависеть от содержания этих элементов в оксиде. К сожалению, в большинстве публикаций сведения о содержании добавки в покрытии отсутствуют, что не позволяет путем направленного электрохимического синтеза получать оксиды заданного состава. Скорее всего, как и в случае металлических покрытий, содержание добавки в оксиде будет зависеть от ее концентрации в электролите.

В качестве добавок были выбраны ионы Bi³⁺, Ce³⁺, Sn⁴⁺, F⁻. Поскольку эти ионы способны адсорбироваться на поверхности оксидных электродов, они, вероятно, могут в определенных количествах включаться в состав получаемых материалов (табл. 3):

Как видно из полученных данных, увели-

чение концентрации катионных добавок в электролите осаждения во всех случаях ведет к росту содержания модифицирующего элемента в диоксиде свинца.

Фторид-ионы включаются в растущий осадок диоксида свинца, о чем свидетельствуют данные оже-спектроскопии и элементного анализа. Содержание фтора в покрытии составляет от 2,24 до 4,25 ат.% в зависимости от состава электролита, условий осаждения и толщины покрытия (табл. 4).

Таблица 4

Зависимость содержания фтора в PbO₂ от толщины покрытия для электролита 1 М Pb(CH₃SO₃)₂+1 М CH₃SO₃H+0,06 М NaF при анодной плотности тока 80 мА/см² [3]

Толщина покрытия, 1 мкм	Содержание F в осадке, ат.%
20	2,24
2000	4,25

Состав и физико-химические свойства модифицированного ионными добавками PbO₂

Электрокаталитическая активность материалов на основе PbO₂ по отношению к реакциям, протекающим при высоких анодных потенциалах с участием кислородсодержащих частиц, изменяется в зависимости от условий электроосаждения. Существует множество факторов, влияющих на эти реакции. Однако их можно объединить в две группы: структурные и химические. К первой группе относятся морфология поверхности, размер кристаллов, кристаллографическая ориентация, отклонения от идеальной структуры кристаллической решетки, ко второй – магнитные и электрические свойства, модифицирование, природа связей, наличие в структуре кристаллизационной воды.

Диоксид свинца, осажденный из метансульфонатных электролитов, обычно представляет собой агрегаты хаотически ориентированных кристаллов субмикронных и наноразмеров [3]. Аналогичная морфология поверхности наблюдалась при осаждении PbO₂ из нитратных раство-

ров, содержащих полиэлектролиты и поверхностно-активные вещества [1].

С другой стороны, микрофотографии PbO_2 - Bi показывают веретенообразные зерна одинакового размера и агрегаты величиной $<2 \mu m$. Подобная морфология является особенностью висмута, как добавки, при осаждении из метансульфонатной среды. В частности, такая морфология может быть объяснена тем, что процесс осаждения оксида протекает через образование ядра новой фазы и последующий рост кристаллов. Когда поверхность электрода полностью покрывается небольшим количеством осаждаемого оксида, происходит уплотнение слоев с образованием макроскопического осадка [11–15].

Морфология PbO_2 - Ce более упорядочена, поверхность состоит из кристаллов с выраженной ориентацией граней. Поверхность PbO_2 представляет собой смесь хаотически ориентированных кристаллов. Размеры поликристаллических кластеров варьируются в пределах $0,5$ – $4,0 \mu m$ [11–15]. В структуре поверхности PbO_2 - Ce наблюдаются более выраженные агрегаты. Ориентация кристаллитов меняется за счет изменения текстуры осадка. Поверхности PbO_2 - Sn , осаждаемого при 5 mA/cm^2 , показали, что осадок состоит из круглых кристаллов похожих размеров и агрегатов величиной $<0,5 \mu m$.

Введение в электролит осаждения ионов F^- также оказывает значительное влияние на морфологию осадков диоксида свинца. Главное отличие заключается в увеличении числа поликристаллических блоков однородной зернистости, что вероятно, обусловлено адсорбцией фторид-ионов на поверхности растущего диоксида свинца и за счет этого изменения скорости роста различных граней. Увеличение числа поликристаллических блоков и зернистости так же наблюдается и при увеличении плотности тока

Сопоставление рентгеновских диффрактограмм показало, что модифицирование висмутом вызывает выраженные изменения в текстуре PbO_2 -покрытия. Осадки состоят из смеси α - и β -фаз PbO_2 , при этом довольно много рефлексов исчезает в спектре модифицированного образца [16].

Модифицирование церием также приводит к заметным изменениям в текстуре диоксидно-свинцового покрытия [5,6,16]. Для немодифицированного PbO_2 наблюдаются пики низкой интенсивности для β (101), β (211) плоскостей и высокой интенсивности для α (220) плоскости, доминирующим является рефлекс (101) фазы рутила, тогда как для PbO_2 - Ce покрытия доминировали рефлексы (101) и (211) плоскостей. В модифицированных церием образцах наблюдается увеличение полуширины рефлексов, что

свидетельствует о незначительном уменьшении области когерентного рассеяния (снижении кристалличности). При понижении pH электролита осаждения текстура покрытия изменяется, в составе образующегося осадка преобладает α -фаза PbO_2 .

Ни в одном из исследуемых образцов нами не были обнаружены отдельные фазы, содержащие соединения модифицирующих элементов. Учитывая незначительное содержание их в осадке даже в случае образования таких фаз, их количество было бы явно недостаточным для обнаружения методом рентгеновской диффракции. Вместе с тем ряд косвенных данных, в частности отличия фазового состава и кристаллографической ориентации отдельных граней, указывает на возможность включения ионов добавок в узлы кристаллической решетки вместо $Pb(IV)$.

Диоксид свинца, осаждаемый из кислых электролитов, как правило, представляет собой смесь α - и β -фаз с различными кристаллографическими ориентациями и преобладанием последней фазы. α -Фаза образует кристаллы с орторомбической решеткой, β -фаза – с тетрагональной кристаллической решеткой рутильного типа. Состав электролита осаждения оказывает значительное влияние на фазовый состав диоксидно-свинцовых покрытий и кристаллографические ориентации отдельных граней (табл. 5).

Так, PbO_2 электроосажденный из нитратных растворов состоит в основном из β -фазы, тогда как осадок, полученный из метансульфонатного электролита, представляет собой α -фазу [1,3,16]. Температура осаждения оказывает заметное влияние на соотношение фаз в диоксидно-свинцовом покрытии. Так, повышение температуры осаждения приводит к росту содержания β -фазы в покрытии. В тоже время рост температуры ведет также к увеличению интенсивности пиков на диффрактограмме. Последнее, вероятно, указывает на увеличение размера кристаллов. Влияние температуры может быть объяснено исходя из снижения потенциала осаждения при заданной плотности тока. При низких потенциалах вероятность появления поликристаллических блоков снижается, и эффекты разупорядоченности не столь значительны, что приводит к появлению предпочтительной кристаллографической ориентации при высоких температурах. Это предположение находится в хорошем согласии с экспериментальными данными, где предпочтительная кристаллографическая ориентация отдельных граней проявлялась сильнее с повышением температуры. При изменении pH раствора осаждения также были обнаружены отличия в фазовом составе получа-

Изменение фазового состава диоксидосвинцовых покрытий в зависимости от условий получения [6,16]

Условия получения образца	Состав (мас.%) α -PbO ₂ / β -PbO ₂
0,1 М Pb(NO ₃) ₂ +1 М HNO ₃ ; T=298 К; j=10 мА/см ²	25/75
0,1 М Pb(CH ₃ SO ₃) ₂ +1 М CH ₃ SO ₃ H; T=282 К; j=10 мА/см ²	59/41
0,1 М Pb(CH ₃ SO ₃) ₂ +1 М CH ₃ SO ₃ H; T=298 К; j=10 мА/см ²	90/10
0,1 М Pb(CH ₃ SO ₃) ₂ +1 М CH ₃ SO ₃ H; T=313 К; j=10 мА/см ²	83/17
0,1 М Pb(CH ₃ SO ₃) ₂ +1 М CH ₃ SO ₃ H+0,001 М Bi ³⁺ ; T=282 К; j=10 мА/см ²	65/35
0,1 М Pb(CH ₃ SO ₃) ₂ +1 М CH ₃ SO ₃ H+0,01 М Bi ³⁺ ; T=282 К; j=10 мА/см ²	5/95
0,1 М Pb(CH ₃ SO ₃) ₂ +1 М CH ₃ SO ₃ H+0,001 М Ce ³⁺ ; T=298 К; j=10 мА/см ²	83/17
0,1 М Pb(CH ₃ SO ₃) ₂ +1 М CH ₃ SO ₃ H+0,003 М Ce ³⁺ ; T=298 К; j=10 мА/см ²	19/81
0,1 М Pb(CH ₃ SO ₃) ₂ +1 М CH ₃ SO ₃ H+0,01 М Sn ⁴⁺ ; T=298 К; j=10 мА/см ²	44/56
0,1 М Pb(CH ₃ SO ₃) ₂ +0,11 М CH ₃ SO ₃ H; T=298 К; j=10 мА/см ²	17,2/82,8

ющихся осадков. Так, повышение pH приводит к росту содержания β -фазы в покрытии. Аналогичный эффект оказывает и введение модифицирующих добавок в электролиты осаждения.

В связи с таким различным фазовым составом при одинаковых условиях получения значительный интерес представляет сопоставление кинетических параметров зародышеобразования модифицированного диоксида свинца и содержания α -фазы в покрытиях. Нами были проанализированы участки хроноамперограмм, соответствующие раннему росту ядер в виде отдельных не перекрывающихся центров, когда происходит так называемый двухмерный рост кристаллов [6]. Поскольку конфигурации пиков на хроноамперограммах (рис. 1, 2) отличаются между собой, то целесообразнее оценивать не ток кристаллизации, а количество электричества, идущее на образование кристаллов при начальных стадиях роста. Полученные результаты показывают, что этот параметр может быть использован в качестве корреляционного критерия при прогнозировании фазового состава получающихся покрытий, а следовательно, и электрокаталитической активности материалов по отношению к различным процессам, протекающим с переносом кислорода. Необходимо отметить тот факт, что содержание кристаллов с орторомбической решеткой пропорционально количеству электричества (проинтегрированная площадь пика), идущему на образование двухмерных зародышей (рис. 4).

К тому же термодинамический потенциал образования α -фазы PbO₂ ниже, чем для β -фазы, следовательно при фиксированном потенциале осаждения образование двухмерных кластеров с орторомбической решеткой термодинамически более выгодно [6]. Это в свою очередь свидетельствует о том, что на фазовый состав в большей степени оказывает влияние не природа подложки, а кинетические затруднения при начальных стадиях кристаллизации в зависимости от состава электролита осаждения.

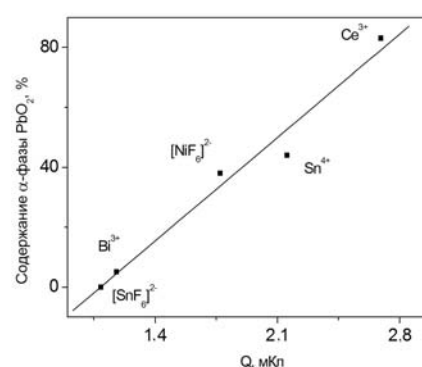


Рис. 4. График зависимости содержания α -фазы PbO₂ в покрытиях от количества электричества, идущего на образование двухмерных кристаллов при начальных стадиях кристаллизации и роста оксида

Для оценки количества и распределения добавок в электроосажденном PbO₂ были проведены исследования методом рентгеновского микроанализа (SEM/EDAX). Анализ различных порций образца диоксида свинца, модифицированного висмутом, показал, что висмут равномерно распределен в покрытии и составляет ~2% от свинца. Эта величина была подтверждена фотометрическими измерениями после химического растворения слоя PbO₂. В то же время среднее O/Pb соотношение было 2,15 и 3,3±0,01 при отсутствии и наличии висмута, соответственно. Среднее O/Pb соотношение в образце, содержащем 0,023 мас.% церия составляло 2,43±0,01. Среднее O/Pb соотношение составляло 2,71±0,01 при наличии олова.

Чтобы получить более глубокие представления об эффектах модифицирования, мы исследовали поверхностные слои образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (рис. 5). На спектрах, при наличии и отсутствии висмута в покрытии (рис. 5,а), положение пиков Pb 4f_{7/2} и Pb 4f_{5/2}, энергии связи и разделение пиков в ~5 эВ указывает на то, что свинец находится в виде Pb(IV) в PbO₂.

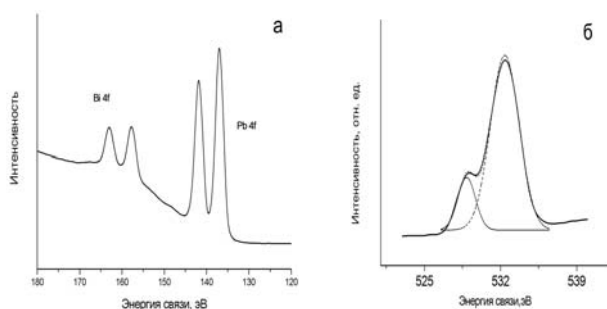
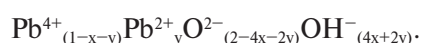


Рис. 5. Структура Pb 4f и Bi 4f (а) и смоделированного O1s (б) уровней в PbO₂, содержащем 1,81 мас.% Bi. Покрытие получено при j_a=10 мА/см²

Анализ Bi_{4f} области позволяет заключить, что висмут в покрытии находится в трехвалентной форме (E (4f_{7/2})=158,0 эВ). Интересно отметить, что количество висмута на поверхности составляет 20 ат.% от свинца, тогда как его всего 2 ат.% в толще покрытия. Таким образом, имеет место значительная сегрегация висмута на поверхности.

Предыдущие работы по исследованию PbO₂ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [1] показали значимость рассмотрения O1s области, поскольку это дает информацию о гидратации поверхности. В частности ионы Ni приводят к сильному аккумулярованию кислорода по отношению к стехиометрии PbO₂. Анализ O1s области (рис. 5,б) выявил пики при 529,1 и 532,4 эВ, что соответствует кислороду кристаллической решетки и гидроксильным частицам, соответственно. Интенсивность последнего пика выше в 1,5 раза, но мы не можем учесть загрязнение поверхности карбонатами. Однако, результаты SEM/EDAX, изложенные выше, также показали более высокое соотношение O/Pb в массе образца для модифицированного висмутом электрода, что, скорее всего, связано с эффектом включения висмута в покрытие.

Для объяснения полученных фактов мы использовали модель, основанную на отклонениях от идеальной стехиометрии PbO₂, которая предполагает наличие неупорядоченности по катионам свинца с существованием катионных вакансий в кристаллографической структуре, формирующих слои (внутренняя поверхность) между кристаллографически ориентированными плоскостями [4]. Дефицит каждого Pb⁴⁺ иона компенсируется Pb²⁺ и OH⁻ ионами, и химический состав описывается формулой



Особенно в случае электрохимически полученных покрытий коэффициенты x и y могут

достигать высоких значений [4].

В связи с вышеизложенным, существует две потенциальные возможности для компенсации избыточного заряда модифицирующих катионов, когда ионы свинца замещаются Vi³⁺ согласно ионно-обменному механизму [7]: а) замещение Pb²⁺ в гидратированной зоне по местам катионных вакансий и б) Pb⁴⁺ в узлах кристаллической решетки. Первый случай, по аналогии с диоксидом свинца, модифицированным Fe³⁺ ионами [7], кажется энергетически более выгодным, исходя из учета ионных радиусов. С другой стороны, замещение Pb⁴⁺ на Vi(III) в узлах кристаллической решетки потребовало бы значительных затрат энергии, необходимой для реорганизации кристаллической решетки. В метансульфонатных растворах такие переходы наблюдаются при потенциалах образования диоксида свинца [7].

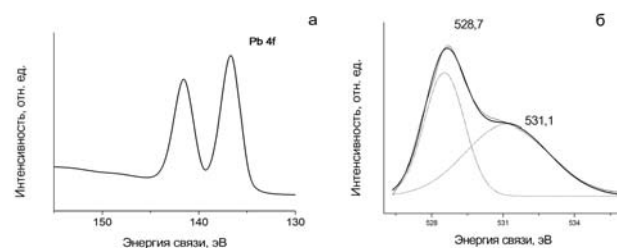


Рис. 6. Структура Pb 4f (а) и смоделированного O1s уровня в PbO₂-Ce

Поверхностные слои диоксидносвинцового покрытия, модифицированного церием, также были исследованы с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. На фотоэлектронных спектрах при наличии и отсутствии Се пики Pb 4f_{7/2} и Pb 4f_{5/2}, исходя из величин энергий связи и разделения пиков в ~5 эВ, могут быть отнесены к Pb(IV) [8] (рис. 6,а). Поскольку для Се характерно две стабильных степени окисления (III и IV), его фотоэлектронный спектр довольно сложен. Обычно анализируют спектры 3d оболочки Се. Как и Се(III), так и Се(IV) дают 3d_{5/2} и 3d_{3/2} мультиплеты. Однако в Се(IV), каждый мультиплет состоит из трех субпиков в отличие от двух субпиков, характерных для Се(III). Если же Се в покрытии присутствует в обеих степенях окисления, то очень сложно разделить мультиплетные пики 3d оболочек [8]. В нашем фотоэлектронном спектре довольно сложно выделить Се из-за его невысокого содержания и равномерного распределения внутри покрытия. Интерпретация фотоэлектронного спектра была в основном сфокусирована на детальном анализе состояния кислорода в покрытии (рис. 10,б). В O1s области спектра присутствуют два пика при 528,7 и 531,1 эВ, относящиеся, соответственно, к кислороду решетки

и слабосвязанным кислородсодержащим частицам: адсорбированные OH^- и вода [8] с соотношением по интенсивности 1,3:1.

По аналогии с моделью, предложенной для висмута, в случае модифицирования церием также существует две потенциальные возможности для компенсации электронейтральности при замещении ионов свинца на Ce^{3+} катионы согласно ионно-обменному механизму. Первый способ выглядит более выгодным, если принимать во внимание ионные радиусы Pb(II) и Ce(III) . С другой стороны, замещение Pb^{4+} на Ce(III) в узлах кристаллической решетки возможен в случае окисления Ce(III) до Ce(IV) и будет энергетически наиболее выгодным. Как было отмечено выше, в метансульфонатных растворах такие переходы термодинамически возможны при потенциалах образования диоксида свинца [8].

При наличии и отсутствии добавки ионов олова в покрытии, положение пиков $\text{Pb } 4f_{7/2}$ и $\text{Pb } 4f_{5/2}$, энергии связи и разделение пиков в ~ 5 eV указывает на то, свинец находится в виде Pb(IV) в PbO_2 [10]. При содержании в растворе осаждения 0,01 M Sn^{4+} модифицирование приводит к сдвигу энергий связи в сторону больших значений. Как было показано в работе [10], F^- анион вызывает видимый сдвиг энергии связи на всех исследованных уровнях ядра. Появление свинца в виде Pb(IV) в Pb_3O_4 привело бы к увеличению энергии связи до 137,9 эВ, а переход к формам с более низкой степенью окисления также вызовет увеличение энергии связи, а именно Pb(II) в PbO – 138,8 эВ; Pb(OH)_2 – 138,4 эВ; Pb_3O_4 – 138,9 эВ; PbF_2 – 139,0 эВ [10]. Следует отметить, что повышение энергии связи свинца с понижением его степени окисления – довольно необычный эффект для рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, поскольку обычно возрастание степени окисления приводит к росту энергии связи. Наблюдаемое явление связывают с высокой электропроводностью диоксида свинца и ее влиянием на механизм атомной релаксации, что приводит к обратной зависимости энергии связи от степени окисления [10].

Обнаружено, что модифицирующие ионы оказывают существенное влияние на химический состав поверхностного слоя покрытий. Наибольшие изменения на фотоэлектронных спектрах наблюдали в O1s области. Полученные спектры характеризуются двумя пиками: один при более низкой энергии связи относится к прочно связанному кислороду кристаллической решетки, тогда как при более высокой энергии связи был отнесен к слабо связанным кислородсодержащим частицам (адсорбированные OH^- группы и вода). Катионные добавки ока-

зывают влияние на степень гидроксильирования поверхностного слоя оксида. В частности, высокая гидратация поверхности наблюдалась в образцах, модифицированных V^{3+} и Sn^{4+} , тогда как противоположный эффект обнаружен для образцов, модифицированных комплексными ионами и ионом Ce^{3+} . В последнем случае увеличение количества прочно связанных кислородсодержащих частиц, скорее всего, обусловлено замещением гидроксильных групп на поверхности оксида на адсорбированные комплексные и фторид-ионы.

Электрокаталитическая активность модифицированного ионными добавками PbO_2

Большая часть анодных процессов, протекающих при высоких анодных потенциалах (выделение кислорода, озона, окисление неорганических и органических соединений), можно описать кинетическими схемами, включающими одинаковую стадию, а именно реакцию образования адсорбированных на поверхности электрода кислородсодержащих частиц ($\text{OH}^{\bullet}_{\text{ads}}$), что позволяет их условно объединить в группу реакций с переносом кислорода. Одним из факторов, влияющих на электрокаталитическую активность анодного материала, является природа этих кислородсодержащих частиц, которые могут быть инертными или лабильными в зависимости от прочности связи с поверхностью электрода [17–20].

Условия получения будут в значительной степени определять поверхностное заполнение покрытия тем или иным видом кислородсодержащих радикалов, поскольку оказывают определяющее влияние на химический и фазовый состав оксида, морфологию поверхности, кристаллографические ориентации. В связи с этим, выявление корреляций между физико-химическими свойствами покрытий и их электрокаталитической активностью представляет значительный интерес.

Скорость реакции выделения кислорода может изменяться в зависимости от природы и количества модифицирующей добавки. Изменение свойств модифицированных покрытий по отношению к реакции выделения кислорода главным образом зависит от изменения химических свойств поверхности оксида, что в свою очередь приводит к изменению прочности связи кислородсодержащих частиц, хемосорбированных на поверхности электрода.

Если реакция выделения кислорода лимитируется стадией переноса второго электрона (электрохимическая десорбция) увеличение прочности связи хемосорбированного кислорода приведет к росту перенапряжения выделения кислорода. В условиях, когда лимитирующей стадией будет перенос первого электрона (элек-

трохимическая адсорбция), перенапряжение реакции выделения кислорода будет уменьшаться.

Потенциал выделения кислорода на электродах, модифицированных висмутом, значительно выше, чем на немодифицированном PbO_2 -электроде и зависит от содержания висмута в покрытии (рис. 7). К тому же тафелевский наклон увеличивается от 149 до 176 мВ для немодифицированного и содержащего 1,81 мас.% висмута PbO_2 , соответственно. С одной стороны, адсорбция ионов электролита, вероятно, может увеличить тафелевский наклон, с другой стороны, сегрегация висмута приводит к неоднородности поверхности за счет зон с различной электроактивностью по отношению к окислению воды.

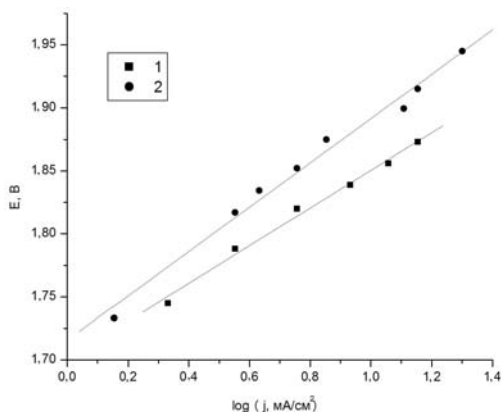


Рис. 7. Тафелевские зависимости для диоксидносвинцовых анодов, электроосажденных из растворов состава:
1 – 0,1 М $Pb(CH_3SO_3)_2$ +1 М CH_3SO_3H ;
2 – (1)+0,01 М Bi^{3+} при $j_a=10$ мА/см². Фоновый электролит 1 М $HClO_4$

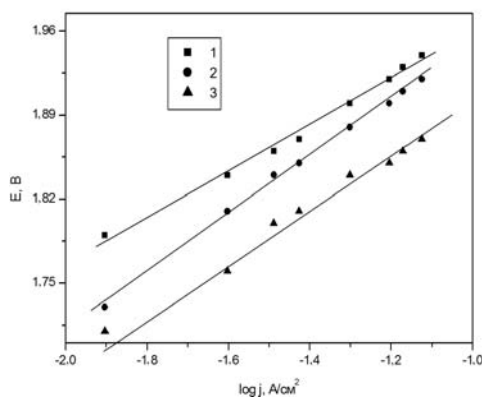


Рис. 8. Тафелевские зависимости для диоксидносвинцовых анодов, электроосажденных из растворов состава:
1 – 0,1 М $Pb(CH_3SO_3)_2$ +0,11 М CH_3SO_3H ;
2 – 0,1 М $Pb(CH_3SO_3)_2$ +0,11 М CH_3SO_3H +0,0005 М Ce^{3+} ;
3 – 0,1 М $Pb(CH_3SO_3)_2$ +0,11 М CH_3SO_3H +0,003 М Ce^{3+} при $j_a=10$ мА/см². Фоновый электролит 1 М $HClO_4$

Как следует из полученных данных (рис. 8), модифицирование диоксида свинца церием, наоборот, приводит к значительному уменьшению перенапряжения выделения кислорода. Величина тафелевского наклона увеличивается с ростом содержания церия в покрытии. Так, на немодифицированном PbO_2 наклон составляет 194 мВ, в то время как при содержании церия в диоксиде свинца 0,017 мас.% – 230 мВ, а при 0,023 мас.% – 240 мВ. Увеличение наклона указывает на уменьшение степени заполнения диоксида свинца кислородсодержащими радикалами, непосредственно участвующими в электрохимических стадиях выделения кислорода. Скорее всего, соединения церия на поверхности электрода играют роль медиатора в процессе выделения кислорода на материалах данного типа. При этом возрастает значение химических или фотохимических стадий, облегчающих выделение кислорода [12].

Как известно, процесс выделения кислорода на диоксиде свинца контролируется стадией переноса второго электрона [12], поэтому падение перенапряжения в нашем случае указывает на уменьшение прочности связи кислородсодержащих радикалов с поверхностью электрода. Замена ионов свинца на Ce^{3+} в гидратированной зоне оксида приведет к образованию пероксидной структуры типа $[CeO(O-OH)]$. При внедрении окисленной формы ионов Ce^{4+} в кристаллической зоне образуется CeO_2 , что также облегчит протекание реакции выделения кислорода по дополнительному маршруту в результате протекания как химической, так и фотохимической реакции на диоксиде церия [12]:



Следует также отметить, что восстановление $Ce(IV)$ до $Ce(III)$ происходит при потенциале $1,4 \pm 0,2$ В, а образование последнего будет приводить к увеличению скорости окисления воды.

Согласно полученным данным, в области низких поляризаций перенапряжение выделения кислорода на микромодифицированных ионами олова PbO_2 -электродах уменьшается по сравнению с немодифицированным PbO_2 , а при потенциалах выше 1,85 В характер меняется.

Поскольку в соответствии с результатами РФС исследований, число прочно связанных с поверхностью электрода кислородсодержащих частиц заметно выше в случае PbO_2 , это приводит к росту перенапряжения выделения кислорода при низких поляризациях. С ростом потенциала характер зависимости изменяется, и можно наблюдать падение потенциала, связанное с появлением области пространственного

заряда в полупроводнике (потенциал плоских зон). Такие изменения, вероятно, связаны с уменьшением числа носителей заряда из-за наличия в покрытии оксидов олова, которые являются полупроводниками n-типа.

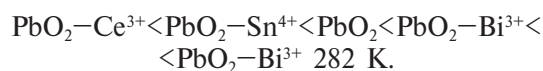
Согласно полученным данным, при высоких анодных потенциалах перенапряжение кислорода на микромодифицированных материалах (кроме PbO_2 , модифицированного церием) значительно выше, чем на немодифицированном диоксидносвинцовом электроде. Это является положительным моментом в тех случаях, когда анод работает в водных растворах при высоких поляризациях, а реакция выделения кислорода не является целевым процессом. Во время использования микромодифицированных анодов данного типа выход по току полезной реакции должен возрасти за счет ингибирования реакции выделения кислорода.

Электрохимическое разрушение органических веществ в сточных водах представляет значительный интерес. Необходимо учитывать, что процесс окисления органических веществ не обязательно является прямым электрохимическим. Довольно высока вероятность, когда он является вторичным химическим и протекает за счет окислителей, образующихся в первичной электрохимической реакции, например, образования гидроксил-радикалов или озона [2,17–20]. Следует отметить, что реакция выделения кислорода на электроде протекает параллельно другим реакциям с переносом кислорода, таким как окисление органических и неорганических соединений, которые не обязательно реализуются независимо друг от друга. Поскольку в этих процессах участвуют короткоживущие кислородсодержащие частицы радикального типа, которые образуются при анодной ионизации воды:



Эффективность этих процессов зависит от соотношения скоростей реакций образования и исчезновения $\text{OH}\cdot$ -радикалов. Накопление достаточного количества таких радикалов на поверхности электрода и в приэлектродной области может способствовать их реакциям с неорганическими и органическими соединениями, вызывая частичное или полное окисление этих веществ. В связи с этим была проведена серия исследований, направленных на качественное определение образующегося в процессе электролиза количества активных форм кислорода, а именно гидроксил-радикалов на диоксидносвинцовых электродах, модифицированных различными добавками [20].

Как показали результаты исследований, в процессе электролиза наибольшую активность по отношению к генерированию гидроксил-радикалов имеет PbO_2 , модифицированный висмутом (осаждение при $T=282 \text{ K}$). Количество образующихся кислородсодержащих частиц радикального типа увеличивается в следующем ряду:



К другой группе анодных реакций, протекающих при высоких анодных потенциалах с участием кислородсодержащих частиц, может быть отнесен синтез сильных окислителей, например, озона. Поскольку образование озона протекает параллельно процессам окисления органических соединений [2,20], то его синтез в процессе электролиза будет способствовать разрушению токсичных органических веществ. Как показали результаты проведенных исследований, модифицирование ионными добавками несколько увеличивает выход по току озона.

Для выяснения природы электрокаталитической активности анодных материалов на основе диоксида свинца по отношению к окислению органических веществ нами были выбраны ароматические соединения, а именно 4-нитроанилин и 4-нитрофенол. Этот выбор был обусловлен тем, что процессы электроокисления фенольных соединений на различных электродах довольно хорошо изучены, поэтому основное внимание может быть сосредоточено только на выяснении роли анодного материала. Выбор п-нитроанилина в качестве модели был обусловлен также возможностью проводить кинетические исследования по исходному веществу, так как его раствор окрашен. Для него выполняется закон Бугера-Ламберта-Бера.

Общий механизм окисления органических соединений ароматической природы будет включать в себя окисление соединения до промежуточных продуктов хиноидной структуры, реакции раскрытия кольца и образования алифатических продуктов (в основном кислот) и полную минерализацию до CO_2 и H_2O . При анодном окислении п-нитроанилина образуется довольно большое число промежуточных продуктов. К основным промежуточным продуктам можно отнести бензохинон и малеиновую кислоту. Согласно данным высокоэффективной жидкостной хроматографии 1,4-бензохинон является основным ароматическим промежуточным продуктом. При длительном электролизе в растворе удастся обнаружить только алифатические кислоты.

Время исчезновения промежуточных аро-

матических продуктов и изменение концентрации исходного вещества определяли из электронных спектров поглощения растворов при различном времени электролиза. На рис. 9 представлены спектры поглощения в видимой и УФ области, полученные при различном времени электролиза в фосфатном буфере на диоксидносвинцовом аноде. Исходный раствор характеризуется пиками в области 230 и 380 нм, что соответствует наличию хромофорной группы в веществе. Во время электролиза интенсивность пика при $\lambda=380$ нм уменьшается и через несколько часов раствор перестает поглощать в видимой области. Однако в ультрафиолетовой области все еще наблюдается поглощение, что свидетельствует о наличии ароматической структуры в образующемся промежуточном продукте.

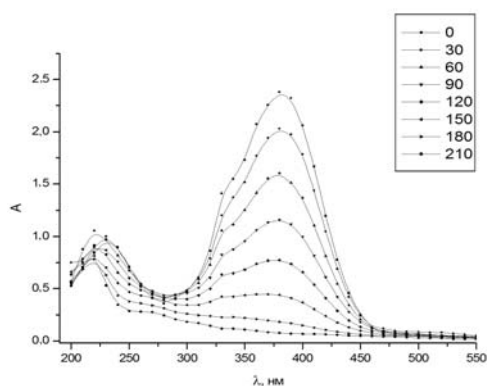


Рис. 9. Электронный спектр поглощения раствора п-нитроанилина (фосфатный буфер, pH=6,55) с начальным содержанием п-нитроанилина $C=2 \cdot 10^{-4}$ М при различном времени электролиза (мин) на диоксидносвинцовом электроде. $j_a=50$ мА/см², $V_a=130$ см³

На рис. 10 представлены кинетические кривые для реакции окисления п-нитроанилина на диоксидносвинцовом аноде. Характер зависимости концентрации исследуемого вещества от времени указывает на псевдопервый порядок реакции по п-нитроанилину.

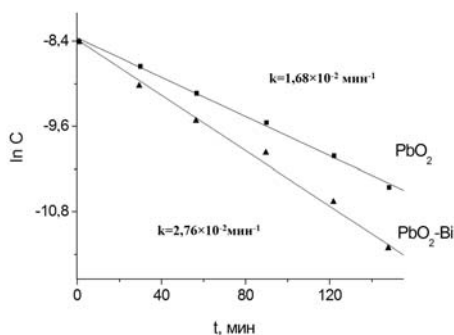


Рис. 10. Зависимость логарифма концентрации п-нитроанилина от времени электролиза ($\lambda=380$ нм) на PbO_2 и PbO_2-Bi -анодах

Таким образом, полученные данные могут быть удовлетворительно описаны в рамках механизма [20], где основным промежуточным продуктом является бензохинон. Поскольку электрохимическое разрушение п-нитроанилина протекает через стадию образования бензохинона, в дальнейшем было исследовано электрохимическое разрушение данного вещества. На рис. 11 представлены спектры поглощения раствора п-бензохинона, полученные при различном времени электролиза в фосфатном буфере на диоксидносвинцовом аноде. Исходный спектр характеризуется пиком в УФ-области при $\lambda=240-250$ нм. В процессе электролиза интенсивность поглощения уменьшается, появляется площадка в области 270–310 нм, что указывает на образование промежуточных продуктов ароматической природы.

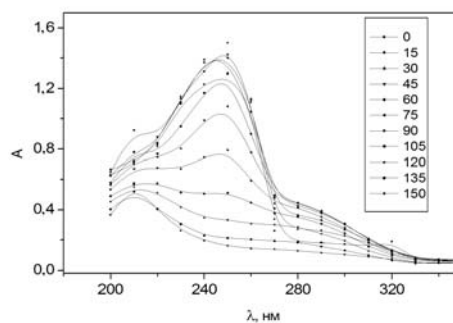


Рис. 11. Электронный спектр поглощения раствора п-бензохинона (фосфатный буфер, pH=6,55) с начальным содержанием п-бензохинона $C=10^{-4}$ М при различном времени электролиза (мин) на диоксидносвинцовом электроде

Как следует из кинетических кривых, электроокисление п-бензохинона также является реакцией псевдопервого порядка. Константа скорости анодного окисления п-бензохинона ($k_v=4,2 \cdot 10^{-2}$ мин⁻¹) выше, чем для п-нитроанилина ($k_v=1,68 \cdot 10^{-2}$ мин⁻¹).

Следует отметить, что процессы электроокисления п-нитроанилина на немодифицированном и модифицированных диоксидносвинцовых электродах протекают качественно одинаково и отличаются только скоростью. Это предполагает неизменность механизма окисления п-нитроанилина на различных материалах, что дает возможность проводить корректное сопоставление их электрокаталитической активности.

Согласно расчетам (табл. 6), основанным на кинетических исследованиях, константа скорости реакции деструкции п-нитроанилина зависит от состава электродного материала и изменяется с увеличением содержания добавок в диоксиде свинца. Максимальная электрокаталитическая активность исследуемых электродов по

отношению к окислению п-нитроанилина наблюдается для PbO₂, модифицированного ионами висмута.

Таблица 5

Кинетические параметры электрохимического окисления п-нитроанилина ($2 \cdot 10^{-4}$ М) на модифицированных PbO₂-анодах [20]

Анодный материал	Константа скорости гетерогенной реакции, $k \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$
PbO ₂	1,68
PbO ₂ – 1,81 мас.% Bi	2,76
PbO ₂ – 0,019 мас.% Ce	1,36
PbO ₂ – 1,81 мас.% Sn	1,38
PbO ₂ – 0,043 мас.% F	1,66

Следует отметить, что при невысоком содержании Ce(III) в диоксиде свинца электрокаталитическая активность анодов по отношению к реакции окисления п-нитроанилина повышается, но при содержании церия в 0,023 мас.% константа скорости реакции электрохимического окисления п-нитроанилина снова снижается ($1,16 \cdot 10^{-2} \text{мин}^{-1}$) по сравнению с немодифицированным диоксидно-свинцовым анодом. Таким образом, максимальный интерес для электрохимического разрушения органических веществ представляют модифицированные диоксидно-свинцовые электроды, содержащие 0,019 мас.% церия. При этом не только возрастает скорость процесса, но и существенно снижаются затраты энергии на его проведение благодаря значительному уменьшению перенапряжения выделения кислорода на материалах данного типа.

Как следует из полученных результатов, скорость окисления органических веществ на исследуемых анодных материалах пропорциональна количеству активных форм кислорода (ОН-радикалов), образующихся в процессе электролиза в виде интермедиатов окисления воды, и участвующих в последующих гомогенных химических реакциях с органическими субстратами в растворе электролита. В связи с этим целесообразным является использование количества анодно-генерируемых гидроксил-радикалов в качестве оценочного параметра при прогнозировании электрокаталитических свойств материалов по отношению к окислению органических соединений.

Нами были проведены ресурсные испытания, которые показали высокую стабильность электродов, модифицированных ионными добавками, во времени. Большинство модифицированных электродов, за исключением PbO₂–Sn характеризуются продолжительным ресурсом работы (более 6 месяцев непрерывного электролиза без изменения электрокаталитической

активности).

Таким образом, модифицирование диоксида свинца ионными добавками приводит к значительным изменениям электрокаталитической активности системы по отношению к реакции выделения кислорода и реакциям электрохимического окисления органических веществ.

Заключение

Наличие модифицирующих ионов в электролите приводит к ингибированию процесса электроосаждения PbO₂ в кинетической области за счет адсорбции ионных добавок на поверхности растущего оксида. При этом добавка фторид-ионов в электролит увеличивает ток осаждения при высоких анодных потенциалах (диффузионная область) за счет увеличения вклада миграционной составляющей. В присутствии в электролите добавок образуется диоксид свинца, модифицированные ионами. Содержание последних в покрытии может колебаться в пределах 0,2 до 4,2 мас.% в зависимости от природы ионной добавки, ее концентрации и условий осаждения.

Показано, что материалы на основе диоксида свинца, осажденные из метансульфонатных электролитов, состоят, в основном, из α-фазы. Введение модифицирующих добавок в электролиты осаждения приводит к росту содержания β-фазы в покрытии. Содержание кристаллов с орторомбической решеткой пропорционально количеству электричества, идущему на образование двумерных зародышей. Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ионные добавки влияют на степень гидроксирования поверхностного слоя диоксида свинца и прочность связи кислород-содержащих частиц. В частности, высокая гидратация поверхности наблюдалась в оксидах, модифицированных Bi³⁺ и Sn⁴⁺, тогда как для ионов Ce³⁺ обнаружена противоположная закономерность. Наблюдаемые эффекты обусловлены внедрением ионных добавок как по местам катионных вакансий, так и в узлах кристаллической решетки.

Модифицированный фтором диоксид свинца характеризуется более высоким перенапряжением выделения кислорода. Как следует из полученных данных, изменение состава электролита и условий электроосаждения PbO₂ оказывает значительное влияние на физико-химические свойства материалов на основе диоксида свинца, в частности, фазовый и химический состав, кристаллографическую ориентацию. Диоксид свинца, осажденный из метансульфонатных электролитов при комнатной температуре, представляет собой смесь β- и α-фаз, при этом содержание последней не превышает 2%. При повышении температуры и введении фто-

рид-ионов в электролит осадок представляет собой только β - PbO_2 . Увеличение потенциала осаждения и температуры раствора, а также снижение рН электролита ведут к увеличению размеров кристаллов и проявлению приоритетных направлений в кристаллографической ориентации. В то время как введение в раствор фторид-ионов приводит к значительной переориентации растущих кристаллов. При этом большинство направлений роста, за исключением трех, оказываются частично заблокированными. Соотношение Pb:O практически не зависит от условий электроосаждения PbO_2 , а фторид-ионов свидетельствует о равномерном распределении их в объеме покрытия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Velichenko A., Devilliers D. Electrodeposition of fluorine-doped lead dioxide // J. Fluorine Chem. – 2007. – Vol.128. – P.269-276.
2. Electrooxidation of Some Phenolic Compounds by Electrogenated O_3 and by Direct Electrolysis at PbO_2 Anodes / Amadelli R., De Battisti A., Velichenko A. et al. // J. Electrochem. Soc. – 2011. – Vol.158. – P.P87-P92.
3. Electrodeposition of lead dioxide from methane-sulfonate solutions / Velichenko A.B., Amadelli R., Luk'yanenko T.V. et al. // J. Power Sources. – 2009. – Vol.191. – P.103-110.
4. Amadelli R., Samiolo L., Velichenko A. An electrochemical and radiotracer investigation on lead dioxide: Influence of the deposition current and temperature // J. of the Serbian Chemical Society. – 2013. – Vol.78. – №. 13. – P.2099-2114.
5. Early stages of nucleation and growth of lead dioxide / Shmychkova O., Luk'yanenko T., Piletska A. et al. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2014. – № 4. – С.5-15.
6. Electrocrystallization of lead dioxide: influence of early stages of nucleation on phase composition / Shmychkova O., Luk'yanenko T., Velichenko A. et al. // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2015. – Vol.746. – P.57-61.
7. Bi-doped PbO_2 anodes: Electrodeposition and physico-chemical properties / O. Shmychkova, T. Luk'yanenko, A. Velichenko [et al.] // Electrochim. Acta. – 2013. – Vol. 111. – P. 332–338.
8. Electrodeposition of Ce-doped PbO_2 / Shmychkova O., Luk'yanenko T., Velichenko A. et al. // J. Electroanal. Chem. – 2013. – Vol.706. – P.86-92.
9. Bi^{3+} ions influence on lead dioxide electrodeposition kinetics from methanesulfonate electrolytes / Shmychkova O., Magomedova A., Velichenko A. et al. // Chem. Chem. Technol. – 2013. – Vol.7. – № 4. – P.365-368.
10. Physico-chemical properties of PbO_2 -anodes doped with Sn^{4+} and complex ions / Shmychkova O., Luk'yanenko T., Velichenko A. et al. // J. Electroanal. Chem. – 2014. – Vol.717-718. – P.196-201.
11. Physico-chemical properties of PbO_2 -anodes modified by Bi^{3+} ions [Text] / Shmychkova O.B., Luk'yanenko T.V., Dmitrikova L.V. et al. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. – 2014. – Vol.50. – № 2. – P.218-222.
12. PbO_2 -anodes modified by cerium ions / Shmychkova O.B., Luk'yanenko T.V., Amadelli R. et al. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. – 2014. – Vol.50. – №. 4. – P.493-498.
13. Shmychkova O., Luk'yanenko T., Velichenko A. Bismuth doped PbO_2 coatings: morphology and electrocatalytic properties [Text] // Univers. J. Chem. – 2013. – Vol.1. – № 2. – P.30-37.
14. Физико-химические свойства и электрокаталитическая активность модифицированных диоксидносвинцовых анодов / Шмычкова О.Б., Лукьяненко Т.В., Дмитрикова Л.В. и др. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – № 3. – С.208-213.
15. Шмычкова О.Б., Лукьяненко Т.В., Величенко А.Б. Влияние ионов церия на закономерности электроосаждения диоксида свинца // Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – № 4. – С.191-195.
16. Влияние условий осаждения на фазовый состав материалов на основе диоксида свинца / Шмычкова О.Б., Лукьяненко Т.В., Величенко А.Б. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2015. – Т.51. – № 4. – С.1-7.
17. Electrochemical degradation of methyl tert-butyl ether / Velichenko A.B., Dmitrikova L.V., Kopteva S.D. et al. // Visnik Dnipropetrovs'kogo universitetu. Seria himia 22. – 2014. – Vol.1. – № 1-4. – P.1-7.
18. Электрохимическая конверсия салициловой кислоты и ее производных на модифицированных ионами Bi^{3+} и Ce^{3+} диоксидносвинцовых анодах / Лукьяненко Т.В., Кныш В.А., Шмычкова О.Б. и др. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2014. – № 2. – С.34-40.
19. Электрохимическое окисление п-нитроанилина на диоксидносвинцовых анодах, микромодифицированных ионами Ni^{2+} / Шмычкова О.Б., Лукьяненко Т.В., Дмитрикова Л.В. и др. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. – № 3. – С.167-171.
20. Electrooxidation of some phenolic compounds at Bi-doped PbO_2 / Shmychkova O., Luk'yanenko T., Yakubenko A., Amadelli R., Velichenko A. // Applied Catalysis B: Environmental. – 2015. – Vol.162. – P.346-351.

Поступила в редакцию 23.04.2015

THE INFLUENCE OF IONIC DOPANTS ON PbO_2 ELECTRODEPOSITION FROM METHANESULFONATE ELECTROLYTES

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

The presence of ionic dopants in the electrolyte inhibits the process of PbO_2 electrodeposition in the kinetic region due to adsorption of ionic additives on the growing oxide surface. In this case, the addition of fluoride ions increases the deposition current in the diffusion region by increasing the contribution of migration component. The ion-doped oxide forms in the presence of additives in the electrolyte. The content of additives in the deposit varies between 0.2 to 4.2% (wt.) depending on the additive nature, its concentration and deposition conditions. Lead dioxide deposited from methanesulfonate electrolytes at room temperature is a mixture of α - and β -phases, and the content of the latter does not exceed 4.2% wt. Temperature growth and the addition of doping ions in the electrolytes lead to an increase in the β -phase content in the coating. Increasing the deposition potential and decreasing the electrolyte's pH lead to the growth of crystals size and the appearance of priorities in the crystallographic orientation. The content of crystals with orthorhombic lattice is proportional to the charge consumed in the formation of two-dimensional nuclei.

Keywords: lead dioxide; electrodeposition; modified anodes; methanesulfonate electrolyte; α - and β -phase, crystallographic orientation.

REFERENCES

1. Velichenko A., Devilliers D. Electrodeposition of fluorine-doped lead dioxide. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2007, vol. 128, pp. 269-276.
2. Amadelli R., Samiolo L., De Battisti A., Velichenko A. Electrooxidation of some phenolic compounds by electrogenerated O_3 and by direct electrolysis at PbO_2 anodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, vol. 158, pp. P87-P92.
3. Velichenko A.B., Amadelli R., Gruzdeva E.V., Luk'yanenko T.V., Danilov F.I. Electrodeposition of lead dioxide from methane-sulfonate solutions. *Journal of Power Sources*, 2009, vol. 191, pp. 103-110.
4. Amadelli R., Samiolo L., Velichenko A. An electrochemical and radiotracer investigation on lead dioxide: Influence of the deposition current and temperature. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2013, vol. 78, no. 13, pp. 2099-2114.
5. Shmychkova O., Luk'yanenko T., Piletska A., Velichenko A. Early stages of nucleation and growth of lead dioxide. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2014, vol. 4, pp. 5-15.
6. Shmychkova O., Luk'yanenko T., Piletska A., Velichenko A., Gladyshevskii R., Demchenko P., Amadelli R. Electrocrystallization of lead dioxide: influence of early stages of nucleation on phase composition. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, vol. 746, pp. 57-61.
7. Shmychkova O., Luk'yanenko T., Velichenko A., Meda L., Amadelli R. Bi-doped PbO_2 anodes: electrodeposition and physico-chemical properties. *Electrochimica Acta*, 2013, vol. 111, pp. 332-338.
8. Shmychkova O., Luk'yanenko T., Amadelli R., Velichenko A. Electrodeposition of Ce-doped PbO_2 . *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2013, vol. 706, pp. 86-92.
9. Shmychkova O., Magomedova A., Girenko D., Luk'yanenko T., Velichenko A. Bi^{3+} ions influence on lead dioxide electrodeposition kinetics from methanesulfonate electrolytes. *Chemistry and Chemical Technology*, 2013, vol. 7, no. 4, pp. 365-368.
10. Shmychkova O., Luk'yanenko T., Amadelli R., Velichenko A. Physico-chemical properties of PbO_2 -anodes doped with Sn^{4+} and complex ions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2014, vol. 717-718, pp. 196-201.
11. Shmychkova O., Luk'yanenko T., Dmitrikova L., Velichenko A. Physico-chemical properties of PbO_2 -anodes modified by Bi^{3+} ions. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2014, vol. 50, no. 2, pp. 218-222.
12. Shmychkova O., Luk'yanenko T., Amadelli R., Velichenko A. PbO_2 -anodes modified by cerium ions. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2014, vol. 50, no. 4, pp. 493-498.
13. Shmychkova O., Luk'yanenko T., Velichenko A. Bismuth doped PbO_2 coatings: morphology and electrocatalytic properties. *Universal Journal of Chemistry*, 2013, vol. 1, no. 2, pp. 30-37.
14. Shmychkova O., Luk'yanenko T., Dmitrikova L., Amadelli R., Velichenko A. Fiziko-khimicheskie svoistva i elektrokataliticheskaia aktivnost' modifitsirovannykh dioksidnosvintsovykh anodov [Physicochemical properties and electrocatalytic activity of modified PbO_2 -anodes]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2013, vol. 3, pp. 208-213. (in Russian).
15. Shmychkova O., Luk'yanenko T., Velichenko A. Vliyaniye ionov tseriya na zakonmernosti elektroosazhdeniya dioksida svintsa [Influence of cerium-ions on lead dioxide electrodeposition] *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2013, vol. 4, pp. 191-195. (in Russian).
16. Shmychkova O., Luk'yanenko T., Velichenko A., Gladyshevskii R., Demchenko P., Amadelli R. Vliyaniye uslovii osazhdeniya na fazovyi sostav materialov na osnove dioksida svintsa [Influence of electrodeposition conditions on the phase composition of material based on lead dioxide]. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2015, vol. 51, no. 4, pp. 1-7. (in Russian).
17. Velichenko A.B., Dmitrikova L.V., Kopteva S.D., Korshin G.V., Chuvasova N.O. Electrochemical degradation of methyl tert-butyl ether. *Visnik Dnipropetrovs'kogo Universitetu. Seriya Khimia* 22, 2014, vol. 1, no. 1-4, pp. 1-7.
18. Luk'yanenko T.V., Knysh V.A., Shmychkova O.B., Dmitrikova L.V., Kalinina K.Yu., Velichenko A.B. Eelektrokhimicheskaya konversiya salitsilovoi kisloty i ee proizvodnykh na modifitsirovannykh ionami Bi^{3+} i Ce^{3+} dioksidnosvintsovykh anodakh [Electrochemical conversion of salicylic acid and its derivatives on the lead dioxide anodes modified by Bi^{3+} and Ce^{3+} ions]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2014, vol. 2, pp. 34-40. (in Russian).
19. Shmychkova O., Luk'yanenko T., Dmitrikova L., Velichenko A. Elektrokhimicheskoye okislenie p-nitroanilina na dioksidnosvintsovykh anodakh modifitsirovannykh ionami Ni^{2+} [Electrochemical conversion of p-nitroanilin on the lead dioxide anodes modified by Ni^{2+}]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2012, vol. 3, pp. 167-171. (in Russian).
20. Shmychkova O., Luk'yanenko T., Yakubenko A., Amadelli R., Velichenko A. Electrooxidation of some phenolic compounds at Bi-doped PbO_2 . *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, vol. 162, pp. 346-351.