

Міністерство освіти і науки України  
Державний вищий навчальний заклад  
«Український державний хіміко-технологічний університет»

На правах рукопису

ЛУК'ЯНЕНКО ТЕТЯНА ВІКТОРІВНА

УДК 541.138

ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗАТОРІВ  
НА ОСНОВІ  $PbO_2$   
З МЕТАНСУЛЬФОНАТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

02.00.05 – електрохімія

Дисертація на здобуття наукового ступеня  
доктора хімічних наук

Науковий консультант:  
Веліченко Олександр Борисович,  
доктор хімічних наук,  
професор

Дніпропетровськ – 2016

## ЗМІСТ

|                                                                                                   | Стр. |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| ВСТУП                                                                                             | 5    |
| РОЗДІЛ 1                                                                                          |      |
| ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ                                                                                  | 14   |
| 1.1. Електроосадження плюмбум(IV) оксиду                                                          | 15   |
| 1.2. Модифіковані діоксидносвинцеві покриття                                                      | 23   |
| 1.3. Композиційні матеріали                                                                       | 26   |
| 1.4. Вплив умов осадження на склад і властивості плюмбум(IV) оксиду                               | 28   |
| 1.5. Електрокаталітичні процеси, що перебігають на поверхні плюмбум(IV) оксиду                    | 32   |
| 1.6. Загальна характеристика малозношуваних анодів                                                | 38   |
| 1.7. Вибір напрямку досліджень і постановка задач                                                 | 42   |
| РОЗДІЛ 2                                                                                          |      |
| МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ                                                                     | 46   |
| 2.1. Матеріали досліджень                                                                         | 46   |
| 2.2. Методи досліджень                                                                            | 49   |
| 2.2.1. Електрохімічні методи досліджень                                                           | 49   |
| 2.2.2. Фізико-хімічні методи досліджень                                                           | 55   |
| 2.2.3. Фізичні методи досліджень                                                                  | 61   |
| 2.3. Статистична обробка результатів                                                              | 63   |
| РОЗДІЛ 3                                                                                          |      |
| ЕЛЕКТРОКРИСТАЛІЗАЦІЯ ПЛЮМБУМ(IV) ОКСИДУ                                                           | 66   |
| 3.1. Закономірності електрокристалізації плюмбум(IV) оксиду з метансульфонатних електролітів      | 66   |
| 3.2. Вплив добавок поверхнево-активних речовин на початкові стадії кристалізації PbO <sub>2</sub> | 88   |
| 3.3. Вплив добавок іонів на початкові стадії кристалізації PbO <sub>2</sub>                       | 90   |

|                                                           |                                                                                                                            |     |
|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.4.                                                      | Вплив часточок дисперсної фази на початкові стадії кристалізації PbO <sub>2</sub> в колоїдних електролітах                 | 94  |
| РОЗДІЛ 4                                                  |                                                                                                                            |     |
| ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ПЛЮМБУМ(IV) ОКСИДУ                       |                                                                                                                            |     |
| З МЕТАНСУЛЬФОНАТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ                          |                                                                                                                            | 102 |
| 4.1.                                                      | Вплив метансульфонат-іонів на закономірності електроосадження плюмбум(IV) оксиду                                           | 105 |
| 4.2.                                                      | Фізико-хімічні властивості плюмбум(IV) оксиду, осадженого з метансульфонатних електролітів                                 | 123 |
| РОЗДІЛ 5                                                  |                                                                                                                            |     |
| ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ПЛЮМБУМ(IV) ОКСИДА,                      |                                                                                                                            |     |
| МОДИФІКОВАНОГО ІОННИМИ ДОБАВКАМИ                          |                                                                                                                            | 142 |
| 5.1.                                                      | Вплив катіонних добавок на електроосадження плюмбум(IV) оксиду з метансульфонатних електролітів                            | 142 |
| 5.2.                                                      | Фізико-хімічні властивості модифікованого іонними добавками плюмбум(IV) оксиду                                             | 156 |
| 5.2.1.                                                    | Морфологія і рельєф поверхні                                                                                               | 156 |
| 5.2.2.                                                    | Текстура і фазовий склад                                                                                                   | 161 |
| 5.2.3.                                                    | Хімічний склад поверхні матеріалів на основі PbO <sub>2</sub>                                                              | 174 |
| РОЗДІЛ 6                                                  |                                                                                                                            |     |
| ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ                 |                                                                                                                            |     |
| НА ОСНОВІ ПЛЮМБУМ(IV) ОКСИДУ ІЗ СУСПЕНЗІЙНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ |                                                                                                                            | 186 |
| 6.1.                                                      | Колоїдно-хімічні властивості суспензійних електролітів                                                                     | 186 |
| 6.2.                                                      | Закономірності електроосадження плюмбум(IV) оксиду із суспензійних електролітів з нанорозмірними частками TiO <sub>2</sub> | 196 |
| 6.3.                                                      | Вплив умов електроосадження на склад композиційних матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду                                 | 206 |
| 6.4.                                                      | Фізико-хімічні властивості композиційних матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду                                           | 219 |

## РОЗДІЛ 7

ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНІ ПРОЦЕСИ НА ЕЛЕКТРОДАХ НА  
ОСНОВІ  $PbO_2$  ПРИ ВИСОКИХ АНОДНИХ ПОТЕНЦІАЛАХ

|        |                                             |     |
|--------|---------------------------------------------|-----|
| 7.1.   | Реакція виділення кисню                     | 232 |
| 7.2.   | Окиснення органічних речовин                | 233 |
| 7.2.1. | Окиснення п-нітроаніліну                    | 250 |
| 7.2.2. | Окиснення п-нітрофенолу                     | 254 |
| 7.2.3. | Електроокиснення метилтрет-бутилового етеру | 261 |

## РОЗДІЛ 8

СКЛАДОВІ МАЛОЗНОШУВАНІ АНОДИ З АКТИВНИМ  
ШАРОМ НА ОСНОВІ ПЛЮМБУМ(IV) ОКСИДУ

|      |                                                                                |     |
|------|--------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 8.1. | Підложки на основі титану з перехідним шаром, які містять платину              | 270 |
| 8.2. | Підложки на основі Ebonex <sup>®</sup> з перехідним шаром, які містять платину | 276 |

## РОЗДІЛ 9

РЕКОМЕНДАЦІЇ З КЕРОВАНОГО СИНТЕЗУ І  
ЗАСТОСУВАННЯ ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗАТОРІВ НА ОСНОВІ  
 $PbO_2$ 

|        |                                                                                                      |     |
|--------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 9.1.   | Рекомендації з керованого синтезу матеріалів на основі $PbO_2$ з метансульфонатних електролітів      | 322 |
| 9.1.1. | Керування структурними параметрами $PbO_2$                                                           | 323 |
| 9.1.2. | Керування хімічним складом $PbO_2$                                                                   | 329 |
| 9.2.   | Рекомендації з виготовлення та застосування малозношуваних анодів з активним шаром на основі $PbO_2$ | 332 |

## ВИСНОВКИ

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

## ДОДАТКИ

## Додаток А

## Додаток Б

## ВСТУП

### Актуальність теми.

Одним з найважливіших завдань сучасної хімічної науки є спрямований синтез нових або модифікованих функціональних матеріалів із прогнозованими властивостями. Незважаючи на різноманіття існуючих методів одержання матеріалів, електрохімічні є одними з найбільш привабливих як з погляду можливостей керування процесом синтезу, так і економічної ефективності. Це стосується, у тому числі, і одержання оксидних електрокаталізаторів різного призначення.

Одним з найбільш широко використовуваних оксидних електрокаталізаторів при високих анодних потенціалах є плюмбум(IV) оксид завдяки задовільній корозійній стійкості, низькій вартості і високій електрокаталітичній активності. У якості електролітів осадження матеріалів на основі  $\text{PbO}_2$ , в основному, використовують водні перхлоратні, ацетатні, борфторидні, плюмбатні і нітратні розчини  $\text{Pb(II)}$ . Разом з тим традиційні електроліти, які використовують при осадженні матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду, не дозволяють змінювати в широких межах текстуру, морфологію, фазовий, а також хімічний склад, від чого в першу чергу залежить електрокаталітична активність матеріалів даного типу. В останні кілька десятиліть з'явилась практична можливість використання електролітів на основі метансульфонової кислоти, яка має унікальні властивості, що обумовлено утворенням комплексів з іонами Плюмбуму, специфічною адсорбцією на оксидах металів, а також впливом на структуру води і природу адсорбованих оксигенвмісних частинок в поверхневому шарі при високих анодних потенціалах. Все це створює нові можливості керованого синтезу матеріалів на основі  $\text{PbO}_2$  заданого хімічного і фазового складу з необхідними функціональними властивостями. Невелика кількість публікацій з даного напрямку та їх несистематичний характер викликають необхідність проведення комплексних досліджень з вивчення закономірностей електроосадження

матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду з метансульфонатних електролітів, а також фізико-хімічних властивостей і електрокаталітичної активності одержаних матеріалів.

Оскільки досі не існує універсального підходу до створення анодних матеріалів із заданими властивостями, у кожному випадку необхідно розробляти оригінальні методики, які дозволяють одержувати електрокаталізатори з необхідними в конкретному випадку властивостями. При цьому значний інтерес становлять діоксидносвинцеві електроди модифіковані іонними добавками або композиційні матеріали (вміщують у своєму складі оксиди вентильних металів), оскільки при збереженні базових властивостей  $PbO_2$  їх каталітична активність може змінюватися в широких межах. Вирішення даної проблеми суттєво ускладнюється відсутністю як єдиної теорії електрокаталізу, так і методології одержання електрокаталізаторів із заданим складом, фізико-хімічними і електрохімічними властивостями. Необхідно відзначити, що у літературі практично відсутня систематизована інформація з електроосадження матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду з метансульфонатних розчинів, впливу умов осадження та складу електролітів на фазовий і хімічний склад, фізико-хімічні властивості і електрокаталітичну активність одержаних оксидів. У зв'язку із цим виникає необхідність проведення комплексних досліджень по вивченню закономірностей електроосадження матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду з метансульфонатних електролітів, встановлення взаємозв'язку між складом, фізико-хімічними властивостями і електрокаталітичною активністю одержаних електрокаталізаторів. Таким чином, проведення даної роботи є необхідним і актуальним.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами**

Робота виконана відповідно до планів науково-дослідних робіт ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», завданнями держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України:

“Електрохімічні процеси за участю синтетичних поліелектролітних комплексів”, номер держреєстрації 0106U000250 (2006–2008 рр.); “Електрохімічна система Pb(II)/PbO<sub>2</sub>-метансульфонова кислота (кінетика електродних процесів, властивості покриттів, нове вторинне джерело струму)”, номер держреєстрації 0107U008780 (2007 р.); “Електроосадження свинцю і PbO<sub>2</sub> з електролітів на основі метансульфонованої кислоти”, номер держреєстрації 0108U009390 (2008 р.); “Електрохімічний синтез наноструктурних матеріалів у системах з метансульфонатними електролітами, які містять добавки ПАР”, номер держреєстрації 0109U001259 (2009–2011 рр.); “Новий проточний Red-Ox накопичувач енергії з електролітом на основі плюмбум метансульфонату”, номер держреєстрації 0110U000045 (2010–2011 рр.); “Наноконпозиційні оксидні електрокаталізатори для процесів окиснення за участю оксигенвмісних радикалів”; номер держреєстрації 0112U002062 (2012–2014 рр.); “Фізико-хімічні методи одержання функціональних матеріалів”, номер держреєстрації 0114U002802 (2014–2018 рр.); “Керований синтез металоксидних матеріалів із прогнозованими властивостями”, номер держреєстрації 0115U003160 (2015–2017 рр.); “Композиційні каталізатори комбінованого типу в проточних системах для застосування в зонах локальних конфліктів”, номер держреєстрації 0116U001490 (2016–2018 рр.).

### **Мета і задачі дослідження**

Метою роботи є встановлення загальних закономірностей нуклеації і електроосадження плюмбум(IV) оксиду з метансульфонатних розчинів, а також впливу компонентів електролітів та параметрів електролізу на текстуру, фазовий та хімічний склад одержаних матеріалів, їх фізико-хімічні властивості і електрокаталітичну активність.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

1. Встановити основні закономірності електрокристалізації плюмбум(IV) оксида з електролітів різного складу.

2. Встановити основні закономірності електроосадження плюмбум(IV) оксиду з метансульфонатних електролітів, у тому числі в присутності іонних добавок і часточок дисперсної фази суспензійних розчинів.

3. Встановити основні закономірності впровадження іонних добавок і часточок дисперсної фази суспензійних електролітів в  $\text{PbO}_2$ , а також фактори, що впливають на хімічний і фазовий склад одержаних оксидів.

4. Встановити вплив складу електроліту і умов осадження на фізико-хімічні властивості матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду, одержаних з метансульфонатних електролітів, зокрема, текстуру, фазовий склад, кристалографічну орієнтацію, вміст кристалізаційної води в об'ємі оксиду і природу адсорбованих оксигенвмісних частинок на його поверхні.

5. Встановити вплив складу і фізико-хімічних властивостей одержаних електрокаталізаторів на закономірності виділення кисню і окиснення органічних сполук.

6. Встановити вплив природи поверхневого шару колектора струму на ресурс роботи складеного малозношуваного анода з електрокаталізатором на основі  $\text{PbO}_2$ .

*Об'єкт дослідження* – електрокаталітичні процеси, що протікають на електродах при високих анодних потенціалах за участю оксигенвмісних частинок.

*Предмет дослідження* – кінетичні закономірності електроосадження композиційних електрокаталізаторів на основі плюмбум(IV) оксиду з метансульфонатних електролітів, фізико-хімічні властивості одержаних оксидних матеріалів, закономірності виділення кисню і окиснення органічних речовин на різних діоксидносвинцевих електродах.

*Методи дослідження* – стаціонарна і циклічна вольтамперометрія, хроноамперометрія, метод електродного імпедансу, метод обертового дискового електрода (вивчення кінетики електрохімічних процесів); фотоколориметрія, флуоресцентна і спектрофотометрія в УФ і видимій ділянках, атомно-абсорбційна спектроскопія, високоефективна рідинна

хроматографія (аналіз складу розчинів); сканувальна електронна і атомно-силова мікроскопія, рентгенівська дифракція, рентгенівський мікроаналіз (характеристика морфології, структури і хімічного складу оксидних електродів), статистичний метод (обчислення і статистична обробка результатів).

### **Наукова новизна одержаних результатів**

У роботі вперше:

- Отримані комплексні дані про закономірності нуклеації і електроосадження матеріалів на основі плюмбум(IV) оксида з метансульфонатних електролітів, у тому числі включаючи вплив іонних добавок і часточок дисперсної фази суспензійних розчинів, а також фізико-хімічні властивості і електрокаталітичну активність одержаних матеріалів.

- Показано, що в присутності метансульфонат-іонів в електроліті прискорюється нуклеація плюмбум(IV) оксиду. При цьому переважаючою геометричною формою кристалів, що утворюються, є циліндри, а кінетика їх зростання може бути задовільно описана у рамках моделі прогресивної нуклеації. На відміну від нітратних електролітів, при використанні метансульфонатних розчинів переважаючою алотропною формою є  $\alpha$ -фаза  $\text{PbO}_2$ .

- Виявлена екстремальна залежність швидкості осадження оксиду від концентрації метансульфонат-іонів у розчині, що обумовлена їх адсорбцією на електроді і утворенням метансульфонатних комплексів плюмбуму. Загальні закономірності електроосадження плюмбум(IV) оксиду з метансульфонатних електролітів можуть бути задовільно описані чотиристадійною кінетичною схемою (2 стадії перенесення заряду і 2 хімічні), у якій електроактивними частками є метансульфонатні комплекси плюмбуму різного складу.

- Доведено, що використання іонних добавок приводить до інгібування електроосадження  $\text{PbO}_2$  за рахунок адсорбції іонів на поверхні зростаючого осаду. При цьому вони впроваджуються в зростаючий плюмбум(IV) оксид за

механізмом іонного обміну як у гідратованій зоні в місцях катіонних вакансій, замінюючи  $Pb^{2+}$ , так і в кристалічній замість  $Pb^{4+}$  (залежно від іонного радіуса добавки і заряду). У результаті цього добавки впливають на фазовий склад покриття і ступінь гідроксилування поверхневого шару оксиду, а також електрокаталітичну активність одержаних матеріалів.

– Виявлена екстремальна залежність швидкості електроосадження плюмбум(IV) оксиду від вмісту часточок дисперсної фази, що не мають власної електрохімічної активності. Для задовільного опису спостережуваних ефектів у рамках єдиного механізму запропонована розширена кінетична схема, яка враховує як комплексоутворення, так і утворення електроактивних часточок, до складу яких входять колоїдні частки оксидів вентильних металів. Склад і властивості одержаних композиційних матеріалів визначаються режимами електролізу, зарядом часточок і електрода, концентрацією компонентів у розчині і колоїдно-хімічними властивостями суспензійних електролітів.

– Виявлена екстремальна залежність перенапруги реакції виділення кисню від вмісту метансульфонат-іонів в електроліті осадження, яка обумовлена зміною фазового складу і ступеня кристалічності плюмбум(IV) оксиду. Це, у свою чергу, приводить до зміни співвідношення інертних і лабільних форм оксигенвмісних частинок. Введення в матеріали на основі плюмбум(IV) оксиду іонних добавок по місцях катіонних вакансій або часточок оксидів вентильних металів зазвичай приводить до збільшення перенапруги реакції виділення кисню за рахунок зростання кількості міцнозв'язаних оксигенвмісних частинок на поверхні електрода.

– Показано, що швидкість окиснення органічних речовин на досліджуваних анодних матеріалах пропорційна кількості активних форм оксигену в приелектродній зоні. Модифікований іонами бісмуту  $PbO_2$  і композиційні матеріали системи  $PbO_2-TiO_2$ , одержані з метансульфонатних електролітів, мають максимальну активність стосовно окисної деструкції органічних речовин різного типу завдяки збільшенню кількості міцнозв'язаних

з поверхнею електрода оксигенвмісних частинок, а також паралельному протіканню фотокаталітичних процесів на  $\text{TiO}_2$ -центрах.

### **Практичне значення одержаних результатів**

– Створені наукові основи технологій електрохімічного одержання покриттів на основі плюмбум(IV) оксиду заданого хімічного і фазового складу з метансульфонатних електролітів. Розроблені агрегативно стійкі суспензійні метансульфонатні електроліти із середнім розміром часточок дисперсної фази близько 14 нм і її вмістом у розчині до 5 г/дм<sup>3</sup>. Використання електролітів даного типу дозволяє одержувати композити  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$  стабільного складу товщиною до 2 мм.

– Запропоновані нові електрокаталізатори на основі плюмбум(IV) оксиду, модифіковані іонами бісмуту, або ті, що вміщують у своєму складі наночасточки титан(IV) оксиду, які дозволяють збільшити швидкість окисної деструкції органічних речовин в 1,8 - 2,4 рази в порівнянні із традиційними матеріалами.

– Розроблені нові малозношувані аноди, які являють собою підложку з металевого титану з перехідним шаром, одержаним шляхом термооброблення тонкого платинового покриття (2 мг/см<sup>2</sup>) при температурі 410 °С у повітряній атмосфері, на поверхню яких у якості електрокаталізатора нанесений композиційний матеріал  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ . Термін слугування таких анодів в умовах прискорених випробувань в 40 раз перевищує аналоги.

### **Особистий внесок здобувача**

Формулювання наукового напрямку, обґрунтування ідеї, постановка завдань, вибір об'єктів дослідження, інтерпретація і узагальнення результатів є особистим внеском здобувача. Автор особисто виконала критичний аналіз літературних даних з теми дисертації. Експериментальні дані були отримані разом з к.х.н. В.О. Книш, к.х.н. О.В. Груздєвою, к.х.н. О.І. Касьян, к.х.н. О.Б. Шмичковою і Т.В. Крутоголовою. З наукових праць, опублікованих у

співавторстві, у дисертації використані тільки ті ідеї і положення, які є результатом особистої роботи здобувача.

Автор висловлює глибоку подяку науковому консультантові, д.х.н., проф. О.Б. Веліченку, який ініціював проведення цієї роботи і брав безпосередню участь у її плануванні і обговоренні одержаних результатів, а також заслуженому діячу науки і техніки України, д.х.н., проф. Данилову Ф.Й., проф. Амаделі Р. (Університет Ферари, м. Ферара, Італія); проф. Девільї Д. (Університет П'єра і Марії Кюрі, Париж, Франція); чл.-кор. НАНУ, лауреату Державної премії України в галузі науки і техніки, д.х.н., проф. Гладишевському Р.Є. (Львівський національний університет ім. Івана Франка) за участь в обговоренні частини результатів та к.х.н. Демченко П.Ю. (Львівський національний університет ім. Івана Франка) за проведення рентгенофазового аналізу.

### **Апробація результатів дисертації**

Основні результати дисертації доповідалися і обговорювалися на ISE 2006 Annual Meeting (UK, Edinburgh, 2006); 15 European Symposium on fluorine chemistry (Czech Republic, Prague, 2007); 7th International Symposium on New Nano Materials for Electrochemical Systems (Canada, Montréal, 2008); 7th ISE Spring Meeting (Poland, Szczyrk, 2009); 20th international symposium on fluorine chemistry (Japan, Kyoto, 2012); 7-9 th International Conference on Lead-Acid Batteries «LABAT -2008», «LABAT -2011», «LABAT -2014» (Bulgaria, Varna, 2008, 2011, 2014); 59, 61, 62 nd ISE Meeting (Spain, Seville, 2008; France, Nice, 2010; Japan, Niigata, 2011); NATO Advanced Research Workshop - Environmental and food security and safety in southeast Europe and Ukraine 2011 (ARW) (Дніпропетровськ, 2011); V - VII Українському з'їзді з електрохімії (Чернівці, 2008; Дніпропетровськ, 2011; Харків, 2015); XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (Lviv, 2013); II International conference Applied Physico-Inorganic Chemistry (Sevastopol, 2013); III Міжнародній конференції молодих вчених «Хімія та хімічні технології»

(ССТ-2013) (Львів, 2013); IV Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 2012); XV - XVII Міжнародних наукових конференціях «Технологія-2012», «Технологія-2013», «Технологія-2014» (Сєверодонецьк, 2012, 2013, 2014); X міжнародній науково-практичній конференції «Вода: проблеми і розв'язок» (Дніпропетровськ, 2012); IV - VII th International conferences of chemistry and modern technology for student and post-graduate students (Дніпропетровськ, 2009, 2011, 2013, 2015); X, XI Всеукраїнських конференціях молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Харків, 2012, 2013); XIII, XIV Всеукраїнських конференціях з міжнародною участю студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2012, 2013); Всеукраїнській науково-практичній конференції «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології» (Київ, 2014).

За цикл наукових праць “Наноконпозиційні електрокаталізатори для керованого синтезу” Т.В. Лук`яненко у 2014 стала лауреатом премії Президента України для молодих вчених.

У повному обсязі дисертація доповідалась на міжкафедральному семінарі ДВНЗ УДХТУ (Дніпропетровськ, 2016).

### **Публікації**

Основні наукові положення і результати дисертації опубліковано у 62 наукових роботах, з них 1 розділ у книзі; 38 статей у провідних вітчизняних та іноземних фахових журналах відповідно до вимог МОН України, а також 23 тез і матеріалів конференцій, які додатково відображають наукові положення дисертації.

## РОЗДІЛ 1

### ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Розробка методів керованого синтезу нових матеріалів з передбаченими функціональними властивостями є одним з пріоритетних напрямів сучасної науки. Не зважаючи на достатньо велику кількість методів синтезу оксидних матеріалів, електрохімічні вважаються найбільш перспективними завдяки простоті їх реалізації та відносно невеликим енергетичним втратам у порівнянні з іншими. При цьому найбільш важливим є те, що такий метод відкриває широкі можливості з впливу на товщину осадів, їх адгезію, хімічний і фазовий склад, морфологію, текстуру, механічні, фізико-хімічні властивості матеріалів та їх електрокаталітичну активність за рахунок зміни режимів електролізу, складу електроліту та ін.

Слід зазначити, що найбільші проблеми виникають при реалізації електрокаталітичних процесів в зв'язку з відсутністю єдиної теорії електрокаталізу і пов'язаних з цим проблемами розробки каталізаторів з прогнозованими функціональними властивостями. Згідно з існуючими уявленнями фактори, що впливають на електрокаталітичну активність, можна умовно поєднати у дві великі групи: хімічні (що визначаються складом матеріалу) і структурні. Керований вплив на вищезазначені фактори і є запорукою створення електрокаталізаторів з заданою активністю. При цьому слід враховувати відсутність як універсального підходу, так і матеріалу, що може задовольнити різноманітним і, в певних випадках, протилежним вимогам. В зв'язку з цим найбільший інтерес становлять матеріали, електрокаталітична активність яких може бути змінена в широких межах за рахунок варіювання умов одержання. Типовим представником матеріалів даного типу є плюмбум(IV) оксид, який широко використовуються на практиці, зокрема, в електрохімічній енергетиці (свинцеві-кислотні акумулятори, проточні Red-Ox накопичувачі енергії, асиметричні суперконденсатори) і в якості електрокаталізаторів процесів, що реалізуються при високих анодних

потенціалах, зокрема, у процесах синтезу сильних окисників (озон, оксигенвмісні сполуки хлору та інше) і органічних сполук, електрохімічному руйнуванні токсичних забруднювачів стічних вод, електролізі морської води та ін.

Головною перевагою  $\text{PbO}_2$  перед іншими оксидними системами є можливість його електрохімічного модифікування в процесі синтезу, що дозволяє змінювати його склад та фізико-хімічні властивості в широких межах, а недоліком – незадовільні механічні властивості, та нестабільність властивостей в умовах тривалого або циклічного електролізу. Останнє перешкоджає створенню нових перспективних технологій електрохімічного перетворення енергії та електролізу водних розчинів із застосуванням товстих (кілька міліметрів) осадів оксиду на металічній, оксидній, вуглецевій або композиційній полімерній матриці. Зазначена проблема може бути вирішена шляхом керованого впливу на фазовий склад і текстуру оксидних матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду. Це можливо лише при детальному вивченні механізмі електроосадження плюмбум(IV) оксиду та властивостей одержуваних осадів при цьому.

### **1.1. Електроосадження плюмбум(IV) оксиду**

Вперше плюмбум(IV) оксид був досліджений близько 150 років тому [1-5]. Однак ці дослідження і застосування одержуваних матеріалів були обмежені через постійну корозію підложки, у якості якої використовували свинець або його сплави. Електроосадження плюмбум(IV) оксиду на інертну підложку (в основному титан або вуглець), що застосовувалось в більш пізніх дослідженнях, відродило інтерес до плюмбум(IV) оксиду як до перспективного анодного матеріалу. Причини такого інтересу досить очевидні. Діоксидносвинцеві покриття мають низьку вартість у порівнянні з матеріалами на основі благородних металів, високу електропровідність, порівнянну з металевою, високу перенапругу виділення кисню й задовільну стабільність у

різних умовах, що приводить до можливості застосування таких матеріалів у різноманітних процесах. Крім того, можна одержувати покриття з різним фазовим складом, морфологією поверхні, оскільки модифіковані і немодифіковані осади характеризуються суттєво відмінними каталітичними властивостями [1-5]. Вивчення фізико-хімічних властивостей плюмбум(IV) оксиду може сприяти встановленню кореляцій між структурою покриття і каталітичною активністю, що важливо у всіх областях каталізу. Плюмбум(IV) оксид може бути осаджений на інертні підложки з ряду електролітів, наприклад: нітратних, перхлоратних, ацетатних, лужних або метансульфонатних.

Останню почали використовувати в промисловому мірілі нещодавно. Можливість використання метансульфонової кислоти в електрохімії обумовлена низкою переваг: вона є сильною одноосновною кислотою ( $pK_a = -1,9$ ), яка практично повністю знаходиться в іонізованому стані в 0,1 М водному розчині, має високу електропровідність, стабільна в широкому діапазоні потенціалів, утворює добре розчинні солі з більшою кількістю металів і має низьку токсичність [6–8].

Використання електролітів на основі метансульфонової кислоти [6–8] дозволило створити осади значної товщини та поліпшити механічні властивості анодів у порівнянні з матеріалами, які одержано з інших електролітів.

Дослідження процесу електроосадження плюмбум(IV) оксиду не можливе без детального вивчення кристалізації осаду на поверхні підложки. Адже саме закономірності кристалізації осаду дадуть уявлення про можливі фізико-хімічні властивості електродів. Процесам електрохімічного формування нової фази оксидного матеріалу на поверхні електрода присвячено не так багато робіт [9-20]. Однак всі існуючі теорії та підходи у процесах кристалізації оксидів виникли та розвивались на базі теорій кристалізації металів [21-34].

Процес утворення ядра нової фази оксидів, так як і у випадку металів, на чужорідній підложці відбувається шляхом закріплення іонів по “активних місцях” на поверхні електрода з подальшим укрупненням і формуванням осаду.

Швидкість утворення ядра визначається числом активних місць на поверхні, знижуючись згодом за експонентою:

$$dN/dt = AN_0 \exp(-At), \quad (1.1)$$

де  $N$  ( $\text{см}^{-2}$ ) – густина числа ядер під час  $t$ ;  $N_0$  ( $\text{см}^{-2}$ ) – густина числа активних місць, що є на поверхні;  $A$  ( $\text{с}^{-1}$ ) константа швидкості нуклеації ядра, яка залежить від потенціалу осадження.

Процес утворення ядра оксидів може бути класифікований як двовимірний (2D) або тривимірний (3D), і зростання фази може визначатися як кінетичними закономірностями так і швидкістю дифузії. Об'єднання ядер в 2D або 3D центри зростання і буде визначати кристалічність і форму осаду. Формування ядер нової фази відбувається за двома можливими механізмами: “миттєвим” і “прогресивним” [31-35]. Вони лімітуються стадіями, які відповідають швидкому утворенню ядра на невеликій кількості активних місць і повільному утворенню ядер на великій кількості активних місць, відповідно.

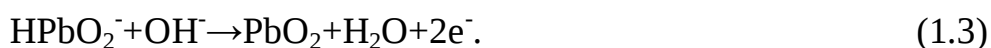
Вивчення процесів кристалізації плюмбум(IV) оксиду були проведені дослідниками декількох груп [9-20].

Група Fleischmann зі співробітниками одними з перших запропонували теорію нуклеації і раннього зростання плюмбум(IV) оксиду. Вони проаналізували хроноамперометричні криві анодного осадження  $\text{PbO}_2$  на поверхню платини з перхлоратних, нітратних і ацетатних розчинів [37–39].

Але більш детально досліджено вплив стадій раннього зростання на фізико-хімічні властивості плюмбум(IV) оксиду в роботах Абуанех та ін. [9-17, 34-36, 39-53]. Вони досліджували транзієнт для  $\alpha\text{-PbO}_2$  на поверхні скловуглецю, в області високих анодних потенціалів [34-36, 48-53]. Було виявлено, що транзієнти струму необоротного зростання фази описують механізм формування 2Д ядер і можуть бути застосовані для опису динаміки утворення ядра і зростання поверхні оксиду [35, 39-43].

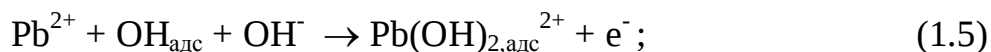
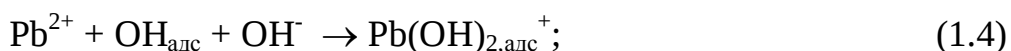
Механізм формування плюмбум(IV) оксида, запропонований у результаті досліджень описується наступними стадіями: зародження наноцентрів нової фази в якості початкової стадії; потім миттєва і прогресивна нуклеація ядер; дво- і тривимірний зростання і перекривання зростаючих центрів кристалами нової фази [30, 50, 53].

Електроосадження плюмбум(IV) оксиду є складним багатостадійним процесом, закономірності перебігання якого визначаються як складом електроліту, так і параметрами електролізу. У кислому середовищі загальна електродна реакція електроокиснення Pb(II) описується рівнянням (1.2), а в лужному – (1.3).



Процесу утворення PbO<sub>2</sub> з електролітів різного складу і властивостям одержуваних покриттів присвячена досить велика кількість публікацій [47-56].

М. Fleischmann [37-39] перший представив найбільш повну кінетичну схему, що описує електроосадження плюмбум(IV) оксиду з водних розчинів Pb(II). За його думкою, процес перебігає через наступні стадії:



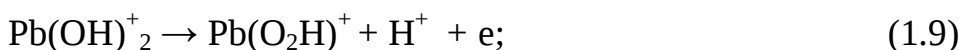
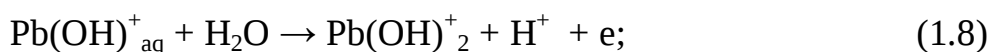
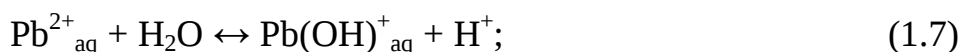
При цьому стадії (1.4) і (1.5) є повільними, продукт Pb(OH)<sub>2</sub><sup>2+</sup> може утворюватися як за реакцією (1.6), так і бути доокисненням Pb(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>. Необхідно зазначити, що, на думку М. Fleischmann, проміжні продукти реакції (1.4) і (1.5) адсорбовані на поверхні електроду і не можуть відводитися в об'єм електроліту.

Однак виходячи з наведеного вище механізму неможливо пояснити деякі експериментальні дані, а саме збільшення індукційного періоду зародкоутворення та зменшення швидкості осадження  $\text{PbO}_2$  зі збільшенням швидкості обертання електрода та ін. Використання методів обертового дискового електрода разом з циклічною вольтамперометрією та хроноамперометрією дозволило D.C. Johnson зробити припущення про розчинність проміжних продуктів процесу електроосадження  $\text{PbO}_2$  [54–57]. Збільшення індукційного періоду зародкоутворення зі зростанням швидкості обертання дискового електрода, з точки зору автора, є наслідком зміни часу знаходження розчинних часточок типу  $\text{Pb}(\text{OH})_2^{2+}$  біля поверхні електрода під дією конвективної дифузії. На доказ своїх припущень автор наводить дані для золотого ОДЕК в перхлоратних електролітах [56]. Частки, що утворюються при анодному окисненні  $\text{Pb}(\text{II})$  на диску, відновлювалися і фіксувалися на кільці ( $E_k=0,2$  В н.к.е.). При цьому спостерігалася лінійна залежність струму кільця від кореня квадратного зі швидкості обертання електрода (зростання струму кільця із зростанням швидкості обертання), що явно вказує на дифузійний характер процесу доставки проміжних часточок до кільця. На підставі наведених вище даних було зроблено припущення про існування розчинних проміжних продуктів  $\text{Pb}(\text{IV})$ , які, ймовірно, асоційовані з киснем у вигляді  $\text{PbO}^{2+}$  або  $\text{Pb}(\text{OH})_2^{2+}$ . У згаданих роботах відзначається, що швидкість утворення  $\text{PbO}_2$  збільшується із зростанням рН і концентрації  $\text{Pb}(\text{II})$ . При цьому кількість незакріплених продуктів  $\text{Pb}(\text{IV})$ , що фіксуються на кільці, зменшується. Подібну залежність автори пояснюють рН- залежною стадією (1.2).

Залежно від концентрації  $\text{Pb}(\text{II})$  і рН електроліту електроосадження плюмбум(IV) оксиду може протікати з дифузійним, кінетичним або змішаним контролем [54, 58]. У області високих концентрацій  $\text{Pb}(\text{II})$  і низьких рН ( $\text{pH}<0,5$ ) осадження перебігає з кінетичним контролем. При цьому спостерігається зменшення стаціонарного струму реакції електроосадження  $\text{PbO}_2$  зі збільшенням швидкості обертання електрода. Цей факт пояснюється авторами обмеженою розчинністю проміжних продуктів [56] і їх відведенням в

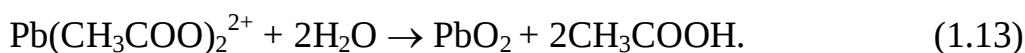
об'єм розчину [57]. Слід зазначити, що зміна поверхневої концентрації неелектроактивного проміжного продукту Pb(IV), незакріпленого на поверхні електрода, навряд чи повинна позначатися на значенні струму реакції електроокиснення Pb(II). Зі зменшенням концентрації Pb(II) і збільшенням pH контроль процесу проходить через змішаний і потрапляє в дифузійну ділянку ( $\text{pH} > 0,5$  і  $C_{\text{Pb(II)}} < 0,1$  моль/л). При цьому швидкість електроосадження зростає зі збільшенням швидкості обертання електрода.

Беком був запропонований альтернативний механізм електроосадження плюмбум(IV) оксиду, що не містить стадій утворення гідроксил-радикалів і їх хімічної взаємодії з іонами плюмбуму [55]:



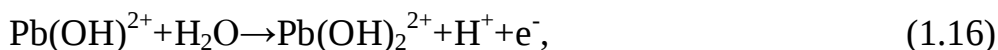
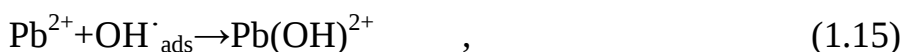
Передбачалося, що реакція (1.7) є рівноважною стадією гідратації у водному розчині. У електрохімічних стадіях (1.8) і (1.9) утворюються закріплені на поверхні проміжні продукти Pb (III) і Pb (IV). Надалі запропонована схема була уточнена виходячи з припущення про адсорбцію на поверхні електрода  $\text{Pb}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})^+_2$  і  $\text{Pb}(\text{O}_2\text{H})^+$  [59]. Необхідно відмітити, що навіть експериментальні дані авторів цього механізму опинилися в деякому протиріччі із запропонованою схемою, зокрема, спостережуване ними зменшення швидкості стадії перенесення заряду зі збільшенням швидкості обертання електрода. Спостережуваний ефект може бути пояснений тільки утворенням розчинного проміжного продукту плюмбуму, що бере участь в подальшій електрохімічній стадії. Відсутність стадії утворення гідроксил-радикалів також навряд чи виглядає виправданою при протіканні реакції у водному розчині при високих анодних потенціалах.

Дослідження електроосадження плюмбум(IV) оксиду в комплексному ацетатному електроліті були проведені С. Кемпбеллом і Л. Пітером на золотому дисковому електроді, що обертався, з кільцем [59-60]. При цьому на кільці також були виявлені проміжні сполуки Pb(IV), генеровані в процесі окислення Pb(II) на диску. Автори, проте, припускають, що утворення плюмбум(IV) оксиду перебігає через Pb(III), який шляхом швидкого диспропорціонування переходить в Pb(IV), що виявляється на кільці :



Окрім цього, виходячи з характеру залежності струму кільця від потенціалу кільця, висловлюється припущення, що проміжні частки, що фіксуються, є колоїдним PbO<sub>2</sub> [59].

Найбільш повна кінетична схема електроокиснення іонів Pb(II), яка дозволила задовільно пояснити в рамках єдиного механізму всю сукупність наявних експериментальних даних, була запропонована в роботах [54–57]. У цих роботах механізм утворення плюмбум(IV) оксиду представлений у вигляді чотиристадійної кінетичної схеми за участю оксигенвмісних часточок радикального типу (OH<sup>•</sup><sub>ads</sub>) [58–62]:



Першою стадією є перенесення першого електрона з утворенням на поверхні електрода оксигенвмісних часточок типу OH<sup>•</sup><sub>ads</sub>, які утворюються шляхом анодної іонізації води (1.14). Потім у наступній хімічній стадії (1.15) ці

частки реагують із іонами плюмбуму, утворюючи незакріплений на поверхні електрода оксигенвмісний проміжний продукт  $Pb(III)$ , який надалі (1.16) окиснюється з перенесенням другого електрона. У результаті цієї реакції утворюються розчинні проміжні сполуки чотиривалентного свинцю, що розпадаються в останній стадії (1.17) з утворенням плюмбум(IV) оксиду [54].

Лімітуюча стадія процесу електроосадження  $PbO_2$  визначається декількома чинниками: потенціалом і станом поверхні електрода, концентрацією іонів  $Pb(II)$  в розчині, гідродинамічними умовами проведення процесу.

Ключовим моментом наведеного механізму є утворення в приелектродному шарі незакріплених проміжних оксигенвмісних сполук  $Pb(III)$ , типу  $Pb(OH)^{2+}$ , і  $Pb(IV)$  типу  $Pb(OH)_2^{2+}$ , які здатні відводитися в об'єм розчину.

У роботах [56, 57] досліджені характеристики плюмбум(IV) оксиду електроосадженого з азотнокислих розчинів залежно від концентрації плюмбуму в електроліті осадження, температури, густини струму і часу електролізу. Згідно з [57], плюмбум(IV) оксид, електроосаджений з нейтральних нітратних розчинів має хорошу адгезію до підкладки і практично на 100% складається з  $\beta$ -фази. Плюмбум(IV) оксид, одержаний з сильнокислих електролітів, є полікристалічним, крихким, з поганою адгезією до підкладки і великим розміром граней.

Найчастіше як підложку для осадження плюмбум(IV) оксиду використовується титан, хоча застосовують і графіт [63], тантал [64] або Ebonex<sup>®</sup> [65, 66]. Слід зазначити, що дуже важко добитися надійної адгезії діоксидносвинцевого покриття до титану. Перед нанесенням покриття титанова підложка повинна бути оброблена відповідним чином [47] з метою видалення  $TiO_2$  і одержання шорсткуватої поверхні для запобігання пасивації. Звичайно така підготовка включає механічне піскоструминне оброблення поверхні, лужне знежирення і кислотне травлення при високій температурі. Потім необхідне нанесення проміжного шару, у якості якого використовуються

покриття з золота [67], платини [48], станум(IV) оксиду [68],  $\text{TiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$  [69],  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$  [70, 71]. Інший спосіб припускає використання багатошарових покриттів на основі плюмбум(IV) оксиду, що мають різний склад. Нижній шар повинен характеризуватися задовільною адгезією, а останній – мати властивості, бажані для даної електродної реакції або бути корозійностійкими у застосованому середовищі [69, 72, 73].

Очевидно, що на адгезію, морфологію поверхні, фазовий склад і каталітичну активність покриттів будуть впливати багато факторів [48, 57, 59, 66, 74-81], такі як матеріал підложки (Pt, Au, графіт, скловуглець, Ti, Ta) і її оброблення, рН електроліту, аніонний склад електроліту (нітрат, ацетат, перхлорат, гідроксид, метансульфонат), концентрація Pb(II), густина струму або потенціал осадження, товщина покриття, температура, масоперенесення [82-85].

Також для поліпшення властивостей одержуваного  $\text{PbO}_2$  застосовується велика кількість розчинних добавок, зокрема, для підвищення адгезії й зменшення внутрішніх напружень. У роботах [48, 86] показано, що значний вплив на властивості  $\text{PbO}_2$  виявляють органічні добавки. Багато добавок застосовуються в розчинних свинцево-кислотних акумуляторах [87-97].

## **1.2. Модифіковані діоксидносвинцеві покриття**

Велика кількість публікацій останнім часом присвячена дослідженням мікромодифікованих діоксидносвинцевих покриттів з поліпшеними характеристиками (каталітична активність, адгезія, стабільність). Одержання  $\text{PbO}_2$  шляхом його анодного осадження з водяних розчинів суттєво полегшує модифікування базового оксиду, що забезпечує зміну його фізико-хімічних властивостей і електрокаталітичної активності в широких межах [48]. Умови одержання таких осадів, що описані в літературі, дуже різноманітні і не систематизовані.

Найчастіше осади з високим вмістом модифікуючих елементів одержують із розведених розчинів Pb(II) і розчинів добавок з невисокими концентраціями. У загальному випадку основний вміст цих іонів в електроосадженому PbO<sub>2</sub> менше, ніж 1 мас.% (так звані мікромодифіковані покриття). Підвищення кількості добавки в остаточному підсумку приведе до утворення композиційних PbO<sub>2</sub>-матеріалів, що містять, принаймні, кілька відсотків інших оксидів, поверхнево-активних речовин або полімерів у вигляді окремої фази.

При дослідженні осаду необхідно визначити чи адсорбуються інші іони, витісняють Pb(IV) з решітки або ж шар являє собою суміш двох оксидів. Навіть ступінь окиснення іона, що модифікує, може бути невизначений, хоч звичайно передбачається, що елементи в покритті перебувають у їх найвищому ступені окиснення [48].

Необхідно відзначити, що введення в розчин добавок низки іонів може значно впливати на закономірності осадження, склад і фізико-хімічні властивості одержуваних покриттів. При введенні в електроліт хлорид-іонів відбувається деяке зниження швидкості утворення плюмбум(IV) оксиду [22]. При цьому спостерігається помітна зміна морфології осаду: він стає більш дрібнокристалічним, менш шорстким і має червонясто-пурпурний колір. Зменшення швидкості осадження, було пояснено як паралельною реакцією окиснення Cl<sup>-</sup> до Cl<sub>2</sub> і/або ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, так і його хімічною взаємодією з плюмбум(IV) оксидом. При цьому в осад включається помітна кількість хлору. За даними рентгеноструктурного аналізу одержаний таким чином оксид складається з β-PbO<sub>2</sub>, із злегка спотвореною структурою рутилу.

При введенні фосфат-іонів в електроліт осадження спостерігається зменшення швидкості утворення плюмбум(IV) оксиду [58, 61]. При цьому фосфат-іон стабілізує проміжний Pb(IV), перешкоджаючи як подальшому анодному осадженню, так і розчиненню вже утвореного PbO<sub>2</sub> [17].

Введення аніонів SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> і F<sup>-</sup> призводить до збільшення швидкості утворення PbO<sub>2</sub> [60, 64]. Осади F-PbO<sub>2</sub> виходять гладкі і з хорошою адгезією до

титанової основи [13, 35, 36]. Присутність іонів флуору в розчині та їх адсорбція веде до зниження поверхневої концентрації лабільного кисню і зростання міри заповнення поверхні електрода його інертними формами, які беруть участь в реакції утворення плюмбум(IV) оксиду. При цьому кількість Флуору в оксиді не перевищує чотирьох атомних відсотків. Характерною особливістю таких осадів є зрізані верхівки кристалів, що зростають в напрямках, які відрізняються від переважної кристалографічної орієнтації  $\text{PbO}_2$ . Автори робіт [34, 37] вважають, що адсорбція фторид-іонів на поверхні зростаючого плюмбум(IV) оксиду робить селективний вплив на швидкість зростання різних граней, створюючи пріоритетні напрями в орієнтації зростаючих кристалів.

У роботі [98] було запропоновано використовувати мас-спектрометрію вторинних іонів і рентгенівську фотоелектронну спектроскопію як методи для дослідження впливу добавок  $\text{F}^-$  і іонів металів на властивості  $\text{PbO}_2$  покриттів. Авторами було виявлено, що Флуор включається в кристалічну решітку і сприяє зниженню кількості адсорбованої води. Досліджені катіони ( $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ) проявляли протилежний ефект – не було прямих доказів їх присутності в решітці, але вони впливали на акумулювання слабо зв'язаних кисневмісних часточок (адсорбовані  $\text{OH}^-$  і  $\text{H}_2\text{O}$ ).  $\text{Fe(III)}$  приводив до зменшення числа кисневмісних часточок, адсорбованих на поверхні, тоді як  $\text{Ni(II)}$  мав зворотний ефект. На жаль, у літературі надано дуже мало подібних робіт. Багато ефектів залишаються непоясненими або носять суперечливий характер. Тому необхідні подальші комплексні дослідження хімічного і фазового складу покриттів.

Фторид-іони і  $\text{Fe(III)}$  часто застосовуються як добавки, що модифікують, для підвищення адгезії і стабільності анодних діоксидносвинцевих покриттів, тоді як інші добавки сприяють підвищенню каталітичної активності плюмбум(IV) оксиду стосовно окиснення органічних і неорганічних речовин.  $\text{Bi(III)}$ - і  $\text{Fe(III)}$ - модифіковані аноди застосовуються для окиснення  $\text{Cr(III)}$  до  $\text{Cr(IV)}$  [99, 100],  $\text{Mn(II)}$  до  $\text{Mn(III)}$  [101], похідних фенолів [102-114]. Більша

частина цитованих робіт включає кількісні зіставлення кінетичних параметрів, для немодифікованих і модифікованих покриттів. Показано, що модифікування в більшості випадків приводить до підвищення швидкості окиснення.

Johnson і співр. [99, 115–126] досліджували кінетику електроосадження модифікованих Бісмутом покриттів. У цих роботах на підставі результатів експериментів з використанням обертового дискового електрода з кільцем було показано, що і формування, і розчинення плюмбум(IV) оксиду перебігає через утворення розчинного (або колоїдного) Pb(IV) проміжного продукту. На думку авторів анодне окиснення на плюмбум(IV) оксиді відноситься до реакцій з перенесенням кисню, а не до процесів з перенесенням електрона. У роботах підкреслюється, що процеси окиснення на PbO<sub>2</sub> перебігають через початкову стадію утворення на поверхні адсорбованих ОН-радикалів у результаті окиснення води. Вважається, що аніони модифікуючих елементів змінюють структуру кристалічної решітки PbO<sub>2</sub>, що приводить до підвищення числа адсорбованих гідроксил-радикалів [48]. Застосовуються і багатошарові аноди на основі модифікованого плюмбум(IV) оксиду. Так, наприклад, першим осаджується модифікований фторид-іонами шар для підвищення адгезії покриття до підложки і стабільності покриття, а потім осаджуються шари з Bi(III) [127], Fe(III) [128] або Co(II) [129] для підвищення каталітичної активності стосовно окиснення речовин.

### 1.3. Композиційні матеріали

За визначенням, пропонованим в [48], композиційні матеріали – це електроосаджені покриття, що містять більш 1 мас.% модифікуючої добавки. Їх одержують осадженням з електролітів, що містять як дисперсну фазу мікро- або нанорозміру частки і, зазвичай, поверхнево-активну речовину. Композиційні діоксидносвинцеві матеріали характеризуються поліпшеною міцністю, зносостійкістю, корозійною стійкістю, каталітичною активністю [130–132]. Композиційні діоксидносвинцеві аноди з полімерними матеріалами [133–136]

сприяють взаємодії органічних молекул з поверхнею електрода. Дослідницька група М. Musiani [137–148] для одержання композиційних покриттів з низьким потенціалом виділення кисню використовувала в якості електропровідної матриці  $\text{PbO}_2$  з додаванням речовин більш електроактивних стосовно виділення кисню і окисних процесів. У цих роботах були запропоновані електроактивні, інактивні композити і механічно більш стійкі покриття на основі плюмбум(IV) оксиду. Цікаво відзначити, що співосадження провідних часточок приводить до формування більш шорсткуватої поверхні, тоді як непровідні частки,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  або  $\text{TiO}_2$ , наприклад, істотно не впливають на морфологію плюмбум(IV) оксиду [143].  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [138, 141] застосовується для одержання композитів з низькою перенапрягою виділення кисню як у кислих, так і в лужних розчинах у порівнянні з немодифікованим покриттям. Прискорені ресурсні випробування таких покриттів підтверджують їх високу стабільність [138, 139].  $\text{PbO}_2/\text{RuO}_2$  [141, 142] композиційний матеріал також має низький потенціал виділення кисню. Слід зазначити, що в кислих середовищах при потенціалах виділення кисню можливе відновлення  $\text{PbO}_2$  до  $\text{Pb}^{2+}$  або пасивування електрода через утворення нерозчинної солі залежно від типу кислоти. У роботах [142] запропоновані стійкі композиційні матеріали  $\text{PbO}_2/\text{IrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ , що мають високу перенапрягу відносно виділення кисню.

$\text{PbO}_2/\text{TiO}_2$  композиційні покриття запропоновано використовувати при фотоелектрокаталітичному окисненні органічних сполук у стічних водах [149–151]. G. Li і співробітники [149, 150] пропонують використовувати їх для окиснення азобарвників.

Дослідження закономірностей електроосадження  $\text{PbO}_2$  з колоїдних розчинів з  $\text{TiO}_2$  [132] показали, що додавання наночасточок титан(IV) оксиду приводить до зростання швидкості утворення плюмбум(IV) оксиду без зміни механізму осадження. Такі матеріали характеризувалися високою стабільністю і фотоелектрокаталітичною активністю при окисненні органічних речовин.

#### 1.4. Вплив умов осадження на склад і властивості плюмбум(IV) оксиду

Плюмбум(IV) оксид може існувати як в аморфній, так і в кристалічній формах [153]. Відомі дві його алотропні форми:  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>, для якої характерний елементарна ромбічна комірка, і  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> – тетрагональна ґратка типу рутилу. Як показано в роботі [58] ці форми значно розрізняються за розміром кристалів і механічними властивостями.  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> осідає у вигляді відносно великих, приблизно 1 мкм, щільно прилеглих один до одного кристалів;  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> – у вигляді дрібних голчастих кристалів розміром 0,03-0,5 мкм, погано пов'язаних один з одним [135].  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> внаслідок щільного упакування кристалів має структуру компактнішу,  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> [146].

Як відомо, при зміні умов електроосадження можна одержати покриття з новими фізико-хімічними властивостями. Розглянемо в першу чергу вплив умов осадження на фазовий склад і морфологію осадів PbO<sub>2</sub>. При електроосадженні плюмбум(IV) оксиду з розчину, що містить 0,5 моль/л Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (60°C), зі збільшенням густини струму спостерігається зменшення кількості  $\alpha$ -фази з 30 мас.% при густині струму 1 мА/см<sup>2</sup> до нуля при 100 мА/см<sup>2</sup> [152]. Згідно з даними скануючої електронної мікроскопії (SEM), плюмбум(IV) оксид, одержаний при 1 мА/см<sup>2</sup>, складається із кристалів великого розміру з неоднорідним розташуванням на поверхні. При підвищенні густини струму до 25 мА/см<sup>2</sup> покриття стає дрібнокристалічним і однорідним. Якщо електроосадження плюмбум(IV) оксиду відбувається при густині струму вище 25 мА/см<sup>2</sup>, то через інтенсивне газовиділення утворюються пористі осадки [152].

Покриття з високим вмістом  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> можуть бути одержані з нітратних електролітів при рН=4,3 і густині струму 3,5 мА/см<sup>2</sup>, у той час як  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> утворюється при низьких рН і більш високих густинах струму [153]. Електролітичні осадки  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> складаються із щільно упакованих, порівняно

великих кристалів (розміром близько 1 мкм), а  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  – із дрібних голчастих кристалів (довжиною 0,5 мкм і товщиною 0,03 мкм) [154, 155].  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  утворюється в більшості випадків при електроосадженні з кислих розчинів [77]. Згідно з [156], плюмбум(IV) оксид, електроосаджений з нейтральних нітратних розчинів, має надійну адгезію до підложки і практично на 100% складається з  $\beta$ -фази. Плюмбум(IV) оксид, одержаний із сильнокислих електролітів, є крупнокристалічним, тендітним, з незадовільною адгезією до підложки.

Необхідно відзначити, що склад електроліту суттєво впливає на закономірності електроосадження, склад і морфологію одержуваних осадів. Так, при осадженні  $\text{PbO}_2$  із фторборатного електроліту з добавками клею утворюються осадки з високим ступенем аморфності [156]. Швидкість утворення плюмбум(IV) оксиду з електроліту, що містить 1,67 мМ  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , суттєво підвищується у присутності ацетатного буфера (0,1М  $\text{NaAc}$  + 0,01М  $\text{HAc}$ ) [157]. При цьому за даними рентгено-структурного аналізу, у присутності ацетат-іонів спостерігається істотна зміна орієнтації кристалів і зростання дрібнокристалічності покриття. Дані скануючої електронної мікроскопії вказують на те, що морфологія поверхні  $\text{Ac-PbO}_2$  суттєво відрізняється від немодифікованого  $\text{PbO}_2$ . Кристали  $\text{Ac-PbO}_2$  мають голчасту форму, а фактор шорсткості для них набагато більше, ніж для немодифікованого  $\text{PbO}_2$ .

Були одержані осадки модифікованого іонами феруму  $\text{PbO}_2$  темно-пурпурного кольору, тоді як немодифікований  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  звичайно має темно-коричневий або чорний колір [158]. За своєю структурою  $\text{Fe-PbO}_2$  близький до  $\beta$  модифікації плюмбум(IV) оксиду, що не містить добавок іонів. Дані з рентгеноструктурного аналізу (XRD) показали, що  $\text{Fe(III)}$  розподілений в осаді нерівномірно, його концентрація в поверхні оксиду значно нижча, ніж в об'ємі.

При осадженні покриттів з Бісмутом на поверхню  $\text{Ebonex}^{\text{®}}$  осадки  $\text{PbO}_2$  виходять більш гладкі і компактні, чорного кольору із блискучою поверхнею. Одержані покриття  $\text{Bi-PbO}_2$  мають високу корозійну стійкість, що значно перевищує стабільність немодифікованого оксиду [65]. У процесі електроосадження відбувається заміщення іонів Плюмбуму в кристалічній

решітці на іони бісмуту без помітної зміни її структури й утворення нової фази [120].

При введенні в електроліт фторид-іонів спостерігається помітне збільшення швидкості утворення плюмбум(IV) оксиду [158-160]. Осади F-PbO<sub>2</sub> утворюються гладкі і з надійною адгезією до титанової основи. Присутність іонів флуору в розчині та їх адсорбція приводить до зниження поверхневої концентрації лабільного кисню і зростання ступеня заповнення поверхні електрода його інертними формами, які беруть участь у реакції утворення плюмбум(IV) оксиду. Кількість Флуору в оксиді становить десятки частки атомних відсотків. Присутність Флуору так само впливає на морфологію осадів плюмбум(IV) оксиду. Характерною рисою таких покриттів є зрізані верхівки кристалів, що зростають у напрямках, що відрізняються від кращої кристалографічної орієнтації PbO<sub>2</sub> [158]. При введенні в електроліт хлорид-іонів спостерігається помітна зміна морфології осаду: він стає більш дрібнокристалічним, менш шорсткуватим і має червонясто-бордовий колір [161].

Введення в електроліт добавок ПАР і ПЕ приводить до утворення нанокomпозиційних матеріалів оксид-ПАР і оксид-ПЕ [162]. Вміст добавки в плюмбум(IV) оксиді визначається, в основному, її адсорбцією на оксиді. Збільшення адсорбції добавок за рахунок зростання їх концентрації в розчині і збільшення електростатичного притягання (зростання анодної густини струму і концентрації кислоти в електроліті осадження для аніонних ПАР і ПЕ) веде до збагачення композиційного матеріалу органічною речовиною.

Морфологія і структура композиційних матеріалів суттєво відрізняється від плюмбум(IV) оксиду. При збільшенні вмісту полімеру в композиті спостерігається перехід від крупнокристалічних осадів до матеріалів із кристалами субмікронних і нанорозмірів.

У випадку осадження покриттів із суспензійних електролітів, що вміщують частки оксиду кобальту одержують композиційні матеріали, шорсткість яких набагато перевищує немодифікований плюмбум(IV) оксид

[142]. Отримане покриття  $\text{PbO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$  не має кращої кристалічної орієнтації в порівнянні з матрицею  $\alpha\text{-PbO}_2$ . На думку авторів, це вказує на те, що утворення плюмбум(IV) оксиду відбувається як на самій матриці, так і на  $\text{Co}_3\text{O}_4$  частках, які не стимулюють зростання плюмбум(IV) оксиду із кращою орієнтацією, що призводить до руйнування текстури композиційного матеріалу.

У роботі [163] зазначено, що модифікування частками  $\text{TiO}_2$   $\beta\text{-PbO}_2$  може привести до двох ефектів: (1) збільшення густини матеріалів і зменшення їх внутрішнього напруження, що сприятливо позначається на ресурсі роботи електродів; (2) спостерігається синергічна взаємодія двох оксидів. Беручи до уваги ці результати, зроблено припущення, що даний композит може використовуватися в якості фотокаталізатора для руйнування органічних забруднювачів.

Одним зі способів, що дозволяють поліпшити механічні властивості оксидного покриття, є введення часточок дисперсної фази до складу даних матеріалів. Успішним підходом, наприклад, є склад матриці з високою електропровідністю з функціональними дисперсними частками [164]. Автори роботи [164] схематично представили вид композиційного матеріалу в розрізі на пористій (А) і компактній (В) матриці. У даній роботі осадження проводили на обертовому дисковому електроді з кислих нітратних електролітів, що вміщували  $\text{Pb}^{2+}$  іони, у якості дисперсної фази використовували  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{RuO}_2$  і  $\text{IrO}_2$ . Причому розміри часточок, які додавали в електроліт, були відомі і перебували в межах 100 і 500 нм у діаметрі. На пористій матриці (А) є ймовірність того, що більшість каталітичних часточок дисперсної фази будуть доступні. Якщо матриця щільна (В) каталітична реакція більш обмежена, тому що часточки каталізатора розташовуються тільки на поверхні анодного матеріалу. Однак вказується, що часточки, які перебувають у щільному осаді композиту згодом можуть стати активними у випадку часткової зношеності верхнього шару каталізатора в процесі електролізу.

Автори [165] одержували композиційні матеріали на основі плюмбум(IV) оксиду з лужних електролітів, що містять  $\text{Al}_2\text{O}_3$  або  $\text{TiO}_2$ .

Осадження проводили на обертовому дисковому електроді з електролітів, що містять до 5% ваг. часточок дисперсної фази. Був досліджений вплив концентрації часточок в електроліті, густини струму на склад і морфологію композиційних матеріалів. Показано, що кількість часточок, що втримуються в покритті, збільшується з підвищенням їх концентрації в електроліті осадження і збільшенням швидкості обертання ОДЕ. Дані рентгенівського мікроаналізу (EDX) показали гомогенний розподіл часточок як у радіальному, так і перпендикулярному напрямку. Морфологія і структура окисно-матричних електродів відрізняється від  $\text{PbO}_2$  електродів. Композиційні матеріали, що містять  $\text{TiO}_2$  або  $\text{Al}_2\text{O}_3$  частки, побудовані з безладно орієнтованих дрібних кристалів. Композиційні матеріали даного типу мають додаткову шорсткість.

### **1.5. Електрокаталітичні процеси, що перебігають на поверхні плюмбум(IV) оксиду**

Анодні матеріали на основі плюмбум(IV) оксиду знаходять широке застосування в промисловості. Плюмбум(IV) оксид, що утворюється анодно, може складатися з  $\alpha$ - або  $\beta$ -фази, або з їх суміші залежно від умов осадження [47]. Форма і електрохімічні властивості, включаючи стабільність, плюмбум(IV) оксиду значною мірою визначаються умовами одержання, і оскільки комерційні виробники не вказують параметри одержання, а способи, описані в літературі, досить різноманітні, виникають труднощі в інтерпретації, порівнянні і систематизуванні даних. Основна частина досліджень спрямована на вивчення електрокаталітичної активності діоксидносвинцевих покриттів стосовно реакцій виділення кисню і озону, окиснення неорганічних і органічних речовин, забруднення електроліту  $\text{Pb(II)}$ ; стабільності покриттів при взаємодії з компонентами розчину.

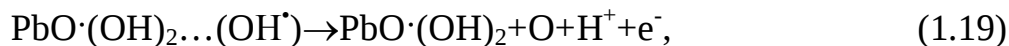
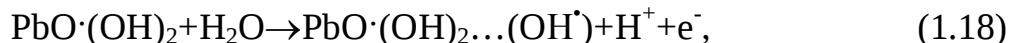
**1.5.1 Реакція виділення кисню.** Оскільки типовими прикладами реакцій з перенесенням кисню є процеси утворення кисню, озону і реакції електрохімічного окиснення, то необхідно зупинитися більш докладно на

механізмах цих реакцій. Реакція анодного виділення кисню досить складна через можливість одночасного перебігання супутніх анодних реакцій утворення і зростання оксидних шарів, окиснення компонентів розчину. Експериментальні дані різних авторів не завжди збігаються – позначається вплив оброблення поверхні електрода, зміни її стану в часі, наявності домішок у розчині та інших факторів. Інтерпретація експериментальних даних ускладнюється через різні маршрути катодної і анодної реакцій (катодна, як правило, перебігає через проміжне утворення пероксиду водню), що робить зіставлення їх кінетичних параметрів некоректним.

Складність чотиристадійної реакції виділення кисню викликана її многостадійністю, а також участю в ній кисню, адсорбованого на електроді. Як відзначено в [166], Ferster першим висловив припущення, що кисень виділяється в результаті розпаду проміжно утворюваних нестійких вищих оксидів. Перехід останніх у стійкі оксиди (або в стан вихідного металу з одночасною втратою кисню, що виділяється в газоподібному вигляді) визначає кінетику всієї електродної реакції. Надалі було запропоновано безліч маршрутів цієї реакції [166, 142, 167–169]. У більшості з них ухвалюється, що першою стадією є утворення на поверхні додаткових адсорбованих кисневмісних часточок типу  $\text{OH}_{\text{адс}}$  або  $\text{O}_{\text{адс}}$  у результаті розряду молекул води або іонів  $\text{OH}^-$ . Надалі можливі різноманітні стадії їх перетворення, як чисто хімічні, що так і тих, що перебігають за типом електрохімічної десорбції [170].

Закономірності перебігання реакції виділення кисню на  $\text{PbO}_2$  можуть бути задовільно пояснені в рамках механізму, запропонованого Павловим і Монаховим [167, 169, 171]. Згідно з цим механізмом, виділення кисню перебігає на активних місцях, локалізованих у гідратованому шарі  $\text{PbO}_2$ . Поверхня плюмбум(IV) оксиду являє собою кристалічні ( $\text{PbO}_2$ ) і гідратовані  $[\text{PbO}(\text{OH})_2]$  зони, які перебувають у рівновазі і здатні до обміну катіонами і аніонами з іонами, що перебувають у розчині. Процес виділення кисню може

бути описаний наступною схемою:



Формування гідратованих оксидних шарів і їх значення в електрокаталізі досить детально розглянуті в літературі [172-174].

У роботах Павлова і Монахова [167, 171] було показано, що основний вплив на процес виділення  $\text{O}_2$  виявляють хімічні фактори, зокрема, кількість і природа внутрішньої води в оксиді. При окисненні органічних речовин реакція виділення кисню перебігає паралельно іншим реакціями перенесення кисню. У цьому випадку ключове значення має утворення короткоіснуючих оксигенвмісних часточок радикального типу, що формуються при анодній іонізації води. Акумулявання достатньої кількості радикалів на поверхні електрода і у приелектродній зоні може сприяти реакціям цих часточок з органічними речовинами, викликаючи часткове або повне окиснення останніх.

**1.5.2 Реакція виділення озону.** Озон є безпечним реагентом для навколишнього середовища і вискоєфективним для більшості технологічних процесів [56, 175–187]. Незважаючи на те, що одержання озону шляхом коронного розряду вимагає більших витрат, ця речовина має низку переваг. Він є дуже сильним окиснювачем, його розкладання приводить до утворення екологічно чистих продуктів ( $\text{O}_2$ ); його можна одержувати «на місці», що виключає необхідність транспортування й зберігання. У результаті цього, озон знайшов застосування в таких областях, як дезінфекція води, руйнування стійких органічних сполук, очищення стічних вод, відбілювання целюлози [175, 177, 179, 181, 184, 187]. Метод одержання озону за допомогою УФ-випромінювання застосовується досить обмежено, оскільки концентрації

одержуваного озону не перевищують 0,1% за вагою, що недостатньо для ефективного очищення і знезаражування води в промислових умовах. Інтерес становить метод електрохімічного одержання озону з водяних розчинів електролітів при високих густинах струму [175-187]. За допомогою даного способу воду можна обробляти більшими дозами озону і створювати значні концентрації озону у воді завдяки відсутності втрат, пов'язаних з недостатнім масоперенесенням озону з газової фази в розчин, характерних для технологій одержання озону УФ-опроміненням або електросинтезом.

Як відзначено в роботі [188], процеси анодного електрохімічного синтезу озону як правило можуть бути реалізовані тільки з використанням електродів, що мають високу корозійну стійкість при поляризації, які мають високу електрокаталітичну активність в реакціях з перенесенням кисню. Одним з найбільш ефективних анодних матеріалів для процесів електросинтезу озону є  $PbO_2$ . Збільшення електрокаталітичної активності і корозійної стійкості  $PbO_2$  можливо при його об'ємному електрохімічному допуванні [56, 129, 188, 189–191], гідрофобізації поверхні електрода [134] і/або гальмуванні процесу виділення кисню за рахунок вибору прийнятного електроліту і температури. Фундаментальні дослідження [176, 177, 185, 188, 190, 192, 193] показали, що крім таких факторів, як природа матриці електрода, температура і густина струму, на ефективність електрохімічного синтезу озону сильно впливає і хімічна природа фонового електроліту. У літературі описано анодне одержання озону з різних водних електролітів, включаючи сульфат натрію, хлорну кислоту, фосфорну кислоту [47], фосфатний буфер [122], сірчану і фтороборну кислоти [176]; виходи за струмом варіюються в діапазоні 3–18%. Електроліз проводили при високих густинах струму ( $600\text{--}1200\text{ мА/см}^2$ ), і виходи за струмом були вище при знижених температурах. У низці публікацій [122, 176, 177, 185, 192, 194–198] показано, що додавання фторид-іонів або інших флуоровмісних аніонів в електроліт приводить до підвищення виходу за струмом. Альтернативним підходом, запропонованим в [56, 122, 177], є

модифікування  $\text{PbO}_2$  добавками, що сприяють ефективності виділення озону, наприклад,  $\text{F}^-$  і  $\text{Fe}^{2+}$ .

На думку Da Silva і співавторів [177–179, 199–201], на кінетику виділення озону і його вихід за струмом впливає також морфологія використовуваного  $\text{PbO}_2$ , тобто пористість і шорсткість покриття. Істотні виходи озону за струмом були досягнуті і у роботі [62] при використанні пористих електродів. Foller і Tobias [195] також показали, що різні діоксидносвинцеві аноди проявляють неоднакову активність стосовно виділення озону. Широке застосування для очищення і дезінфекції води знайшов озонатор, запропонований Stucki і колегами [192], відомий під торговельної маркою Membrel, що працює з використанням твердого, протонпровідного полімерного електроліту ( $\text{Nafion}^{\text{®}}$ ) і діоксидносвинцевого анода; вихід озону за струмом становить 20%. Onda і співавтори [202] пропонують використовувати багатошаровий діоксидносвинцевий анод.

У літературі можна знайти кілька механізмів, що описують процес виділення озону і вплив різних оксигенвмісних проміжних продуктів на його утворення [177, 178, 188, 192, 193, 203–205]. При високих анодних потенціалах оксигенвмісні частки радикального типу можуть брати участь не тільки в реакції виділення кисню, але і у реакції утворення озону, згідно з наступним механізмом [205]:



Як показано в роботі [205], збільшення міцності зв'язку хемосорбованих оксигенвмісних часточок з поверхнею електрода буде приводити до збільшення

виходу за струмом озону, що може бути досягнуте шляхом мікромодифікування  $\text{PbO}_2$  іонними добавками.

Відомо, що озон, електрохімічно синтезований на  $\text{PbO}_2$ , ефективний для руйнування багатьох органічних сполук, включаючи транс-3, 4-дигідроксикоричну кислоту [187], феноли [205], барвники [201]. Amadelli і колеги [205] запропонували новий високоефективний спосіб окисного руйнування токсичних органічних речовин фенольного типу за рахунок хімічної взаємодії із продуктами радикального типу, що утворюються при взаємодії катодно-генерованого перекису водню з анодно-генерованим озоном.

**1.5.3 Окиснення органічних речовин.** Крім виділення кисню і озону, типовими реакціями, що перебігають на електроді за участю хемосорбованих оксигенвмісних часточок, є процеси окиснення катіонів, аніонів і органічних речовин [62].

Прийнято вважати [64, 206, 207], що процес окиснення органічних речовин описується механізмами з перевагою перенесення кисню і адсорбованих на поверхні електрода або вільних гідроксил-радикалів, а не прямого перенесення електрона від сполуки до анода. У таких процесах необхідно використовувати стабільні при високих анодних потенціалах аноди, якими є плюмбум(IV) оксид і синтетичний алмаз, модифікований бором (BDD). BDD проявляють найвищу активність стосовно окиснення органічних речовин, але такі матеріали є дуже високовартісними, до того ж у літературі немає єдиної думки про їх довгострокову стабільність [208]. У зв'язку із чим використання діоксидносвинцевих матеріалів є дуже перспективним.

Механізми руйнування органічних речовин на діоксидносвинцевих анодах вивчають різними методами, включаючи електрохімічні, спектроскопічні і хроматографічні [64, 81, 171, 205–216]. Показано також, що модифікування електроосадженого  $\text{PbO}_2$  такими елементами, як  $\text{Bi(III)}$ ,  $\text{Fe(III)}$  або  $\text{F}^-$  збільшує швидкість окиснення, приводить до більш повної мінералізації і підвищує стабільність покриттів [72, 79, 112–114, 121, 128, 186, 217–223]. Також у літературі описано, що  $\alpha$ - і  $\beta$ -  $\text{PbO}_2$  [168, 224] проявляють різну

активність. Можна знайти велику кількість публікацій, що описують окиснення органічних забруднювачів на діоксидносвинцевих анодах. Це феноли [64, 112-114, 121, 129, 223-227], хлорфеноли [220-222, 228], нітрофеноли [79, 102, 217, 224, 229-231], аніліни [232-234], бензохінон [90, 191, 235, 236], глюкоза [237, 238], щавлева кислота [239, 240] індоли [103], гербіциди [241, 242], пестициди [243, 244], поверхнево-активні речовини [245] і барвники [73, 128, 214, 246-248].

### **1.6. Загальна характеристика малозношуваних анодів**

Малозношувані аноди (МЗА) являють собою металеву підложку з вентильного металу (найчастіше титану), який виконує функцію колектора струму, з нанесеним на його поверхню активним шаром (електрокаталізатором) у вигляді металевого або оксидного покриття. Типовими прикладами таких електродів є платинований титан і оксидно-рутенієві титанові аноди (ОРТА) [249]. У науковій літературі, опублікованій до другої половини 20-го століття, аноди такого типу називали нерозчинними. Це було не зовсім коректно, оскільки навіть метали платинової групи поступово переходять у розчин, хоч і з маленькою швидкістю, а термін служби таких електродів залишається обмеженим і рідко перевищує 10 років [250]. У сучасній закордонній літературі малозношувані аноди з активним покриттям оксидами називають розмірно-стабільними анодами (DSA). Уперше цей термін був введений більш 50 років тому і використовувався тільки для ОРТА, пізніше їм стали характеризувати будь-які електроди даного типу [251]. У принципі, практично всі відомі в даний момент малозношувані аноди, у тому числі свинцеві в сірчанокислих розчинах або сталеві в лужних, являють собою електрохімічно інертну основу (наприклад, свинець і сталь) і активне оксидне покриття (плюмбум(IV) оксид або оксиди феруму) [252].

Оскільки всі електрокаталітичні процеси при високих анодних потенціалах фактично перебігають на поверхні оксидів металів, надалі ми будемо розглядати тільки оксидні системи як активного покриття.

Використання малозношуваних анодів у переважній більшості випадків виявляється більш ефективним у порівнянні з металевими електродами, оскільки це дає можливість знизити вартість електрода і забезпечити можливість керування електрохімічними процесами, що перебігають, за рахунок зміни складу оксиду в процесі його виготовлення. У тих випадках, коли не можливо поміняти склад електроліту, цей спосіб є єдиним і найбільш прийнятним. Більша частина відомих до цього часу оксидних систем, які використовують як активний шар, систематизована в табл. 1.1 [166, 249, 252-256].

Таблиця 1.1

## Оксидні системи, використовувані в якості активного шару МЗА

| Тип решітки     | Індивідуальні оксиди                                                                                                                                                                                                                                  | Змішані і модифіковані оксиди                                                                                                                                                                        |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Типу рутилу     | $\text{RuO}_2$ , $\text{IrO}_2$ , $\text{MnO}_2$ , $\text{PbO}_2$ , $\text{PtO}_2$ ,<br>$\text{OsO}_2$ , $\text{ReO}_2$                                                                                                                               | Змішані оксиди $\text{SnO}_2$ , $\text{TiO}_2$ ,<br>$\text{Fe}_2\text{O}_3$<br>Модифіковані оксиди $\text{SnO}_2$ ,<br>$\text{MnO}_2$ , $\text{PbO}_2$                                               |
| Типу шпінелі    | $\text{Co}_3\text{O}_4$<br>$\text{MCo}_2\text{O}_4$ $\text{M} = \text{Ni, Mn, Cr} \dots$<br>$\text{Fe}_3\text{O}_4$<br>$\text{MFe}_2\text{O}_4$ $\text{M} = \text{Ni, Co, Mn} \dots$                                                                  | Модифіковані оксиди $\text{Co}_3\text{O}_4$                                                                                                                                                          |
| Типу перовскіту | $\text{NiMO}_4$ $\text{M} = \text{La, Pr, Nd}$<br>$\text{M}'_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$<br>$\text{M} = \text{Mn, Co, Fe, Ni}$<br>$\text{M}' = \text{La, Nd}$                                                                                        | $X = 0; 1$<br>$\text{LaCoO}_3$ , $\text{LaNiO}_3$ , $\text{SrFeO}_3$                                                                                                                                 |
| Інші оксиди     | $\text{NiO}_x$ , $\text{PdO}$ , $\text{M}_x\text{WO}_3$ ,<br>$\text{Bi}_2\text{M}_2\text{O}_7$<br>$\text{Li}_{0.5}\text{Pt}_3\text{O}_4$ , $\text{SrPd}_3\text{O}_4$ , $\text{Ti}_2\text{O}$<br>$\text{ABO}_2$<br>$\text{ABO}_4 \bullet x\text{MO}_2$ | $\text{M} = \text{Rh, Ru}$<br>$\text{A} = \text{Pt, Pd, Ag, Cu}$<br>$\text{B} = \text{Co, Cr, Ru, Ir}$<br>$\text{A} = \text{Al, Rh}$<br>$\text{B} = \text{Sb, Nb, Ta}$<br>$\text{M} = \text{Ru, Ir}$ |

Можливість застосування тих або інших оксидних систем при високих анодних потенціалах буде визначатися їх відповідністю основним вимогам до анодів у прикладній електрохімії [249, 253, 254, 256]:

1. Розвинена поверхня.
2. Задовільна електропровідність.
3. Висока електрокаталітична активність до обраного процесу.
4. Тривалий ресурс роботи електрода, обумовлений його високою механічною і хімічною стабільністю в реальних умовах експлуатації.
5. Висока селективність стосовно цільового процесу.
6. Доступність і прийнятна вартість.

Найбільшою мірою цим вимогам відповідають тільки оксиди типу рутилу, оскільки вони характеризуються високою хімічною і механічною стійкістю як у лужних, так і в кислих розчинах при високій анодній поляризації. У цей час найбільш широке застосування в промисловості знайшли оксиди металів платинової групи [249, 256], зокрема, ОРТА, що використовувані у виробництві хлору [251]. Досить докладно фізико-хімічні і корозійно-електрохімічні властивості анодів на основі оксидів благородних металів розглянуті в низці оглядів [166, 251, 256-262]. Існує думка про обмеженість використання металів платинової групи та їх оксидів як активної маси МЗА через високу вартість вихідних реактивів і матеріалів при виготовленні анодів. Як показав досвід тривалої експлуатації таких електродів, ця думка помилкова. Справа в тому, що вартість активного покриття, як правило, порівнянна з вартістю титанової підложки і усе визначається ресурсом роботи такого анода. Наприклад, при мінімальному терміні служби ОРТА або платинованого титану від кілька років вони питомо дешевші (при розрахунках на весь період експлуатації), ніж титан-діоксидномарганцеві аноди (ТДМА) зі строком експлуатації в 6-12 місяців. Таким чином, економічна доцільність використання МЗА визначається, значною мірою, не початковою вартістю активного шару, а реальними експлуатаційними характеристиками і витратами в конкретному процесі. Дуже важливо також враховувати селективність анодів стосовно

цільового процесу, що поряд з терміном служби, є однією з основних умов вибору конкретного матеріалу. Наприклад, незважаючи на високу електрокаталітичну активність більшості оксидів металів платинової групи стосовно процесів виділення хлору і кисню, ефективність їх використання в процесах окиснення органічних речовин і виділення озону виявляється надзвичайно низькою.

Певний інтерес становить використання як активної маси МЗА оксидів неблагородних металів [249, 254-256]. Можливості вибору оксидних матеріалів для кислих і нейтральних розчинів досить обмежені. Фактично тільки три оксиди будуть характеризуватися високою хімічною і механічною стабільністю в кислих, нейтральних і лужних розчинах – оксиди плюмбуму, марганцю і стануму [249, 254, 255]. Два останні оксиди є напівпровідниками з досить низькою провідністю, що серйозно ускладнює їх практичне застосування. Крім цього, стабільні оксиди марганцю і стануму можна одержати тільки піролітично, що ускладнює їх модифікування, а їх базова каталітична активність до низки процесів, що перебігають при високих анодних потенціалах, зокрема, виділення озону, незначна.

Разом з тим, у тих випадках, коли однією з основних вимог до анодів є їх низька каталітична активність до небажаних побічних процесів, титан-діоксидномарганцеві аноди (ТДМА) є вдалою альтернативою іншим електродним матеріалам. Прийнятним прикладом цього є використання ТДМА в процесах хромування з електролітів на основі солей тривалентного хрому [263-271].

Плюмбум(IV) оксид має металеву провідність і характеризується досить високою базовою електрокаталітичною активністю стосовно процесів виділення озону і окиснення органічних речовин [249, 252, 254–256, 272]. Крім цього, одержання  $PbO_2$  шляхом його анодного осадження з водяних розчинів, суттєво полегшує модифікування базового оксиду, що забезпечує можливість варіювання його фізико-хімічних властивостей і електрокаталітичної активності в широких межах [190, 273]. Разом з тим, використання анодів

даного типу викликає серйозні проблеми в тих випадках, коли небажане окиснення компонентів розчину. Необхідно також урахувати, що плюмбум(IV) оксид характеризується високою перенапрягою кисню [274].

Покриття на основі станум(IV) оксиду одержують піролізом, легуючи їх оксидами сурми для збільшення числа носіїв у напівпровіднику тип-п-типу. За своєю електрокаталітичною активністю матеріали даного типу нагадують плюмбум(IV) оксид і використовуються в системах з високою окисною активністю за відношенням як до неорганічних, так і органічних компонентів електролітів [254].

В окрему групу слід виділити вуглецеві матеріали, особливо синтетичний алмаз, модифікований бором. Мабуть, це єдиний представник даної групи, який не буде зазнавати помітного руйнування у водяних розчинах в умовах інтенсивного виділення кисню. У даний момент основне застосування цей матеріал знаходить в електроаналітичній хімії, де потрібна висока поляризованість і якомога більш широкий діапазон потенціалів, у яких матеріал не зазнає власних електрохімічних перетворень. Враховуючи високу електрокаталітичну активність синтетичного алмазу, модифікованого бором, відносно реакцій окисного руйнування органічних речовин, запропоновано використовувати даний матеріал у процесах окисного очищення стічних вод різної природи [275]. При цьому необхідно відзначити, високу витрату електроенергії при проведенні електролізу через надзвичайно низьку електропровідність даного матеріалу [276]. Це робить таку технологію економічно недоцільною, а сам анодний матеріал не перспективним для застосування в прикладній електрохімії.

### **1.7. Вибір напрямку досліджень і постановка задач**

Як відомо, електрокаталітичні властивості матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду визначаються двома групами факторів (хімічними та структурними). Разом з тим поширені електроліти, незважаючи на їх досить

велику кількість, які використовують при осадженні матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду, не дозволяють змінювати в широких межах текстуру, морфологію, фазовий склад, а також хімічний склад поверхневого шару електрода. Так, наприклад, при використанні нітратних і перхлоратних електролітів зміна складу розчину і умов осадження дозволяють змінити фазовий склад покриттів не більш ніж на 10 – 15%. А при використанні агрегативно стійких суспензійних нітратних електролітів не можливо змінити в широких межах хімічний і фазовий склад композиційних матеріалів на основі  $\text{PbO}_2$ . Існують також перешкоди щодо великих концентрацій іонів плюмбуму в таких електролітах, які не дозволяють досягти 100% виходу за струмом при високих анодних густинах струму. При цьому необхідно зазначити низьку адгезію і високі внутрішні напруги, що обмежує товщину покриття (до 80 мкм). Виявлені також ефекти зміни електрохімічних властивостей электродів, одержаних з традиційних електролітів, у часі, що перешкоджає їх широкому застосуванню в якості електрокаталізаторів з фіксованою активністю і селективністю. Це обумовлено зміною складу поверхневого шару в процесі електролізу і можливими фазовими перегрупуваннями в результаті рекристалізації  $\text{PbO}_2$ .

Таким чином, не зважаючи на одержані раніше досить цікаві результати щодо електроосадження матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду і впливу різноманітних факторів на електрокаталітичну активність, усе ще існують значні проблеми на шляху спрямованого керування складом і властивостями матеріалів на основі  $\text{PbO}_2$  в процесі його електроосадження.

В останні кілька десятиліть з'явилась практична можливість використання електролітів на основі метансульфонової кислоти, яка має унікальні властивості, що, в тому числі, обумовлені утворенням комплексів з іонами плюмбуму, можливою специфічною адсорбцією на оксидах металів, а також впливом на структуру води і природу адсорбованих оксигенвмісних часточок в поверхневому шарі при високих анодних потенціалах. Все це

дозволить вирішити існуючі проблеми, які проявляються при використанні традиційних електролітів.

Необхідно відзначити, що систематизована інформація з електроосадження матеріалів на основі плюмбум(IV) оксида з метансульфонатних розчинів, впливу умов осадження і складу електролітів на склад, фізико-хімічні властивості і електрокаталітичну активність одержаних оксидів у літературі практично відсутня. У зв'язку із цим виникає необхідність проведення комплексних досліджень з вивчення закономірностей електроосадження матеріалів на основі плюмбум(IV) оксида, включаючи модифіковані і композиційні матеріали, з метансульфонатних електролітів, встановлення взаємозв'язку між складом, фізико-хімічними властивостями і електрокаталітичною активністю одержаних електрокаталізаторів. Таким чином, проведення даної роботи є необхідним і актуальним завданням.

Мета роботи – встановлення загальних закономірностей нуклеації і електроосадження плюмбум(IV) оксиду з метансульфонатних електролітів, а також вплив хімічного і фазового складу одержаних матеріалів на фізико-хімічні властивості та електрокаталітичну активність.

Для досягнення мети необхідно розв'язати наступні завдання:

- встановити основні закономірності електрокристалізації плюмбум(IV) оксида з електролітів різного складу;
- дослідити кінетику електроосадження плюмбум(IV) оксида з метансульфонатних електролітів, у тому числі в присутності іонних добавок і часточок дисперсної фази суспензійних розчинів;
- встановити основні закономірності впровадження іонних добавок і часточок дисперсної фази суспензійних електролітів в  $\text{PbO}_2$ , а також фактори, що впливають на хімічний і фазовий склад одержаних оксидів;
- встановити вплив складу електроліту і умов осадження на фізико-хімічні властивості матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду, одержаних з метансульфонатних електролітів, зокрема: текстуру, фазовий склад,

кристалографічну орієнтацію, вміст кристалізаційної води в об'ємі оксиду і природу адсорбованих оксигенвмісних часточок на його поверхні.

– встановити вплив складу і фізико-хімічних властивостей одержаних електрокаталізаторів на закономірності виділення кисню і окиснення органічних сполук;

– розробити перехідні шари між колектором струму і електрокаталізатором складеного малозношуваного аноду, що дозволять збільшити ресурс його роботи.

*Об'єкт дослідження:* електрокаталітичні процеси, що перебігають на електродах при високих анодних потенціалах за участю оксигенвмісних часточок.

*Предмет дослідження:* кінетичні закономірності електроосадження плюмбум(IV) оксиду з метансульфонатних електролітів, фізико-хімічні властивості одержаних оксидних матеріалів, закономірності виділення кисню і окиснення органічних речовин на різних діоксидносвинцевих електродах.

*Методи дослідження:* стаціонарна і циклічна вольтамперометрія, хроноамперометрія, метод електродного імпедансу, метод обертового дискового електрода (вивчення кінетики електрохімічних процесів); фотоколориметрія, флуоресцентна і спектрофотометрія в УФ і видимій областях, атомно-абсорбційна спектроскопія, високоефективна рідинна хроматографія (аналіз складу розчинів); скануюча електронна і атомно-силова мікроскопія, рентгенівська дифракція, рентгенівський мікроаналіз (характеристика морфології, структури і хімічного складу оксидних електродів), статистичний метод (обчислення і статистична обробка результатів).

## РОЗДІЛ 2

### МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 2.1 Матеріали досліджень

Для проведення роботи були використані реактиви марок «хч», «чда» і бідистильована вода, отримана шляхом подвійної перегонки води за допомогою скляного бідистильатора типу БС. Температура розчинів становила  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ .

Електроліти готували з розчинів відомих концентрацій шляхом відбору аліквоти з наступним розведенням водою до необхідного об'єму. Для одержання анодів з активним покриттям на основі плюмбум(IV) оксиду як базові електроліти осадження використовували розчини наступного складу: 1)  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 - 0,1 \text{ моль/дм}^3$ ;  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} - 1 \text{ моль/дм}^3$ ; 2)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 - 0,1 \text{ моль/дм}^3$ ;  $\text{NO}_3\text{H} - 1 \text{ моль/дм}^3$ . Залежно від завдання експерименту концентрація метансульфонової кислоти та її солі варіювали в межах  $0,1 \div 1 \text{ моль/л}$  ( $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) і  $0,01 \div 1 \text{ моль/дм}^3$  ( $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ ). Концентрація метансульфонат-іонів у розчині змінювалася шляхом додаткового введення натрій метансульфонату  $\text{NaCH}_3\text{SO}_3$ . Для одержання мікрomodифікованих електродів як добавки в метансульфонатний електроліт вводили  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ,  $(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Sn}$ ,  $\text{K}_2[\text{NiF}_6]$ ,  $\text{K}_2[\text{SnF}_6]$ .

При дослідженні впливу добавок поверхнево-активних речовин (ПАР) на закономірності електроосадження  $\text{PbO}_2$  їх вводили в електроліти осадження у вигляді водяних розчинів відомої концентрації. Вміст добавок, залежно від умов, змінювали в межах  $3 \cdot 10^{-5} \div 7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$ .

Колоїдний розчин титан(IV) оксиду готували згідно з методикою, що описана у літературі [277].  $\text{Ti}(\text{IV})$ -ізопропілат в ізопропіловому спирті додавали краплями в  $0,1 \text{ М}$   $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  або  $\text{HNO}_3$  залежно від завдань експерименту при перемішуванні ( $T = 80^\circ\text{C}$ ). Білий осад формується миттєво. Після гідролізу, гарячий розчин інтенсивно перемішували протягом 8 годин, для досягнення пептизації (тобто руйнування агломератів). Далі додавали воду для досягнення

5% концентрації  $\text{TiO}_2$ . В одержаний колоїдний розчин  $\text{TiO}_2$  вводили відповідну кількість іонів  $\text{Pb}^{2+}$  для одержання електроліту осадження необхідного складу.

Усі експерименти з вивчення кінетичних закономірностей електроосадження плюмбум(IV) оксиду проводили на Pt обертовому дисковому електроді (ОДЕ), площею  $0,196 \text{ cm}^2$ , вмонтованому в тефлоновому корпусі. Вибір електрода обумовлений його низькою швидкістю окиснення та руйнування при високих анодних потенціалах.

Підготовка поверхні платиного ОДЕ перед початком експерименту й пластини Pt проводилася за методикою, що описана в [57]. Перед кожним експериментом поверхню електрода полірували окисом магнію у воді, відмивали водою й поміщали в хромову суміш, нагріту до  $60-70^\circ\text{C}$ . Після промивання водою електроди обробляли у свіжоприготовленій суміші (1:1) концентрованих  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Подібна методика попередньої підготовки дозволяла стабілізувати стан поверхні електрода, яка під дією сильного окисного середовища окиснюється до певного стану (заданий фазовий і хімічний склад поверхневих оксидів), що й визначає задовільну відтворюваність результатів [278]. Як допоміжний електрод використовували платиновий дріт.

У більшості випадків покриття осаджували в гальваностатичних умовах при анодній густині струму 5 або  $10 \text{ mA/cm}^2$  і температурі  $20 - 25^\circ\text{C}$ . Час осадження становив від 0,5 до 2 годин залежно від призначення покриття. Товщина покриттів становила 20-2000 мкм. Осадження проводили в термостатованій триелектродній електрохімічній комірці. Як підложку при одержанні анодів на основі  $\text{PbO}_2$  використовували платинований титан. Останній являв собою пластинки з титану ВТ1-0 з токопідводом із титанового дроту з нанесеним платиновим підшаром за оригінальною методикою, що включає стадії попередньої підготовки титанової підложки з наступним гальванічним нанесенням платиного покриття за методикою [55].

Поверхню зачищали наждаковим папером. Знежирювали в 5 М КОН протягом декількох годин. Ретельно промивали бідистильованною водою.

Протравлювали в 6 М розчині HCl протягом 20 хв при температурі 60 °С. Ретельно промивали дистильованою водою. Осадження платини на попередньо підготовлені титанові підложки проводили при катодній густині струму 25 мА/см<sup>2</sup> і температурі 80 °С із електроліту наступного складу: K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> – 0,25 г/дм<sup>3</sup> (1 г Pt); NaNO<sub>2</sub> – 1 г/дм<sup>3</sup>; розчин NH<sub>3</sub> (ρ=0,915 г/см<sup>3</sup>) – 2 см<sup>3</sup>. За таких умов вихід за струмом платини становив близько 30%. Кількість платини на титановій підложці становила 2 мг/см<sup>2</sup> видимої поверхні електрода.

У дослідженнях використовували Ebonex<sup>®</sup>, виробництва фірми Atraverda Ltd. (Великобританія). Цей матеріал являє собою субстехіометричні оксиди титану загальної формули TiNO<sub>2n-1</sub>, де n = 4–10.

Електроди на основі Ebonex<sup>®</sup>/Pt одержували в такий спосіб:

Поверхню Ebonex<sup>®</sup> зачищали наждаковим папером, змоченим дистильованою водою, після чого протравлювали протягом години при 50 °С у розчині складу 0,4 М HCl + 0,08 М CH<sub>3</sub>COOH + 0,02 М NaF. Ebonex<sup>®</sup> ретельно промивали бідистильованою водою та обробляли ультразвуком для повного видалення залишків травильного розчину, оскільки наявність домішки оцтової кислоти суттєво знижує вихід за струмом при платинуванні. Підготовлену в такий спосіб підложку ізолювали тефлоновою стрічкою так, щоб геометрична площа робочої поверхні становила 1 см<sup>2</sup>. Потім на Ebonex<sup>®</sup> наносили тонкий шар платини (1 мкм ~2 або 4 мкм ~8 мг Pt на см<sup>2</sup>) з лужного електроліту платинування, як і у випадку платинованого титану.

Реакцію виділення кисню на немодифікованому й модифікованому плюмбум(IV) оксиді, а також композиційних анодах досліджували в розчинах HClO<sub>4</sub> і H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Процеси виділення озону та окиснення органічних речовин вивчали у фосфатному буфері.

Електроокиснення органічних речовин проводили в комірці з розділеними іонообмінною мембраною катодним і анодним просторами при j<sub>a</sub>=50 мА/см<sup>2</sup>. Об'єм аноліту становив 130 або 50 см<sup>3</sup>. Анолітом слугували водяні розчини наступного складу: фосфатний буфер (0,25 М Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + 0,1 М KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) + 2·10<sup>-4</sup> М органічна речовина (рН 6,55), католітом – фосфатний

буфер. Як катод використовували сталю пластинку або дріт, анода – модифіковані діоксидносвинцеві електроди. Площа електродів складала 2,5 або 1 см<sup>2</sup> в залежності від мети експерименту.

## 2.2 Методи досліджень

### 2.2.1 Електрохімічні методи досліджень

Кінетику електроосадження плюмбум(IV) оксиду досліджували на платиновому дисковому електроді методами циклічної та стаціонарної вольтамперометрії, хроноамперометрії, вольтамперометрії з лінійним розгорненням потенціалу, інверсійної вольтамперометрії (ІВА) і електродного імпедансу. Виміри проводили в стандартній триелектродній комірці з використанням імпульсного потенціостата ПІ-50-1.1, програматора ПР-8 і двохкоординатного потенціометра Н-307/1 або контрольованого комп'ютерним програмним забезпеченням потенціостата EG & G Princeton Applied Research, модель 273А. Усі потенціали вимірювали щодо насиченого хлорсрібного електрода порівняння.

Константи швидкості гетерогенної реакції окиснення  $Pb^{2+}$  були розраховані на підставі результатів досліджень з використанням обертового дискового електрода, для проведення яких застосовували вольтамперометричну систему СВА-1БМ, що є біпотенціостатом із системою керування приводом обертового електрода. Кількість електрики фіксували кулонометричним інтегратором ІПТ-1. Швидкість розгорнення потенціалів варіювали в межах 1-100 мВ/с.

Напівпровідникові властивості електродів досліджували методом електродного імпедансу при частотах 5 і 20 Гц для матеріалів на основі Ebonex<sup>®</sup> і платинованого титану відповідно.

Для визначення виходу за струмом та парціального струму окиснення  $Pb(II)$  ( $I_{pb(II)}$ ) при осадженні плюмбум(IV) оксида електрод поляризували при певному потенціалі від 1,4 до 1,8 В протягом 30 с – 6 хв ( залежно від величини

потенціалу) і кулонометрично вимірювали загальну кількість електрики, що було витрачено на електроліз ( $Q$ ). Згодом також кулонометрично вимірювали кількість електрики ( $Q_{\text{відн}}$ ), що було витрачено на відновлення осаду, який утворився, у фоновому електроліті в діапазоні потенціалів від заданого до 0,9 В. Необхідно відзначити, що для того, щоб виключити вплив добавок на катодний процес, катодне відновлення одержаних покриттів здійснювали у фоновому розчині 0,1М  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  або  $\text{HNO}_3$ . Як було показано раніше в роботах [54-56] при повільних швидкостях розгорнення потенціалу для тонких плівок відбувається кількісне відновлення  $\text{PbO}_2$ . Для відносно тонких покриттів можливість застосування даного методу була підтверджена гравіметричними експериментами, які показали пряму пропорційність між кількістю електрики й масою осадженого  $\text{PbO}_2$  [54-56].

У цьому випадку вихід за струмом плюмбум(IV) оксиду розраховували за формулою:

$$BT = \frac{m_{\text{теор}}}{m_{\text{пр}}} \cdot 100\% . \quad (2.1)$$

Парціальний струм окиснення  $\text{Pb}^{2+}$  ( $I_{\text{Pb(II)}}$ ) визначали як описано в роботах [56, 59] з рівняння:

$$I_{\text{Pb(II)}} = Q_{\text{відн}} / \tau , \quad (2.2)$$

де  $Q_{\text{відн}}$  – кількість електрики, що було витрачено на відновлення  $\text{PbO}_2$  і  $\tau$  – час електролізу при заданому потенціалі.

При необоротному перенесенні електрона залежність потенціалу піка від швидкості розгорнення потенціалу описується наступним рівнянням [279]:

$$E_p = E^\circ - RT / \alpha n_\alpha F [0,78 - \ln k_s + \ln(D \alpha n_\alpha F v / RT)^{1/2}]. \quad (2.3)$$

З наведеного рівняння видно, що залежність потенціалу піка від логарифму швидкості розгорнення потенціалу повинна бути лінійною і з її нахилу можна розрахувати коефіцієнт перенесення електронів  $\alpha n_\alpha$  досліджуваного процесу:

$$\alpha n_\alpha = \frac{RT}{2bF}, \quad (2.4)$$

де  $b$  – нахил прямої залежності  $E_p - \ln v$ .

Число електронів, що брали участь у кінетичній стадії, було розраховано за рівнянням Делахей [280, 281] з експериментальних даних, одержаних вольтамперометрією з лінійним розгорненням потенціалу, як показано в літературі для аналогічних умов [59, 60]:

$$i = 3,00 \cdot 10^5 \cdot n \cdot (\alpha n_\alpha)^{1/2} \cdot D^{1/2} \cdot c \cdot S \cdot v^{1/2}, \quad (2.5)$$

де  $n$  – число електронів що брали участь у процесі;  $D$  – коефіцієнт дифузії,  $\text{см}^2/\text{с}$ ;  $c$  – концентрація іонів плюмбуму,  $\text{моль}/\text{дм}^3$ ;  $S$  – дійсна площа електрода,  $\text{см}^2$ ;  $v$  – швидкість розгорнення потенціалу,  $\text{В}/\text{с}$ .

Коефіцієнт дифузії  $\text{Pb}^{2+}$  ( $D$ ) розраховували з лінійної залежності  $i_d$  та  $\omega^{1/2}$  за рівнянням Левича [101]:

$$i_d = 0.62 \cdot n \cdot F \cdot D^{\frac{2}{3}} \cdot (v)^{\frac{-1}{6}} \cdot (\omega)^{\frac{1}{2}} \cdot c^0, \quad (2.6)$$

де  $i_d$  – граничний дифузійний струм,  $\text{А}/\text{м}^2$ ;  $n$  – число електронів, що беруть участь у стадії, яка є лімітуючою;  $F$  – число Фарадея,  $\text{Кл}/\text{моль}$ ;  $D$  – коефіцієнт дифузії іонів  $\text{Pb(II)}$ , які прямують до поверхні електрода,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $v$  – кінематична в'язкість розчину,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $c^0$  – концентрація іонів плюмбуму в

електроліті осадження, моль/м<sup>3</sup>;  $\omega$  – кутова швидкість обертання електрода, рад/с.

Гетерогенну константу швидкості процесу електроокиснення Pb<sup>2+</sup> ( $k$ ) знаходили з лінійної залежності  $1/I$  та  $1/(\omega^{1/2})$  за рівнянням Коутецькі-Левича:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{nkFSc_0} + \frac{1}{0.62nFSD^{2/3}\nu^{-1/6}c_0} \cdot \frac{1}{\omega^{1/2}}, \quad (2.7)$$

де  $n$  – число електронів, що беруть участь у стадії, яка є лімітуючою;  $S$  – площа поверхні електрода, см<sup>2</sup>;  $\omega$  – кутова швидкість обертання електрода, рад/с;  $c_0$  – концентрація іонів плюмбуму в електроліті осадження, моль/дм<sup>3</sup>;  $D$  – коефіцієнт дифузії іонів Pb (II), м<sup>2</sup>/с;  $\nu$  – кінематична в'язкість розчину, Па·с [115, 116, 118].

З цього рівняння:

$$k = \frac{1}{a \cdot n \cdot F \cdot S \cdot c_0}, \quad (2.8)$$

де  $a$  – відрізок, що відтинається прямою лінією на осі ординат залежності  $1/I$  від  $1/\omega^{1/2}$ .

Реакція виділення кисню була досліджена методами квазістаціонарної поляризації та імпедансної спектроскопії за допомогою контрольованого комп'ютерним програмним забезпеченням потенціостата EG & G Princeton Applied Research, модель 273A і синхронізуючого підсилювача Amplifier, модель 5210. PbO<sub>2</sub> при цих вимірах був осаджений на Pt дріт (0,13 см<sup>2</sup>) при 10 мА/см<sup>2</sup>. Обробку одержаних експериментальних даних здійснювали за допомогою комп'ютерної програми Boucamp's equivalent circuit simulation і Zsimpwin 3.21 програмного забезпечення.

Визначення виходу за струмом озону проводили у фосфатному буфері при температурі 5 °С. Температуру розчину підтримували за допомогою

кріостата Julabo F 12, через електрохімічну комірку продували газ-носії (аргон), що дозволило суттєво збільшити швидкість встановлення рівноваги, а також заповнення об'єму комірки і кювети вимірювальної системи, газовою сумішшю, що утворювалась на аноді. Швидкість потоку газу-носія становила 60 – 120 см<sup>3</sup>/хв. Концентрацію озону визначали методом йодометричного титрування. Метод заснований на взаємодії озону з водяним розчином калій йодиду:



Вільний йод, що виділяється в результаті реакції, визначається титруванням натрій тіосульфатом відомої концентрації в присутності індикатора:



Вихід за струмом озону розраховували за рівнянням [282]:

$$\varepsilon = \frac{28950 \cdot C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot K \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{I \cdot t}, \quad (2.11)$$

де  $\varepsilon$  – вихід за струмом озону, %;  $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  – концентрація розчину натрій тіосульфату, моль/дм<sup>3</sup>;  $K$  – поправковий коефіцієнт до розчину натрій тіосульфату;  $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  – об'єм розчину натрій тіосульфату, витрачений на титрування йоду, який виділився, см<sup>3</sup>;  $I$  – сила струму, А;  $t$  – час електролізу, с.

Для визначення складу композиційних електродів їх розчиняли в суміші 4:1 40%  $\text{HNO}_3$  і 1%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Надлишок пероксиду водню в одержаних розчинах видаляли кип'ятінням з платиновим каталізатором. Кількість  $\text{PbO}_2$  у композиційному матеріалі розраховували за вмістом  $\text{Pb}^{2+}$  в розчині (у якому

розчиняли покриття), який був визначений методом амперометричного титрування з диетилдитіокарбомінатом [283]:

$$m_{\text{PbO}_2} = \frac{m_{\text{Pb}} \cdot M_{\text{PbO}_2}}{M_{\text{Pb}}}, \quad (2.12)$$

де  $m_{\text{PbO}_2}$  – вага плюмбум(IV) оксиду, г;  $m_{\text{Pb}}$  – вага свинцю, г;  $M_{\text{PbO}_2}$  – молярна маса плюмбум(IV) оксиду, г/моль;  $M_{\text{Pb}}$  – молярна маса свинцю, г/моль.

$$m_{\text{Pb}} = \frac{T_{\text{ДДТК}} \cdot V_{\text{ДДТК}} \cdot V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}}, \quad (2.13)$$

де  $T_{\text{ДДТК}}$  – титр диетилдитіокарбомінату, г/см<sup>3</sup>;  $V_{\text{ДДТК}}$  – об'єм диетилдитіокарбоміната, який пішов на титрування, см<sup>3</sup>;  $V_{\text{к}}$  – об'єм колби, см<sup>3</sup>;  $V_{\text{п}}$  – об'єм проби, см<sup>3</sup>.

Для виявлення метансульфонат-іонів в електроосадженому плюмбум(IV) оксиді використовували методику [284], що ґрунтується на утворенні сполук метансульфонат-іонів з ароматичними амінами, зокрема з п-толуїдином.

Знак електрокінетичного потенціалу визначали електрофоретичним методом [285]. Електрофорез проводили в U-подібній трубці. Зовнішня різниця потенціалів, що подавалася до платинових електродів, становила 100 В. Колоїдна система складалася з мілкодисперсних часточок оксидів вентильних металів і досліджуваного ПАР.

Прискорені ресурсні випробування анодів з активним шаром на основі PbO<sub>2</sub> проводили в 1 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, при анодній густині струму 500 мА/см<sup>2</sup>.

### 2.2.2. Фізико-хімічні методи досліджень

Адсорбційні виміри проводили на порошках досліджуваних оксидів вагою 0,2 г у розчинах 0,1 моль/л HCl різної кількості, що містять добавки органічних речовин. Час встановлення адсорбційної рівноваги – 24 години.

Параметри адсорбції розраховували за рівнянням Фрумкіна [286]:

$$Bc = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta), \quad (2.14)$$

де  $B$  – адсорбційна константа;  $\theta$  – ступінь заповнення, яка дорівнює відношенню кількості адсорбованої речовини при даній концентрації до ємності моношару;  $a$  – атракційна постійна, що характеризує взаємодію між адсорбованими молекулами.

Для водяних розчинів, коли концентрація розчиненої речовини мала :

$$B = 0,018 \exp(-\Delta G / RT), \quad (2.15)$$

де  $\Delta G$  – вільна енергія адсорбції.

Вміст свинцю в електроосадженому плюмбум(IV) оксиді визначали за наступною методикою. Покриття осаджували на платинову пластину, ретельно відмивали в бідистильованій воді і після висушування зважували на електронних аналітичних вагах ESJ–200 з точністю до 0,0001. Після чого осад розчиняли в розчині 2 М HNO<sub>3</sub> + 1 М H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Одержаний розчин розбавляли до об'єму 100 см<sup>3</sup> і визначали в ньому вміст свинцю на атомно-абсорбційному спектрометрі з індуктивно-зв'язаною плазмою IRIS Intrepid II XSP.

Вміст модифікуючих елементів (Ni<sup>2+</sup>, Sn<sup>4+</sup>) в електроосадженому плюмбум(IV) оксиді визначали після розчинення покриття в суміші 10% HNO<sub>3</sub> і 10% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1:1) методом атомно-абсорбційної спектроскопії. Для цих цілей

використовували спектрометр Varian Spectr AA або Grafite furnace спектроскоп (GF-AAS), модель Analyst 800.

Вміст вісмуту в анодному матеріалі визначали після розчинення покриття в суміші  $\text{HNO}_3$  і  $\text{H}_2\text{O}_2$  фотометричним методом з тіомочевиною [287, 288]. Для цих вимірів використовували фотоколориметр КФК-2. Екстинкцію розчинів ( $50 \text{ см}^3$ ) визначали із синім світлофільтром при довжині хвилі  $\lambda=400 \text{ нм}$ , у кюветі довжиною  $l=5 \text{ см}$ .

Вміст церію в анодному матеріалі визначали за методикою, описаною в [289], фотометричним методом за світлопоглинанням церію (III). Вимір проводили в ультрафіолетовій частині спектра при довжині хвилі  $254 \text{ нм}$ . Був побудований поділкувальний графік залежності оптичної густини розчинів від концентрації іонів церію в розчині. За сімома еталонними розчинами з відомим вмістом церію була побудована калібрувальна крива. Одержані покриття відомої ваги розчиняли в суміші  $0,1 \text{ М}$  метансульфонової кислоти та перекису водню. Причому концентрація  $\text{H}_2\text{O}_2$  становила всього  $0,4\%$  з метою запобігання окиснення  $\text{Ce}^{3+}$  до  $\text{Ce}^{4+}$  [290]. Оптичну густину одержаних розчинів вимірювали відносно «холостої» проби також при довжині хвилі  $254 \text{ нм}$ . Концентрацію іонів  $\text{Ce(III)}$  визначали за поділкувальним графіком. Вміст церію в мас.% розраховували щодо ваги діоксидносвинцевого покриття. Зазначена фотометрична методика була розроблена [291] і застосовувалася для визначення Церію(III) концентрацією  $6,09 \times 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$  у кислоті різної концентрації.

Вміст фтору в одержуваних осадах визначали фотометричним методом, який ґрунтувався на ослабленні забарвлення алізаринцирконієвого лаку, завдяки здатності фторид-іонів утворювати із цирконієм безбарвний комплекс [292].

Розмір часточок дисперсної фази в суспензійному електроліті визначали седиментаційним методом, використовуючи торсійні ваги (WT-T4-500).

Виміри здійснювалися шляхом періодичного зважування порошку у воді, що відбирався з однієї й тієї ж висоти  $H = 0,065 \text{ м}$ , за допомогою торсійних ваг.

Приготовлену суспензію часточок дисперсної фази в кількості 0,3 г, перемішували перед вимірами, а потім швидко підвішували чашку до важеля ваг і через певні проміжки часу проводили відліки ваги. За отриманим даними будували криві седиментації. Далі за допомогою методу побудови дотичних, були одержані диференціальні криві розподілу радіусів часточок.

Розмір часточок титан(IV) оксиду в колоїдних електролітах визначали турбідиметричним методом [287], який ґрунтувався на вимірі інтенсивності світла, що пройшло через дисперсну систему. Якщо досліджуваний колоїдний розчин не поглинає світло в досліджуваній області спектра, то ослаблення інтенсивності падаючого світлового потоку обумовлене його розсіюванням частками дисперсної системи. Золь титану відноситься до так званих білих золів, які не поглинають світло у видимій частині спектра, і тому він може бути об'єктом для турбідиметричного методу дослідження.

Доведено, що для систем, які містять частки з розмірами не більш  $1/10$  довжини хвилі падаючого світла, величина повного світлорозсіювання підкоряється рівнянню Релея. У цьому випадку, вимірявши за допомогою спектрофотометра ослаблення інтенсивності падаючого світла й скориставшись рівнянням Релея, можна визначити середній розмір часточок золю:

$$\frac{I_p}{I_0} = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \left( \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 C_{об} \cdot V, \quad (2.16)$$

де  $I_p$  – інтенсивність розсіяного світла;  $I_0$  – інтенсивність падаючого світла;  $\lambda$  – довжина хвилі світла;  $n_1$  – показник переломлення дисперсної фази;  $n_2$  – показник переломлення дисперсійного середовища;  $C_{об}$  – об'ємна частка дисперсної фази;  $V$  – об'єм частки.

Аналіз спектрів поглинання розчинів золів титан оксигідроксиду в діапазоні довжин хвиль 400-650 нм у логарифмічних координатах показав, що залежність  $\lg a(\lg \lambda)$  лінійна і характеризується відносно високими значеннями коефіцієнтів кореляції (рис. 2.1). При цьому показник ступеня біля довжини

хвилі (обумовлений тангенсом кута нахилу прямих на рис. 2.1б) рівний 4, тобто збігається з показником ступеня в рівнянні Релея. Такий збіг дозволяє використовувати рівняння Релея для розрахунків ефективного діаметра часточок золю.

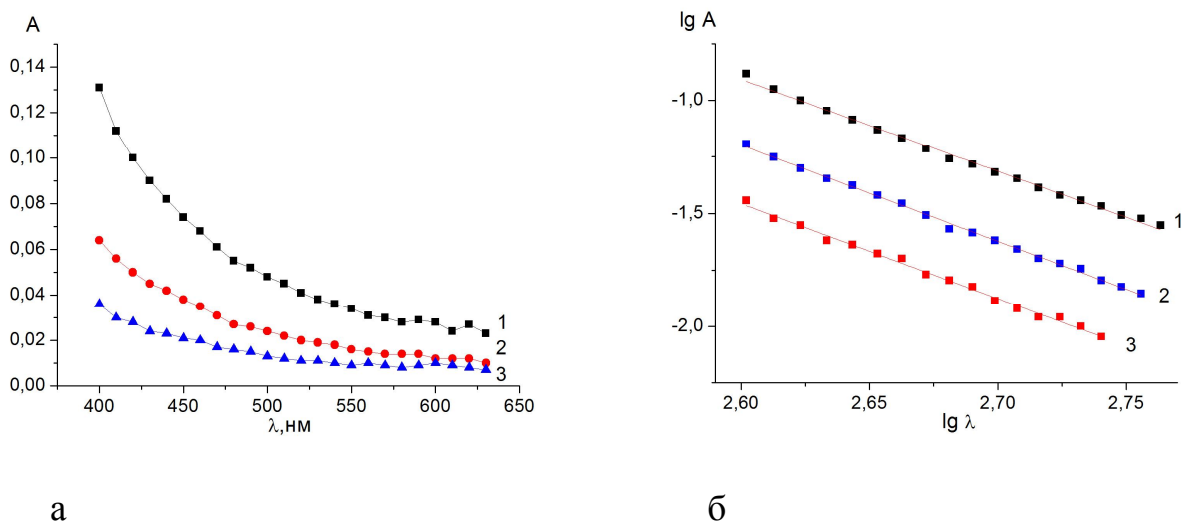


Рис. 2.1. Електронні спектри поглинання у звичайних (а) і логарифмічних (б) координатах для розчинів золів титан(IV) оксиду з концентраціями (у г/см<sup>3</sup>): 1- 0,005; 2- 0,0025; 3- 0,00125. (Товщина кювети – 1 см).

Для характеристики ступеня розсіювання світла використовували величину замутнення розчину золю, яку розраховували за величиною світлопоглинання:

$$\tau = \frac{2,3A}{l}, \quad (2.17)$$

де  $A$  – величина світлопоглинання,  $l$  – товщина шару розчину.

Виходячи з того, що частки мають форму кулі, можна розрахувати

їх діаметр за формулою:

$$d = 2 \times \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}} . \quad (2.18)$$

Відповідно до вищенаведеного рівняння Релея, для розрахунків розмірів часточок турбідиметричним методом необхідно знати показники переломлення для дисперсної фази та дисперсійного середовища. Оскільки при утворенні золю титан оксигідроксиду зазвичай формується кристалічна решітка анатазної модифікації [293], то в розрахунках використовували значення показника переломлення анатазу 2,550 [294] і його густина  $3,95 \text{ г/см}^3$  [295]. Показник переломлення водного середовища вважали рівним 1,332.

Зміну концентрації органічної речовини під час електролізу визначали шляхом відбору проб (об'ємом  $5 \text{ см}^3$ ) з певною періодичністю і вимірювали оптичну густину розчину в УФ і видимій галузі (галузь довжин хвиль 200–570 нм). Спектри поглинання розчинів, які містять органічні речовини, були одержані за використання спектрофотометрів СФ-46 або Uvikon. Точність визначення оптичної густини становить  $\pm 0,001$ . У режимі визначення оптичної густини зразка мікропроцесорна система обчислює оптичну густину за формулою:

$$A = -\lg \tau , \quad (2.19)$$

де  $\tau$  – коефіцієнт пропущення вимірюваного зразка.

Визначення концентрації гідроксильних радикалів, що утворюються в процесі електролізу ( $\text{OH}^\bullet$ ) здійснювали за використання флуоресцентного методу за допомогою терефталевої кислоти [296-298]. Відомо [299, 300], що діаніон терефталевої кислоти є винятково зручним маркером, який може бути використаний для оцінювання відносної кількості  $\text{OH}^\bullet$ -радикалів, що

утворюються за різних умов. Теревфалева кислота взаємодіє з гідроксил-радикалами з утворенням гідрокситерефталату. При опроміненні розчину, що містить теревфалеву кислоту і гідрокситерефталат, ультрафіолетовим світлом останній флуоресціює, тоді як теревфалева кислота – ні. Причому, реакція теревфалевої кислоти при утворенні гідрокситерефталату дуже специфічна стосовно ОН-радикалів; інші оксигенвмісні радикальні частки, такі як супероксиданіон, органічні гідропероксида, не реагують із цією кислотою безпосередньо з утворенням гідрокситерефталату [297, 299]. Оскільки теревфалева кислота має симетричну структуру, існує всього одна форма моногідроксильованого аддукту. Saran and Summer [301] обговорювали й інші властивості, які роблять теревфалеву кислоту маркером з підвищеною чутливістю до ОН-Радикалів [296].

Для визначення відносної кількості ОН-радикалів, протягом години проводили електроліз  $10^{-3}$  М розчину теревфалевої кислоти у фосфатному буфері на різних анодах при  $j_a=50$  мА/см<sup>2</sup>. Флуоресцентний спектр отримували в діапазоні довжин хвиль 350-550 нм при  $\lambda_{\text{exit}}=313$  нм із використанням флуориметра Fluoromax 2 (ISA Jobin Yvon Spex Instruments SA Inc.).

Аналіз продуктів окиснення органічних речовин здійснювали методом рідинної хроматографії за допомогою контрольованого комп'ютерним програмним забезпеченням вискоєфективного рідинного хроматографа Shimadzu RF-10A xl, оснащеного ультрафіолетовим діод-матричним детектором. Розділовий хроматографічний стовпчик для оберненої фази: Discovery<sup>®</sup> C18 діаметром 3,9 мм, довжиною 300 мм. Рухлива фаза: буферний розчин двоамісного кислого калій ортофосфата [ $c=0,0125$  моль/дм<sup>3</sup>] + ацетонітрил (90 об'ємних частин + 10 об'ємних частин). Швидкість потоку 0,8 см<sup>3</sup>/хв. Ультрафіолетове детектування при 250 нм, видиме – при 380 нм. Об'єм проби, що впорскується, 10 мм<sup>3</sup> [302].

Гравіметричні виміри виконували на лабораторних електронних аналітичних вагах моделі ESJ-200-4 або електронних технічних вагах FEN-600,

pH електролітів контролювали за допомогою універсального іономера ЭВ-74, оснащеного скляним електродом ЭСЛ-63-07.

### 2.2.3. Фізичні методи досліджень

Морфологію поверхні електроосажденного плюмбум(IV) оксиду досліджували методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) з використанням растрового електронного РЕМ-106И, SEM-106I або LEICA S360, що працює із вторинними електронами й оснащеного приставкою для рентгенівського мікроаналізу (EDX) і атомно-силової мікроскопії (АСМ) з використанням Nanoscope Dimension 3100 AFM з Nanoscope III, контрольованого програмним забезпеченням.

Рентгенівські дифрактограми  $\text{PbO}_2$  були записані Advance Bruker D8 або PHILIPS PW3710 з  $\text{CuK}\alpha$  джерелом рентгенівського випромінювання дифрактометрами. Запис показань проводили при 30 кВ, 20 мкА зі швидкістю обертання детектора 2 град/хв при безперервному режимі запису. Для рентгенофазових досліджень і визначення елементного складу, проводили аналіз зразків  $\text{PbO}_2$  товщиною 20, 1000 і 2000 мкм, які було осаждено на Ti-Pt підложку. При товщині покриттів більш ніж 20 мкм на рентгенограмах досліджуваних зразків сигнал матеріалу підложки не виявляли.

Рентгенівські дифракційні дані для зразків Eboneх<sup>®</sup> і Eboneх<sup>®</sup>/Pt отримували на автоматичному дифрактометрі ДРОН-2.0М (геометрія Брега-Брентано,  $\theta/2\theta$ - сканування;  $\text{FeK}\alpha$ -випромінювання, інтервал кутів  $2\theta$   $10.000 \leq 2\theta \leq 125.000$  ° $2\theta$ , крок сканування 0.050 ° $2\theta$ ; час сканування 3 с/крок). Зразок у вигляді квадратної пластини розміром 1 x 1 см закріплювався в кюветі робочою поверхнею до первинного пучка, виводився на вісь гоніометра, і обертася разом з кюветою у процесі зйомки.

Рентгенівський фазовий аналіз проводили за допомогою програм Powdercell [303] і STOE Winxpow (version 3.03. Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany 2010) [304] методом порівняння рентгенівських профілів одержаних

експериментальних дифрактограм між собою і з теоретичними дифрактограмами відомих фаз системи. Для зразків з високим ступенем кристалічності структура була уточнена за методом Ритвельда з використанням програми Fullprof.2k (версія 5.40) [305, 306].

Розрахунки параметрів мікроструктури (розміри доменів когерентного розсіювання (у першому наближенні – розмір зерен фази) і внутрішні напруження) для зерен фази поверхневого шару електродів в ізотропному наближенні проведено методами інтегральної ширини дифракційних максимумів, з використанням процедури опису профілю максимумів апроксимацією Війта за допомогою алгоритмів пакета програм Winplotr [307] відповідно до [308]. Інструментальна складова приладу виділена за первинним пучком.

Зразки  $\text{PbO}_2$  також були досліджені методом порошкової рентгенівської дифракції за допомогою STOE STADI P автоматичного дифрактометра [309] з лінійним PSD детектором (режим трансмісії,  $2\theta/\omega$ -сканування;  $\text{Cu K}\alpha_1$  випромінювання, германієвий (1 1 1) монохроматор;  $2\theta$ -діапазон  $6.000 \leq 2\theta \leq 102.945^\circ$   $2\theta$  із кроком  $0.015^\circ$   $2\theta$ ; PSD крок  $0.480^\circ$   $2\theta$ , час сканування 50 с/крок).

Елементний склад електроосаджених покриттів визначали на рентгеноспектральному електронно-зондовому мікроаналізаторі Superprobe 733 (JEOL, Japan). Для визначення елементного складу були проаналізовані зразки  $\text{PbO}_2$ , товщиною 20 – 50 мкм, які осаджували на Ti-Pt підложку.

Поверхня покриттів була також досліджена методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії за допомогою PHI 5000 спектрометра з використанням монохроматичного  $\text{Al K}\alpha$  випромінювання або надвисоковакуумного скануючого зондового мікроскопа JSPM-4610 з роздільною здатністю 0,14 нм по горизонталі та 0,01 нм по вертикалі. Величина енергії зв'язку для C(1s) становила 284,8 ( $\pm 0,3$ ) еВ. Граничний залишковий тиск у колоні мікроскопа не перевищував  $3,0 \cdot 10^{-8}$  Па.

## 2.3 Статистична обробка результатів

Усі прилади, що використовували в роботі, мали нормовані метрологічні характеристики і вчасно калібрувались.

Дані для лінеаризованих графіків обробляли методом найменших квадратів [310], який вимагає, щоб сума квадратів відхилень експериментальних точок від кривої була найменшою. Для прямих були знайдені рівняння, з яких визначені константи. Достовірними вважалися такі дані, для яких фактор кореляції становив більш ніж 0,99.

Калібрувальні графіки обробляли програмою оброблення даних згідно ДСТУ ISO 8466-1-2001 і ДСТУ ISO 8466-2-2001 [311, 312].

Для визначення необхідної кількості вимірів і оцінювання вірогідності одержаних експериментальних даних результати обробляли за допомогою методів математичної статистики [313].

Вірогідність одержаних результатів і обґрунтованість зроблених висновків підтверджується комплексним використанням набору сучасних методик, відтворюваністю експериментального матеріалу, широким представництвом результатів на наукових конференціях, семінарах, їх опублікуванням у рецензованих вітчизняних і закордонних журналах.

Відносна похибка визначення ( $\Delta \bar{x}_{\text{від.}}$ ) складу композиційних матеріалів становить  $\approx 0,9\%$  (табл. 2.1.). Визначення цієї похибки проводили в такий спосіб: на аналітичних вагах зважувався порошок  $\text{PbO}_2$  (вага приблизно відповідає вазі електрохімічно одержаного осаду), далі цей порошок розчиняли і методом амперометричного титрування з диетилдитіокарбомінатом визначали вагу плюмбум(IV) оксиду. Відносну похибку розраховували за формулами:

$$\Delta \bar{x}_{\text{від.}} = \frac{x_{\text{ex}} - x_i}{x_{\text{ex}}} * 100\%, \quad (2.20)$$

де  $\Delta \bar{x}_{\text{від.}}$  – відносна похибка визначення;  $x_{\text{ex}}$  – маса порошку  $\text{PbO}_2$ , зваженого на аналітичних вагах (мг);  $x_i$  – маса порошку  $\text{PbO}_2$ , за результатами титрування (мг).

Таблиця 2.1.

Відносна похибка визначення ( $\Delta \bar{x}_{\text{від.}}$ ) складу композиційних матеріалів

| m $\text{PbO}_2$ , мг |     | 0,0600                                            |                                    | 0,0608                                            |                                    |
|-----------------------|-----|---------------------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------|
|                       |     | m $\text{PbO}_2$ (мг), за результатами титрування | $\Delta \bar{x}_{\text{від.}}$ , % | m $\text{PbO}_2$ (мг), за результатами титрування | $\Delta \bar{x}_{\text{від.}}$ , % |
| Експеримент           | I   | 0,0595                                            | 0,8                                | 0,0602                                            | 0,9                                |
|                       | II  | 0,0597                                            | 0,5                                | 0,0604                                            | 0,7                                |
|                       | III | 0,0596                                            | 0,7                                | 0,0603                                            | 0,8                                |

Відносна похибка розрахована стандартним методом зв'язана зі зважуванням і відбором проб складає 0,68%.

При аналізі експериментальних даних проводили статистичну обробку результатів [314]. При цьому визначали:

– довірчу ймовірність (вірогідність) вимірів:

$$P_D = P[a \leq x_D \leq b], \quad (2.21)$$

де  $x_D$  – довірчий інтервал;

– стандартне відхилення, що виражає відтворюваність методу, яким були одержані результати:

$$S = \sqrt{\frac{(\sum x_i)^2 - \left[ \left( \sum \bar{x}_i \right)^2 / N \right]}{N - 1}}, \quad (2.22)$$

– відносне стандартне відхилення, що виражає відтворюваність методу, яким були одержані результати:

$$S_r = \frac{S_x}{\bar{x}}, \quad (2.23)$$

а також стандартну похибку:

$$S_m = \frac{S}{\sqrt{N}}, \quad (2.24)$$

де  $x_i$  – чисельне значення;  $\bar{x}_i$  – середнє із усіх  $x_i$ ;  $N$  – кількість дослідів.

Масиви даних, одержаних з інверсійної вольтамперометрії і вимірів методом електродного імпедансу обробляли з використанням вбудованих функцій математичного пакета Mathcad 15 [315, 316].

## РОЗДІЛ 3

### ЕЛЕКТРОКРИСТАЛІЗАЦІЯ ПЛЮМБУМ(IV) ОКСИДУ

Електроосадження плюмбум(IV) оксиду – це складний багатостадійний процес, закономірності перебігання якого залежать від складу електроліту осадження і гідродинамічних умов електролізу.  $\text{PbO}_2$ -матеріали, осаджені з метансульфонатних електролітів видаються цікавими завдяки їх високій електрохімічній стабільності і кращим механічним властивостям у порівнянні з оксидами, одержаними з перхлоратних, нітратних, ацетатних і лужних розчинів [47, 51-53].

Розв'язок поставленого завдання багато в чому пов'язаний з необхідністю вибору оптимального складу електроліту, а також умов проведення процесів. Як впливає з огляду літератури, основна увага приділялася електроосадженню плюмбум(IV) оксиду з перхлоратних, ацетатних і нітратних електролітів [53-57], у той час як системам на основі метансульфонової кислоти присвячено не так багато робіт. У зв'язку із цим значний інтерес становить вивчення закономірностей процесів кристалізації плюмбум(IV) оксиду з метансульфонатних електролітів.

Оскільки умови осадження впливають на фізико-хімічні властивості і електрокаталітичну активність діоксидносвинцевих каталізаторів, початковим етапом роботи було дослідження основних параметрів початкових стадій кристалізації  $\text{PbO}_2$  з метансульфонатних електролітів. Необхідно відзначити, що в даний момент така інформація в літературі відсутня.

#### **3.1. Закономірності електрокристалізації плюмбум(IV) оксиду з метансульфонатних електролітів**

Для дослідження початкових стадій процесу електроосадження  $\text{PbO}_2$  з метансульфонатних електролітів на платиновому дисковому електроді були

одержані хроноамперограми при різній поляризації. Типові I-t криві осадження  $\text{PbO}_2$  наведені на рис. 3.1.

Хроноамперограми можуть бути умовно розділені на кілька характерних ділянок: стрибок струму в початковий період поляризації електрода, що відповідає зарядженню подвійного електричного шару; індукційний період, відповідний до часу, необхідного для початку фазоутворення; максимум струму, обумовлений зменшенням концентрації електроактивних часточок у приелектродному просторі і наступне досягнення квазістаціонарного значення струму.

Характер хроноамперограм визначається потенціалом електрода. При низьких поляризаціях ( $E=1,55$  В) спостерігається максимальний індукційний період з подальшим розтягнутим максимумом струму. Збільшення анодної поляризації приводить до істотного зменшення індукційного періоду і зростання максимуму струму. Подібний характер хроноамперограм свідчить про наявність ускладнень в початкових стадіях фазоутворення та вказує на те, що процес кристалізації контролюється кінетичною стадією.

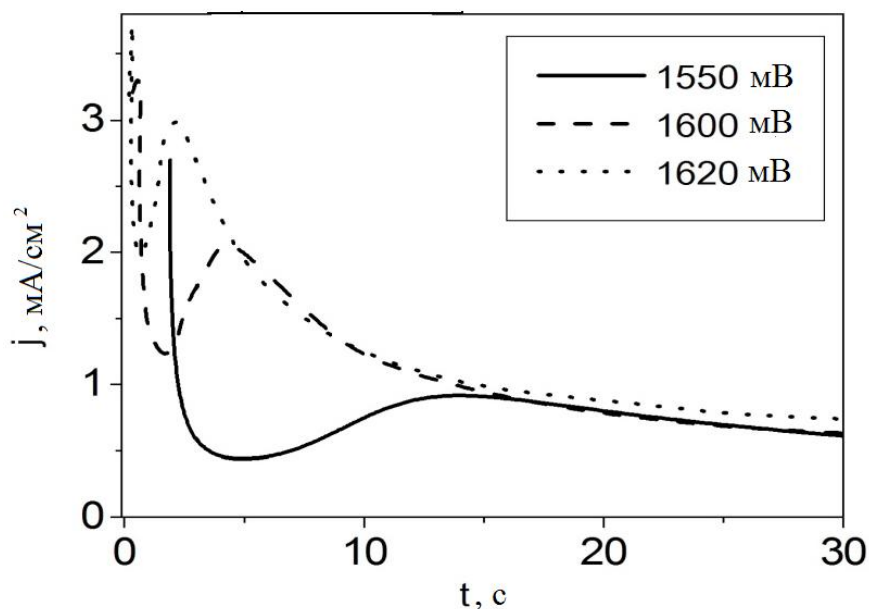


Рис. 3.1. Хроноамперограми процесу електроосадження  $\text{PbO}_2$  на Pt дисковому електроді з електроліту  $0,01$  М  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 1$  М  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  при різних потенціалах осадження

При електроосажденні покриттів кінетичні закономірності процесу кристалізації і характер утворюваної кристалічної структури оксиду залежать від швидкості нуклеації, тобто швидкості утворення кристалічних зародків, лінійної швидкості кристалізації та їх співвідношення. Ці параметри можна визначити із транзієнтів струму процесу електроосадження плюмбум(IV) оксиду.

При аналізі початкових стадій кристалізації, згідно з модельними уявленнями Гонсалеса-Гарсії [22-25], з порівняння відношення  $I_{\text{max}}$  до  $I_{\text{плато}}$  можна припустити характер нуклеації (миттєва або прогресивна).

“Миттєвий” і “прогресивний” механізм утворення ядра лімітуються стадіями, які відповідають швидкому утворенню ядра на невеликій кількості активних місць і повільному утворенню ядер на великій кількості активних місць, відповідно. Обидві крайності недосяжні в дійсності. Однак існуюча теорія дозволяє описати найбільш вірогідний механізм нуклеації. Було припущено що спостережуване затримання в рівні нуклеації ядра відповідає зміні потенціалу електрода в нестационарному режимі під час ранніх стадій нуклеації ядра, але при цьому утворення ядра відбувається миттєво [33, 38]. Однак термін “миттєве зростання” фактично відноситься до процесів, які приводять до нуклеації ядра нової фази, яка відбувається в межах часу набагато швидше ніж виснаження або заборона місць нуклеації на поверхні, через наступне зростання нової фази.

Відношення максимального струму до квазістационарного значення вказує на переважаючу геометричну форму ядер, які утворюються. Різниця в струмах піка і плато хроноамперограми також дозволяє робити висновок про відношення між константами швидкостей нуклеації в напрямках перпендикулярному і вертикальному до поверхні електрода. При формуванні оксидних осадів розглядають три основні геометричні форми ядер такі як, полусфероїд, конус і циліндр. Форма ядер у вигляді полусфероїда є менш енерговитратною і вважається найпзростаннішою. Як правило чим менше ускладнень при кристалізації тим більша ймовірність утворення ядер у вигляді

полусфероїдів. Найбільш складними в організації є ядра у вигляді циліндрів. При аналізі кристалізації плюмбум(IV) оксиду з нітратних електролітів на поверхні скловуглецю віддають перевагу конусоподібній формі кристалів утворюваних покриттів [39-45].

При дослідженні початкових стадій процесу електроосадження  $\text{PbO}_2$  з метансульфонатних електролітів на платиновому дисковому електроді (рис. 3.1) встановлено, що в усіх випадках нуклеація перебігає за прогресивним механізмом. Переважаюча форма кристалів при 2Д нуклеації з метансульфонатних електролітів є циліндр. Дані про форму кристалів, одержані при аналізі хроноамперограм, підтверджуються результатами скануючої електронної мікроскопії (рис. 3.2):

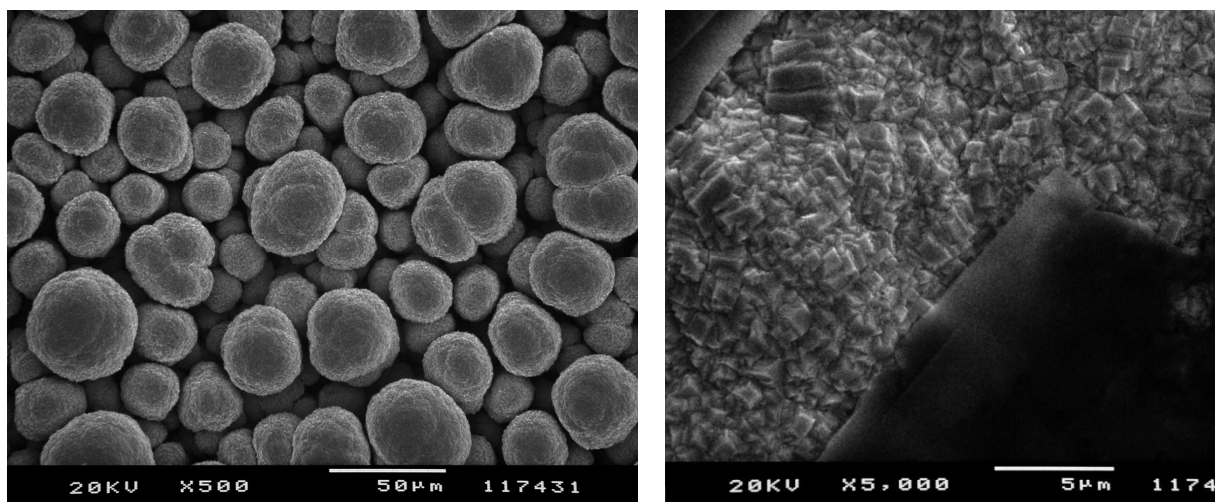


Рис. 3.2. СЕМ плюмбум(IV) оксиду, осадженого з електроліту 0,01 М  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 1$  М  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$

Для опису початкових стадій формування нової фази плюмбум(IV) оксиду була обрана кінетична модель Абьєна [18-22], оскільки вона дає більш повний опис і уявлення про механізм зростання нової фази плюмбум(IV) оксиду та дозволяє визначити кінетичні параметри нуклеації як для  $\alpha$ - так і  $\beta$ -фази з аналізу хроноамперограм. Ця модель задовільно описує процес кристалізації саме при кінетичному контролі початкових стадій формування

нової фази  $\text{PbO}_2$ , що і спостерігається при нуклеації плюмбум(IV) оксиду з метансульфонатних електролітів при потенціалах до 1,7 В.

Необхідно відзначити, що зростаюча частина транзйєнта струму нечутлива до геометрії зростання кристалу, і це дозволяє визначити кінетичні параметри 2Д нуклеації ядер. При подальшому формуванні кристалічного осаду, коли розглядається 3Д нуклеація, при визначенні кінетичних параметрів утворення нової фази необхідно враховувати геометричну форму ядер. У даному розділі розглянули параметри початкових стадій кристалізації, а саме формування 2Д зародків.

В процесі електроосадження плюмбум(IV) оксиду можливе формування одночасно двох фаз ( $\alpha$ - і  $\beta$ -фази). При цьому електроосадження покриття починається з формування  $\alpha$ -фази і тільки потім починається утворення  $\beta$ -фази або осадження двох фаз одночасно. Необхідно відзначити, що якщо час осадження покриття менше ніж індукційний період формування  $\alpha$ -фази ( $t < t_\alpha$ ), то нуклеація не відбувається. А в межах часу  $t_\alpha \leq t \leq t_\beta$  відбувається формування тільки  $\alpha$ -фази. Формування  $\beta$ -фази стає можливим у той час, коли на залежності  $(j-j_1)^{1/3} / (j-j_1)^{1/2}$  або від  $t$  відбувається зміна кута нахилу.

Розглядають два окремі механізми зростання:

а) стадія миттєвого зростання:

$$(j-j_1)^{1/3} = (zFK_\alpha)^{1/3} (t-t_\alpha), \quad (3.1)$$

б) стадія прогресуючого зростання

$$(j-j_1)^{1/2} = (zFK_\alpha)^{1/2} (t-t_\alpha), \quad (3.2)$$

де  $K_\alpha$  (моль·м<sup>-2</sup>·с<sup>-4</sup>) – умовна стала швидкості, що визначає кінетичні закономірності зростання кристалів фази у напрямку перпендикулярному до поверхні електрода для  $\alpha$ -фази і розподіл  $\alpha$ -фази вертикально по поверхні;  $t_\alpha$ (с) – час, що відповідає початку формування  $\alpha$ -фази.

Закономірності утворення  $\beta$ -фази можна визначити із залежності  $j$  від  $t$  відповідної до моделі зростання:

а) стадія миттєвого зростання:

$$(j-j_1)^{1/3} = [(zFK_\alpha)^3(t-t_\alpha)^3 + zFK_\beta((t-t_\beta)^3)]^{1/3}, \quad (3.3)$$

б) стадія прогресуючого зростання:

$$(j-j_1)^{1/2} = [(zFK_\alpha)^2(t-t_\alpha)^2 + zFK_\beta((t-t_\beta)^2)]^{1/2}, \quad (3.4)$$

де  $K_\beta$  (моль·м<sup>-2</sup>·с<sup>-4</sup>) – умовна стала швидкості, що визначає кінетичні закономірності зростання кристалів фази у напрямку перпендикулярному до поверхні електрода для  $\beta$ -фази і розподіл  $\beta$ -фази вертикально по поверхні;  $t_\beta$ (с) – час, відповідає початку формування  $\beta$ -фази.

Для аналізу одержаних залежностей кристалізації плюмбум(IV) оксиду (рис. 3.1) були обчислені густини струму для миттєвого і прогресивного механізму утворення ядер. Рис. 3.3 надає залежності  $(j-j_1)^{1/3}$  і  $(j-j_1)^{1/2}$  від часу для нуклеації ядер плюмбум(IV) оксиду при потенціалі 1,62 В.

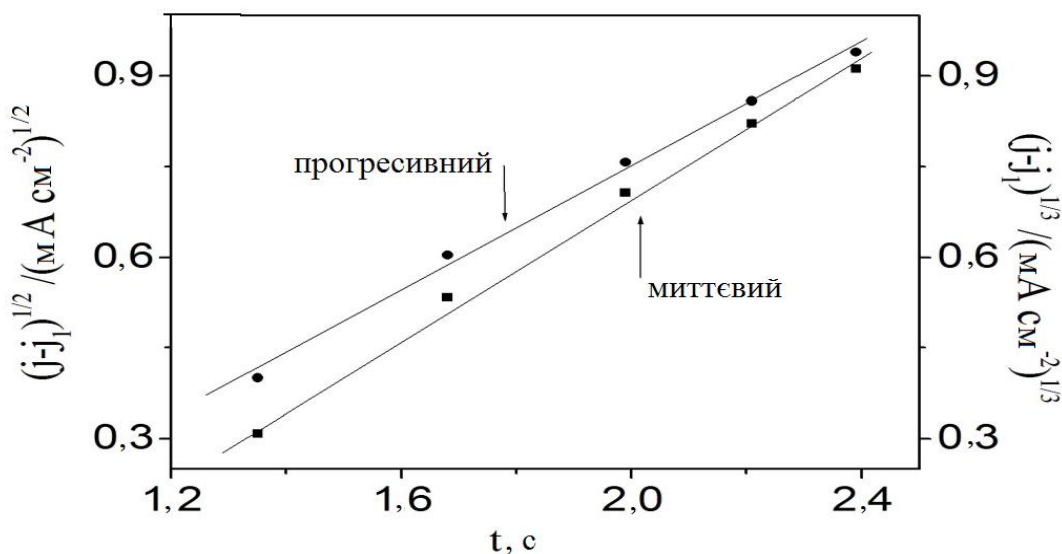


Рис. 3.3. Залежність  $(j-j_1)^{1/3}$  і  $(j-j_1)^{1/2}$  від часу для транз'єнта струму електрокристалізації  $\text{PbO}_2$  з електроліту  $0,01\text{M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 1\text{M CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  одержані при потенціалі 1,62 В

Відхилення від лінійності менше для механізму прогресивного зростання, тому можна сказати, що утворення нової фази відбувається переважно за цим механізмом. Таким чином, надалі розглядаємо саме стадію прогресуючого зростання (рис. 3.4). При всіх потенціалах осадження (рис. 3.1) кристалізація плюмбум(IV) оксиду з метансульфонатних електролітів відбувається за прогресивним механізмом.

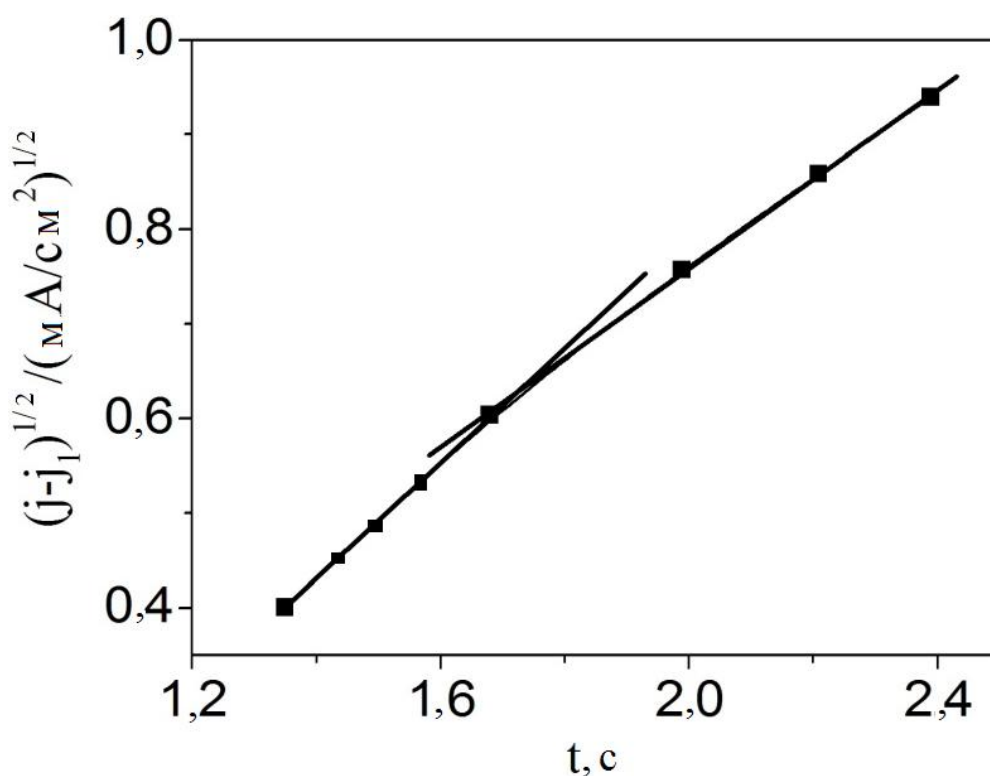


Рис. 3.4. Залежність  $(j-j_1)^{1/2}$  від часу для прогресуючого зростання плюмбум(IV) оксиду з електроліту 0,01 М  $Pb(CH_3SO_3)_2$  + 1 М  $CH_3SO_3H$  при 1,62 В, температура 25 °С.

На рисунку 3.4 спостерігаються дві лінійні ділянки, що говорить про одночасне утворення  $\alpha$  і  $\beta$  – фаз  $PbO_2$ . Згідно з модельними уявленнями Абьєна були розраховані основні параметри кристалізації плюмбум(IV) оксиду з метансульфонатного електроліту (табл.3.1):

Таблиця 3.1

Параметри початкових стадій кристалізації плюмбум(IV) оксиду  
(електроліт осадження - 0,01M  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$  + 1M  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ )

| № | Потенціал<br>осадження, В | $t_\alpha$ , с | $K_\alpha$ ,<br>моль·м <sup>-2</sup> с <sup>-4</sup> | $t_\beta$ , с | $K_\beta$ ,<br>моль·м <sup>-2</sup> с <sup>-4</sup> |
|---|---------------------------|----------------|------------------------------------------------------|---------------|-----------------------------------------------------|
| 1 | 1,55                      | 3,68           | $3,35 \cdot 10^{-7}$                                 | 10,2          | $3,81 \cdot 10^{-8}$                                |
| 2 | 1,60                      | 2,11           | $3,76 \cdot 10^{-6}$                                 | 2,36          | $1,31 \cdot 10^{-5}$                                |
| 3 | 1,62                      | 0,55           | $1,87 \cdot 10^{-5}$                                 | 1,41          | $3,74 \cdot 10^{-4}$                                |

Залежно від складу електроліту можлива як перевага зростання однієї фази над іншою, так і повне перекривання і поглинання центрів зростання однієї фази. При цьому формування однієї з фаз помітно відстає від іншої. Тип відстаючої фази залежить від умов осадження. При низьких поляризаціях спостерігається незначна перевага зростання  $\alpha$ -фази  $\text{PbO}_2$ . При високих поляризаціях  $\alpha$ -фаза стає відстаючою в зростанні і на поверхні електрода відбувається перекривання та поглинання центрів зростання  $\alpha$ -фази, що утворилися, кристалами  $\beta$ -фази.

При аналізі даних, одержаних у нітратному і метансульфонатних електролітах (рис. 3.5) встановлено, що, незважаючи на однакову концентрацію іонів плюмбуму в розчині, спостерігаються істотні відмінності в струмах осадження. Спостережуваний незвичайний ефект, імовірно, може бути пояснений зміною природи часточок, що розряджаються.

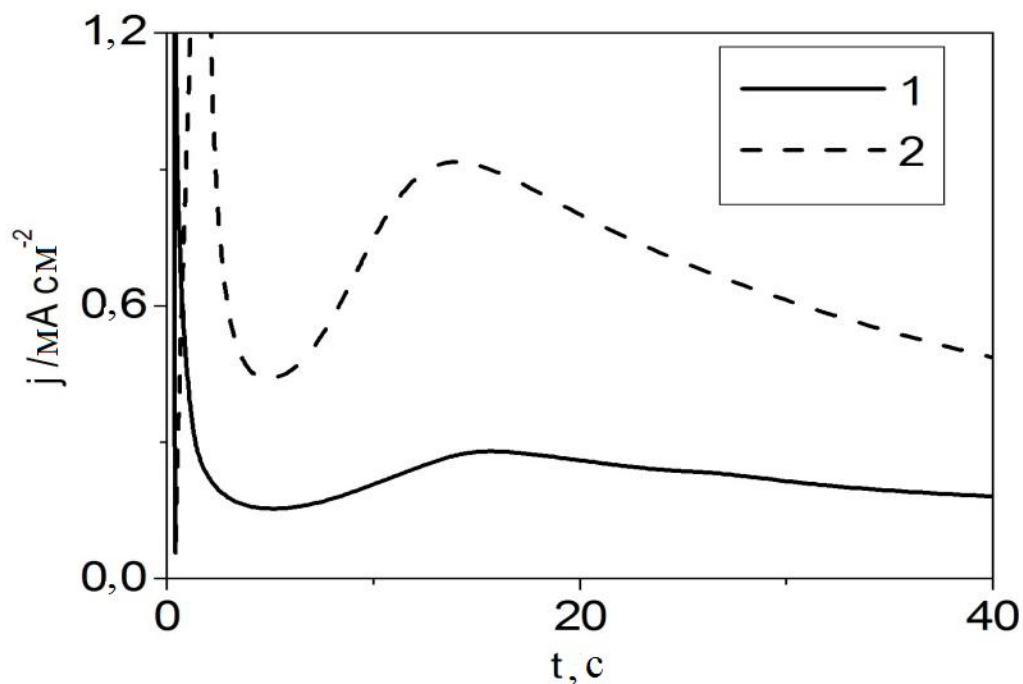


Рис. 3.5. Хроноамперограми процесу електроосадження  $\text{PbO}_2$  на Pt дисковому електроді з наступних електролітів: 1 –  $0,01 \text{ M Pb(NO}_3)_2 + 1 \text{ M HNO}_3$ ; 2 –  $0,01 \text{ M Pb(CH}_3\text{SO}_3)_2 + 1 \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H}$

При зростанні потенціалу осадження поверхня електрода буде здобувати усе більш позитивний заряд, що повинно сприяти закріпленню на поверхні часточок протилежного знака. Зміна заряду часточок, що розряджаються, у випадку метансульфонатних електролітів в порівнянні з нітратними розчинами повинно полегшити кристалізацію плюмбум(IV) оксиду на позитивно зарядженій поверхні електрода.

В усіх випадках характер нуклеації прогресивний. Однак переважаюча форма кристалів при 2Д нуклеації у випадку метансульфонатного електроліту – циліндр, а для нітратного електроліту формування кристалів відбувається у вигляді конусів, що узгодується з літературними даними [18]. При цьому для нітратного електроліту константи нуклеації  $\alpha$  і  $\beta$ -фаз  $\text{PbO}_2$  відрізняються незначно, а у випадку метансульфонатного електроліту спостерігається перевага у формуванні  $\alpha$ -фази  $\text{PbO}_2$  (табл. 3.2):

Таблиця 3.2

Параметри початкових стадій кристалізації плумбум(IV) оксиду

| № | Електроліт осадження                                                                          | $t_a$ , с | $K_a$ ,<br>моль·м <sup>-2</sup> ·с <sup>-4</sup> | $t_b$ , с | $K_b$ ,<br>моль·м <sup>-2</sup> ·с <sup>-4</sup> |
|---|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|--------------------------------------------------|-----------|--------------------------------------------------|
| 1 | 0,01M Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +1M HNO <sub>3</sub>                                  | 4,75      | $5,48 \cdot 10^{-8}$                             | 12,34     | $7,1 \cdot 10^{-8}$                              |
| 2 | 0,01M Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +1M CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H | 4,56      | $2,76 \cdot 10^{-7}$                             | 7,29      | $4,8 \cdot 10^{-8}$                              |

Лінійне співвідношення між натуральним логарифмом часу індукції при кристалізації плумбум(IV) оксиду від потенціалу з негативним нахилом спостерігається як для нітратного так і для метансульфонатного електролітів осадження (рис. 3.6).

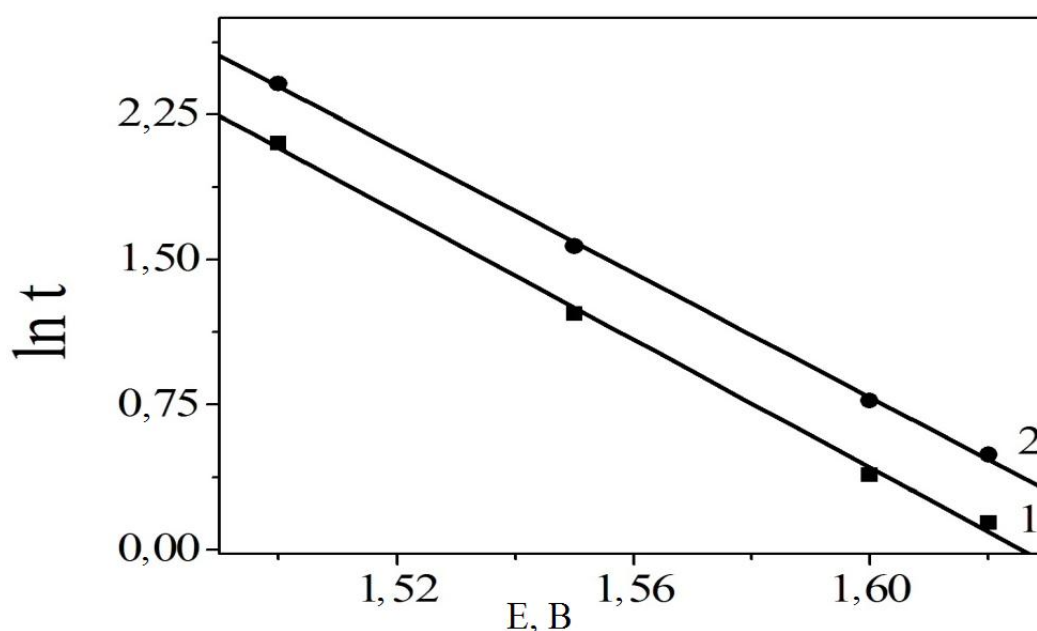


Рис. 3.6. Залежність натурального логарифму індукційного періоду кристалізації плумбум(IV) оксиду від потенціалу осадження для метансульфонатного (1) і нітратного (2) електролітів

Такий ефект залежності показує, що електрокристалізація PbO<sub>2</sub> починається з утворення моношару по всій поверхні електрода, і лише потім відбувається формування і зростання 3Д ядер. Зростання плумбум(IV) оксиду відбувається за рахунок кристалізації шару на наступний шар, таким чином,

кожний наступний шар буде сформований на відновленій поверхні.

Відмінності в закономірностях формування двовірних зародків плюмбум(IV) оксиду з метансульфонатного електроліту в порівнянні з нітратними (рис. 3.5), імовірно, можуть бути пояснені утворенням комплексних сполук плюмбуму з метансульфоною кислотою. Утворення плюмбум(IV) оксиду перебігає на постійно відновлюваній поверхні. З об'єму розчину на поверхні зростаючого оксиду можуть адсорбуватися частки типу  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)^+$  або  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3^-$ .

Згідно з одержаними даними збільшення вмісту  $(\text{CH}_3\text{SO}_3^-)$ -іонів в електроліті осадження приводить до значного зменшення індукційного періоду (рис. 3.7), що вказує на полегшення початкових стадій фазоутворення плюмбум(IV) оксиду, а також викликає помітне зростання струму осадження.

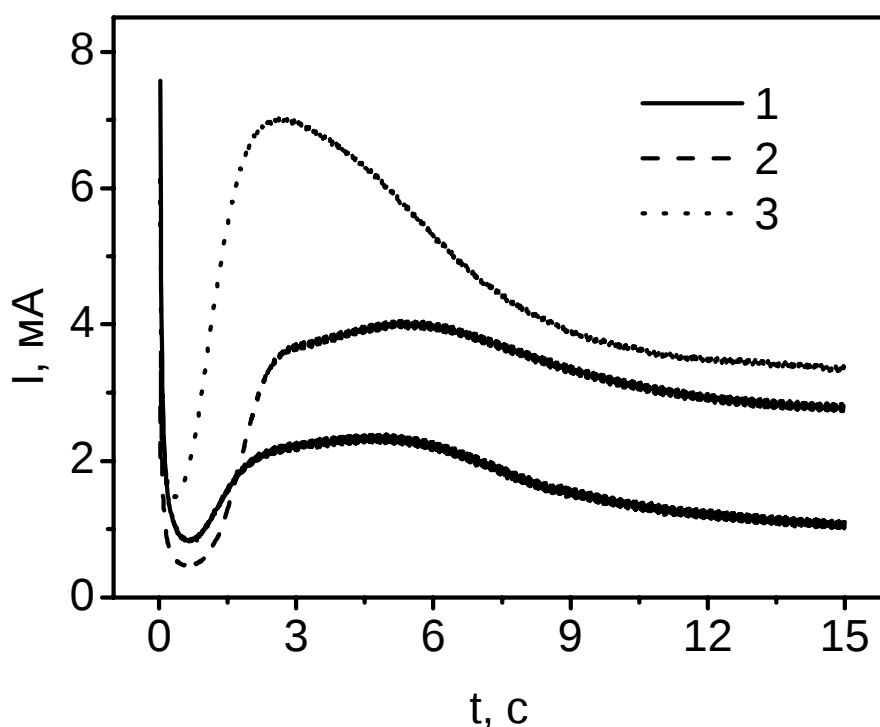


Рис. 3.7 Хроноамперограми на Pt-електроді при  $E = 1,50 \text{ В}$ , одержані з електролітів: 1 –  $0,1 \text{ М Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0,1 \text{ М HNO}_3$ ; 2 –  $0,1 \text{ М Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0,1 \text{ М CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ; 3 –  $0,1 \text{ М Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,1 \text{ М CH}_3\text{SO}_3\text{H}$

У випадку концентрації кислоти в електроліті осадження, що дорівнює 0,1 моль/л при поляризації електрода 1,5 В механізм нуклеації прогресивний як для нітратного електроліту, так і у випадку присутності в електроліті метансульфонат-іонів. Переважаюча форма кристалів при 2Д нуклеації – циліндр, а для нітратного електроліту формування кристалів відбувається у вигляді конусів. Для детального з'ясування впливу метансульфонат-іонів на закономірності кристалізації були визначені основні кінетичні параметри кристалізації плюмбум(IV) оксиду (табл. 3.3):

Таблиця 3.3

Параметри початкових стадій кристалізації плюмбум(IV) оксиду

| № | Електроліт осадження                                                                               | $t_a$ , с | $K_a$ ,<br>моль·м <sup>-2</sup> ·с <sup>-4</sup> | $t_b$ , с | $K_b$ ,<br>моль·м <sup>-2</sup> ·с <sup>-4</sup> |
|---|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|--------------------------------------------------|-----------|--------------------------------------------------|
| 1 | 0,1 М Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +0,1 М HNO <sub>3</sub>                                    | 1,11      | 4,23*10 <sup>-6</sup>                            | 2,56      | 1,45*10 <sup>-5</sup>                            |
| 2 | 0,1М Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +0,1М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H                     | 1,54      | 1,08*10 <sup>-5</sup>                            | 2,49      | 3,3*10 <sup>-5</sup>                             |
| 3 | 0,1М Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +<br>0,1М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H | 1,21      | 3,38*10 <sup>-5</sup>                            | 2,78      | 1,04*10 <sup>-6</sup>                            |

З одержаних даних випливає, що збільшення вмісту метансульфонат-іонів в електроліті осадження змінює співвідношення між константами кристалізації  $\alpha$ - і  $\beta$ -фази. Так у випадку нітратного електроліту переважає зростання  $\beta$ -фази. При заміні нітратної кислоти на метансульфонову, тобто співвідношення між іонами (Pb<sup>2+</sup>) і (CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) стає рівним 2, також переважає зростання  $\beta$ -фази, однак відношення між константами  $K_b$  і  $K_a$  зменшується.

При зміні співвідношення між іонами (Pb<sup>2+</sup>) і (CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) в електроліті осадження до 10 і 12 (рис. 3.8) також спостерігається зменшення індукційного періоду.

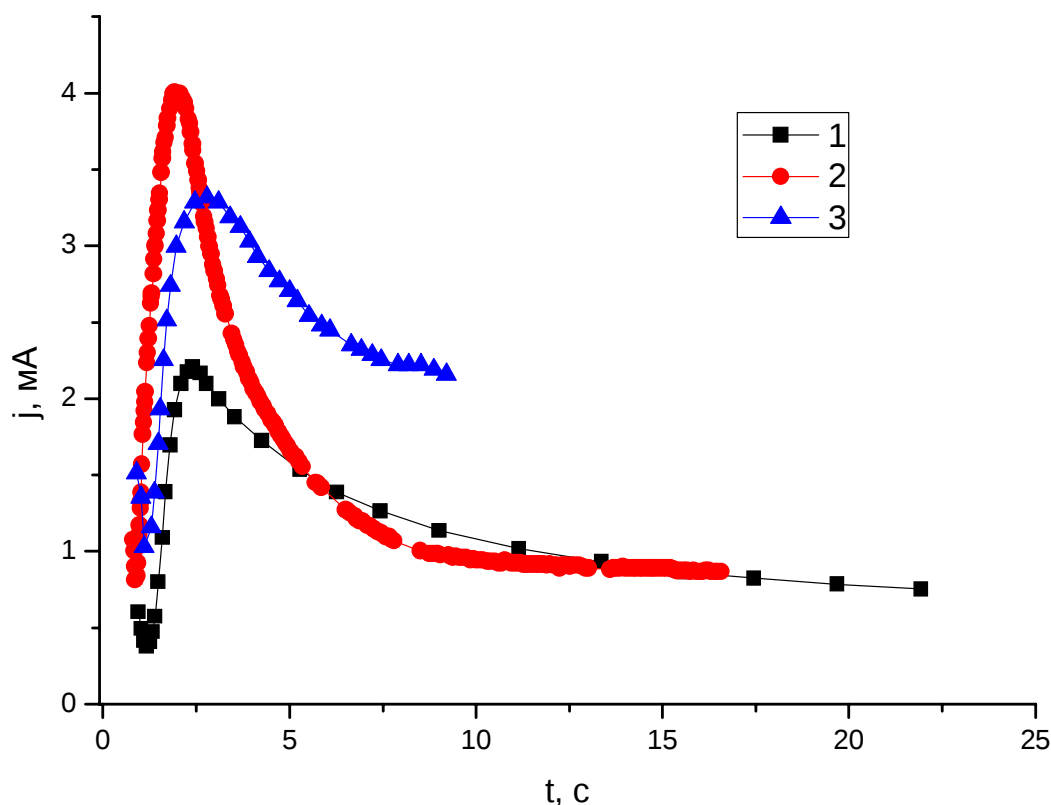


Рис. 3.8 Хроноамперограми на Pt-електроді при  $E = 1,62$  В, одержані з електролітів: 1 –  $0,1$  М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 1$  М  $\text{HNO}_3$ ; 2 –  $0,1$  М  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 1$  М  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ; 3 –  $0,1$  М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 1$  М  $\text{HNO}_3 + 1,2$  М  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$

При цьому необхідно відзначити, що  $I_{\text{max}}$  для електроліту, що містить тільки метансульфонат-іони, значно більше ніж для електролітів на основі нітратної кислоти. Необхідно відзначити, що на величину  $I_{\text{max}}$  не впливає співвідношення між іонами ( $\text{Pb}^{2+}$ ) і ( $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ ) в електроліті осадження. При введенні в нітратний електроліт  $1,2$  моль/л  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$  величина  $I_{\text{max}}$  зростає, але не відповідає метансульфонатному електроліту. Разом з тим встановлено, що кристалізація плюмбум(IV) оксиду у всіх випадках перебігає згідно з прогресивним механізмом. Переважаюча геометрична форма кристалів, що утворюються, при 2Д нуклеації є циліндром. Необхідно відзначити, що для нітратних електролітів при концентрації азотної кислоти  $0,1$  моль/л

переважаюча форма кристалів це конус, а при концентрації азотної кислоти 1 моль/л геометрична форма змінюється на циліндр. Також при зміні природи кислоти в електроліті осадження змінюються кінетичні параметри початкових стадій кристалізації (табл. 3.4):

Таблиця 3.4

Параметри початкових стадій кристалізації плюмбум(IV) оксиду

| № | Електроліт осадження                                                                                        | $t_a$ , с | $K_a$ ,<br>моль·м <sup>-2</sup> с <sup>-4</sup> | $t_b$ , с | $K_b$ ,<br>моль·м <sup>-2</sup> с <sup>-4</sup> |
|---|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-------------------------------------------------|-----------|-------------------------------------------------|
| 1 | 0,1 М Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +1 М HNO <sub>3</sub>                                               | 0,84      | 4,34*10 <sup>-5</sup>                           | 1,95      | 3,85*10 <sup>-4</sup>                           |
| 2 | 0,1 М Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +<br>1 М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H          | 0,88      | 1,23*10 <sup>-5</sup>                           | 1,07      | 7,44*10 <sup>-7</sup>                           |
| 3 | 0,1 М Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +1 М HNO <sub>3</sub> +<br>1,2 М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Na | 1,14      | 4,51*10 <sup>-6</sup>                           | 1,96      | 2,27*10 <sup>-5</sup>                           |

З одержаних даних випливає, що при заміні нітратної кислоти на метансульфонову зменшується час початку зародкоутворення. Природа кислоти змінює співвідношення між константами кристалізації  $\alpha$ - і  $\beta$ -фази різною мірою. Так у присутності нітратної кислоти значно переважає зростання  $\beta$ -фази. А у випадку присутності метансульфонат-іонів спостерігається перевага в зростанні  $\alpha$ -фази. Слід також зазначити, що для електроліту, що містить тільки іони (Pb<sup>2+</sup>) і (CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), при співвідношенні останніх рівному 10 перевага у швидкості зростання  $\alpha$ -фази становить близько в 20 раз.

Даний ефект зміни кінетичних параметрів 2Д нуклеації плюмбум(IV) оксиду ймовірно вплине на 3Д кристалізацію осаду, і, як наслідок, на фазовий склад покриттів (табл. 3.5):

Таблиця 3.5.

Вплив вмісту метансульфонат-іонів на фазовий склад  
плумбум(IV) оксиду  
(умови осадження:  $j=5 \text{ мА/см}^2$ ,  $25^\circ\text{C}$ )

| № | Склад електроліту і умови осадження                                              | Вміст $\alpha$ – фази, % | Вміст $\beta$ – фази, % |
|---|----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-------------------------|
| 1 | $0,1 \text{ М Pb(NO}_3)_2 + 1 \text{ М HNO}_3$                                   | 15,5                     | 84,5                    |
| 2 | $0,1 \text{ М Pb(CH}_3\text{SO}_3)_2 + 1 \text{ М CH}_3\text{SO}_3\text{H}$      | 90,0                     | 10,0                    |
| 3 | $0,1 \text{ М Pb(NO}_3)_2 + 1 \text{ М HNO}_3 + 1,2 \text{ М NaCH}_3\text{SO}_3$ | 43,8                     | 56,2                    |

Так, для осаду одержаного з нітратного електроліту вміст  $\beta$ -фази набагато більше, ніж у випадку осаду, одержаного з електроліту на основі метансульфонової кислоти. У такий спосіб характер і кінетичні параметри 2Д нуклеації діоксидносвинцевих кристалів дозволяють припустити фазовий склад одержуваних покриттів.

На хроноамперограмах одержаних при потенціалі  $E=1,40 \text{ В}$  при обертанні дискового електрода спостерігається зменшення часу індукційного періоду і зменшення величини струму  $I_s$  (рис. 3.9, крива 1, 2). Зменшення струму  $I_s$  зі зростанням швидкості обертання носить несуттєвий характер і може бути пояснено з точки зору відводу від поверхні електрода, незакріпленого на поверхні проміжного продукту  $\text{Pb(III)}$ , здатного до подальших електрохімічних перетворень.

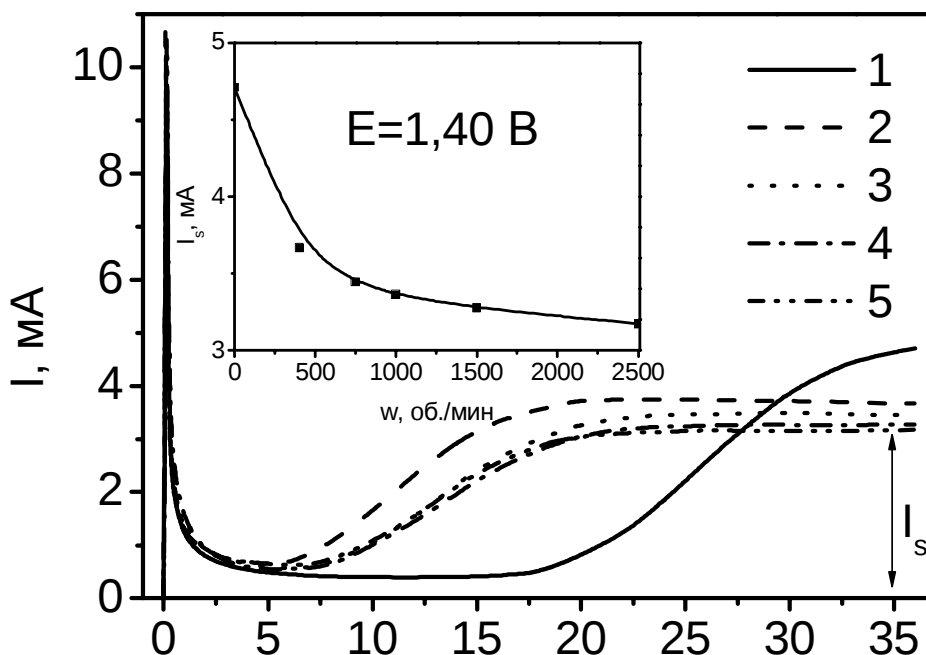


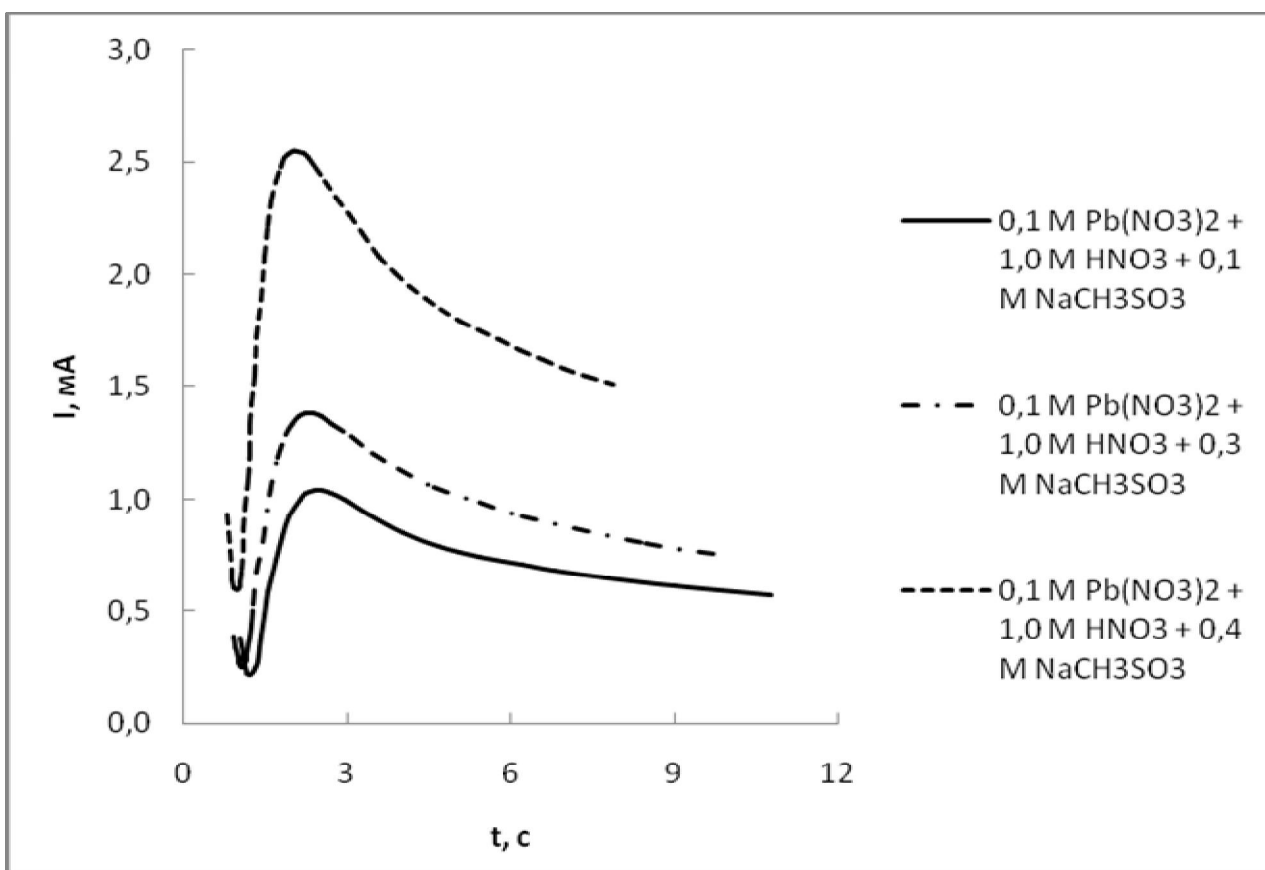
Рис. 3.9. Хроноамперограми (а) на Pt-ОДЕ в 0,1 М  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,1\text{ М } \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  ( $E=1,40\text{ В}$ ) при різних швидкостях обертання Pt-ОДЕ;  $w$ , об./хв: 1 – 0; 2 – 400; 3 – 750; 4 – 1500; 5 – 2500; залежність стаціонарного струму  $I_s$  (б) ( $E=1,4\text{ В}$ ) на Pt-ОДЕ від швидкості обертання електрода

При збільшенні швидкості обертання електрода час індукційного періоду спочатку значно зменшується (рис. 3.9 крива 1, 2), а після 1000 об./хв практично залишається постійним. Індукційний період визначається часом необхідним для початку фазоутворення, тобто для створення певної концентрації в поверхневому шарі ад-атомів  $\text{PbO}_2$  або часточок  $\text{Pb(IV)}$  типу  $\text{Pb(OH)}_2^{2+}$ , які розпадаються з утворенням плюмбум(IV) оксиду. Збільшення швидкості обертання електрода повинно сприяти зростанню швидкості накопичення  $\text{PbO}_2$  у поверхневому шарі і, таким чином, приводити до зменшення часу, необхідного для початку фазоутворення. Після того, як на поверхні платиного електрода утворюється плівка плюмбум(IV) оксиду відбувається зміна лімітуючої стадії на стадію перенесення другого електрона. Отже, зменшення часу індукційного періоду обумовлене зростанням, як швидкості утворення ОН-радикалів, так і стадії перенесення другого електрона.

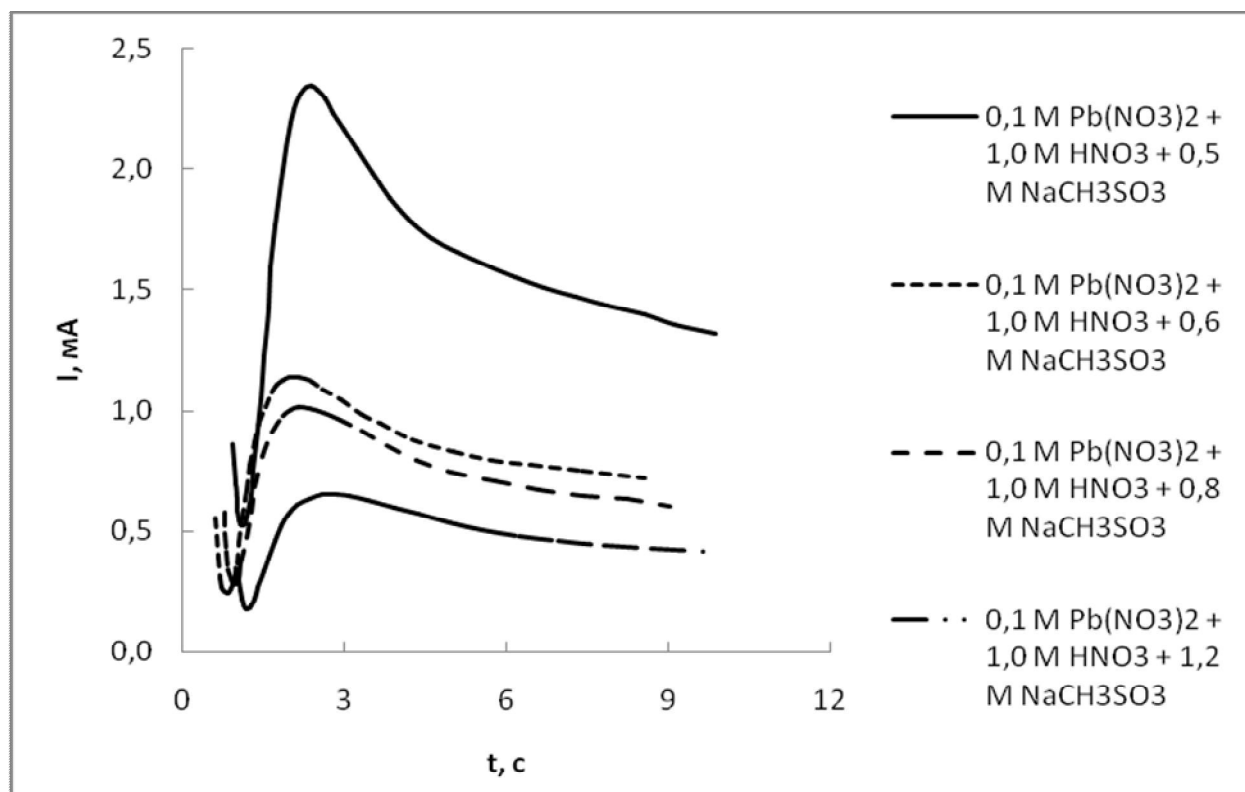
При цьому при аналізі транзйєнтів струму встановлено, що характер нуклеації при кристалізації миттєвий. Переважаюча форма кристалів при 2Д нуклеації – напівсфероїд.

Необхідно відзначити, що в порівнянні з перхлоратними і нітратними електролітами осадження в метансульфонатному ефект зменшення струму зі зростанням швидкості обертання електрода в області низьких потенціалів є менш вираженим. Імовірно, це викликане істотнішою взаємодією проміжного продукту  $Pb(III)$  з поверхнею електрода.

Для більш детального аналізу з'ясування впливу метансульфонат іонів на початкові стадії кристалізації були одержані залежності струму від часу при різному вмісті метансульфонат-іонів в електроліті осадження (рис. 3.10).



a)



б)

Рис. 3.10 Хроноамперограми, одержані з електролітів ( $T=25^\circ\text{C}$ ,  $E=1,62$  В): а) збільшення максимуму струму при низьких концентраціях  $\text{NaCH}_3\text{SO}_3$ ; б) зменшення максимуму струму при високих концентраціях  $\text{NaCH}_3\text{SO}_3$

Згідно з одержаними даними збільшення вмісту  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ -іонів в електроліті осадження приводить до екстремальної залежності максимуму струму. Зі збільшенням концентрації метансульфонат іонів зростає максимум струму, а при концентрації іонів вище 0,4 моль/л знижується, досягаючи мінімального значення при концентрації 1,2 моль/л  $\text{NaCH}_3\text{SO}_3$ .

Це вказує на полегшення початкових стадій фазоутворення плюмбум(IV) оксиду. При цьому ефект прискорення при формуванні двомірних зародків імовірно пов'язаний зі зміною співвідношення різних комплексних часточок в електроліті осадження.

Основні параметри кристалізації плюмбум(IV) оксиду залежно від концентрації метансульфонат-іонів наведені в (табл. 3.6):

Таблиця 3.6

Параметри початкових стадій кристалізації плумбум(IV) оксиду

| № | Електроліт осадження                                                                                        | $t_{\alpha}$ , с | $K_{\alpha}$ ,<br>моль·м <sup>-2</sup> ·с <sup>-4</sup> | $t_{\beta}$ , с | $K_{\beta}$ ,<br>моль·м <sup>-2</sup> ·с <sup>-4</sup> |
|---|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|---------------------------------------------------------|-----------------|--------------------------------------------------------|
| 1 | 0,1 М Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +1,0 М<br>HNO <sub>3</sub> +0,1 М NaCH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> | 0,55             | $1,91 \cdot 10^{-6}$                                    | 2,09            | $2,47 \cdot 10^{-6}$                                   |
| 2 | 0,1 М Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +1,0 М<br>HNO <sub>3</sub> +0,3 М NaCH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> | 0,87             | $5,73 \cdot 10^{-6}$                                    | 1,82            | $9,38 \cdot 10^{-6}$                                   |
| 3 | 0,1 М Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +1,0 М<br>HNO <sub>3</sub> +0,4 М NaCH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> | 0,47             | $10,2 \cdot 10^{-6}$                                    | 1,71            | $1,96 \cdot 10^{-5}$                                   |
| 4 | 0,1 М Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +1,0 М<br>HNO <sub>3</sub> +0,5 М NaCH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> | 0,51             | $9,34 \cdot 10^{-6}$                                    | 1,91            | $1,64 \cdot 10^{-5}$                                   |
| 5 | 0,1 М Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +1,0 М<br>HNO <sub>3</sub> +0,6 М NaCH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> | 0,58             | $5,57 \cdot 10^{-6}$                                    | 1,54            | $1,94 \cdot 10^{-5}$                                   |
| 6 | 0,1 М Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +1,0 М<br>HNO <sub>3</sub> +0,8 М NaCH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> | 0,81             | $5,15 \cdot 10^{-6}$                                    | 1,50            | $2,17 \cdot 10^{-5}$                                   |
| 7 | 0,1 М Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +1,0 М<br>HNO <sub>3</sub> +1,2 М NaCH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> | 1,14             | $4,51 \cdot 10^{-6}$                                    | 1,96            | $2,27 \cdot 10^{-5}$                                   |

У всіх випадках характер нуклеації прогресивний. Переважаючою формою кристалів при 2Д нуклеації є циліндр. Тільки при концентрації метансульфонат-іонів, що дорівнює 1,2 моль/л формування кристалів можливе у вигляді конусів.

Такий ефект впливу метансульфонат-іонів на кінетичні параметри початкових стадій кристалізації ймовірно пов'язано зі зміною природи електроактивних часточок, що розряджаються на поверхні електрода.

Так само необхідно зазначити, що у випадку використання змішаних електролітів, які вміщують натрій метансульфонат, існує додатковий вплив на закономірності початкових стадій кристалізації. В розчині з'являється

додатковий катіон ( $\text{Na}^+$ ), який впливає на сольватацію, тим самим змінюючи приелектродний шар.

Був також вивчений вплив кислотності середовища на закономірності кристалізації плумбум(IV) оксиду. На рис. 3.12 надані транзйенти струму при потенціалі 1,62 В:

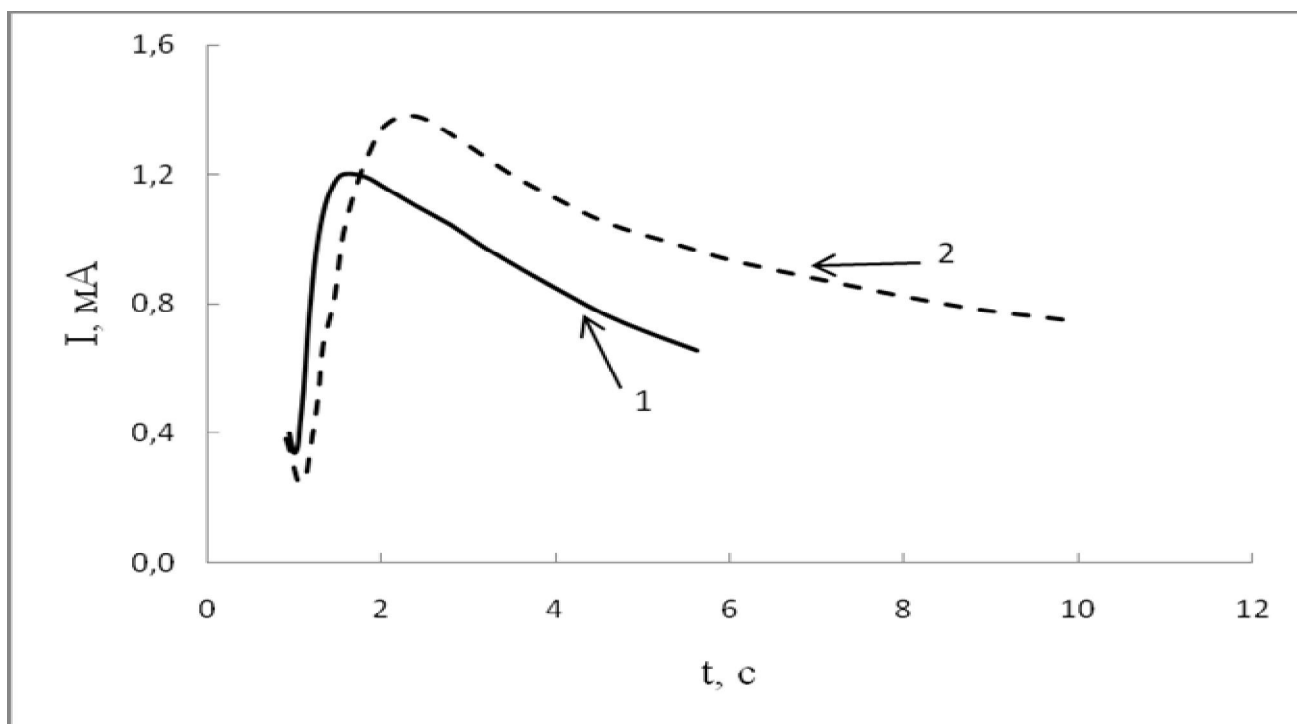


Рис. 3.12 Хроноамперограми на Pt-ОДЕ при  $E=1,62$  В ( $T=25^\circ\text{C}$ ), одержані при осадженні  $\text{PbO}_2$  з електролітів  $0,1$  М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0,1$  М  $\text{HNO}_3 + 0,3$  М  $\text{NaCH}_3\text{SO}_3$  (1);  $0,1$  М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 1,0$  М  $\text{HNO}_3 + 0,3$  М  $\text{NaCH}_3\text{SO}_3$  (2)

При збільшенні кислотності розчину спостерігається збільшення індукційного періоду осадження плумбум(IV) оксиду, а так само збільшення інтенсивності струму осадження.

Для всіх розглянутих випадків кристалізація перебігає за прогресивним механізмом. Переважаюча форма кристалів при 2Д нуклеації – циліндр. Основні параметри кристалізації плумбум(IV) оксида залежно від кислотності електроліта осадження дорівнюють (табл. 3.8):

Таблиця 3.8

Параметри початкових стадій кристалізації плюмбум(IV) оксида залежно від концентрації кислоти в електроліті осадження

| № | Концентрація<br>кислоти | $t_{\alpha}$ , с | $K_{\alpha}$ ,<br>моль·м <sup>-2</sup> ·с <sup>-4</sup> | $t_{\beta}$ , с | $K_{\beta}$ ,<br>моль·м <sup>-2</sup> ·с <sup>-4</sup> |
|---|-------------------------|------------------|---------------------------------------------------------|-----------------|--------------------------------------------------------|
| 1 | 0,1 М HNO <sub>3</sub>  | 0,43             | $5,41 \cdot 10^{-6}$                                    | 1,12            | $6,12 \cdot 10^{-6}$                                   |
| 2 | 1 М HNO <sub>3</sub>    | 0,87             | $5,73 \cdot 10^{-6}$                                    | 1,82            | $9,38 \cdot 10^{-6}$                                   |

Слід зазначити, що підложка, на якій відбувається осадження оксидів, і підготовка її поверхні перед нанесенням покриття мають істотне значення у процесах зародження кристалів. Порівняння параметрів початкових стадій кристалізації процесу електроокиснення Pb<sup>2+</sup> проводили на платиновому електроді і на поверхні плюмбум(IV) оксиду. Вибір матеріалу платини обумовлений низькими швидкостями окиснення і руйнування при високих анодних потенціалах. Залежно від матеріалу підложки закономірності початкових стадій формування осадів можуть суттєво відрізнятися. Досліджено вплив підложки на початкові стадії кристалізації PbO<sub>2</sub> з електролітів осадження при потенціалі 1,5 В. Хроноамперограми електроосадження на Pt-ОДЕ і на плюмбум(IV) оксиду, нанесеному на Pt-ОДЕ надано на рисунку 3.13:

При осадженні плюмбум(IV) оксиду на підложку з PbO<sub>2</sub> спостерігається збільшення інтенсивності струму осадження, а також дуже короткий індукційний період кристалізації. Приблизно, через 40 с спостерігається стаціонарний струм осадження, який збігається в обох випадках (при осадженні на Pt-ОДЕ і PbO<sub>2</sub>/Pt-ОДЕ).

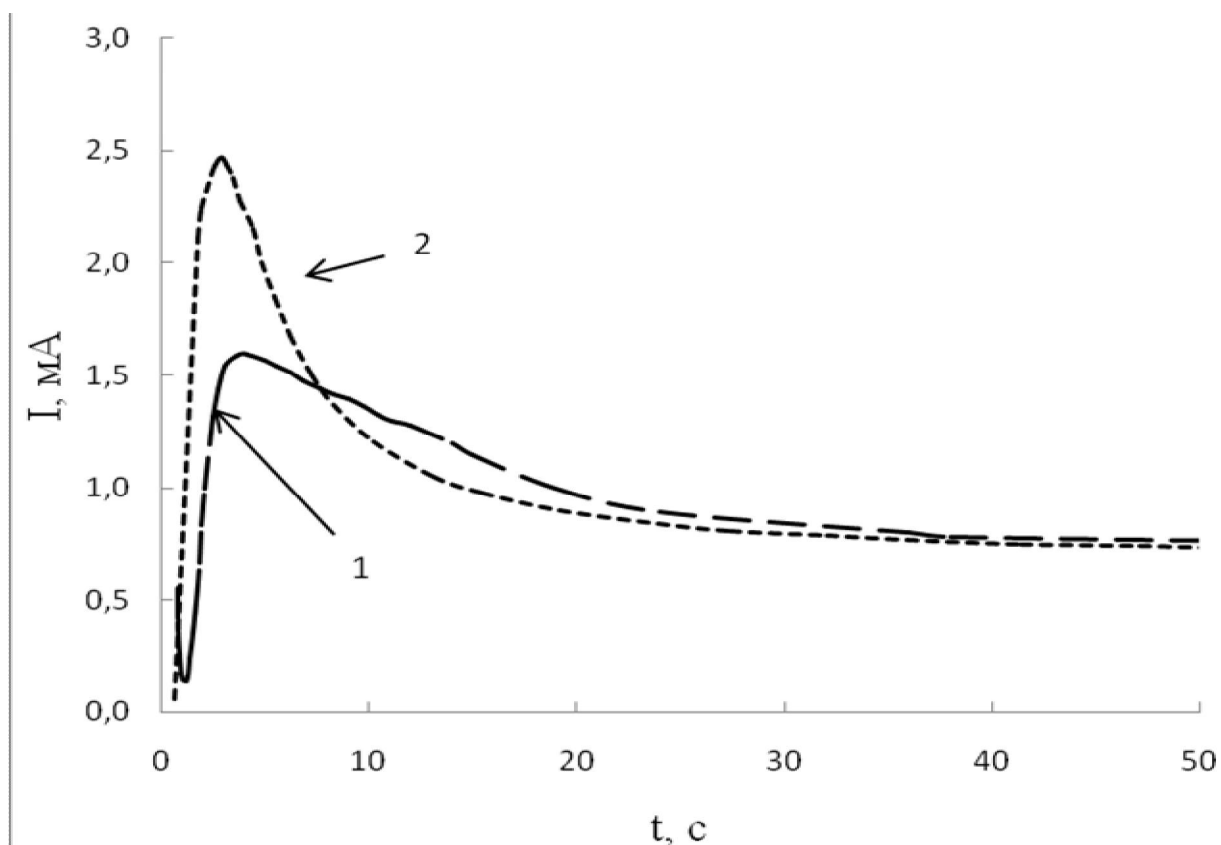


Рис. 3.13 Хроноамперограми на Pt-ОДЕ при  $E=1,5$  В ( $T=25^{\circ}\text{C}$ ), одержані при осадженні  $\text{PbO}_2$  з електролітів:

1 –  $0,1$  М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0,1$  М  $\text{HNO}_3 + 0,3$  М  $\text{NaCH}_3\text{SO}_3$  на Pt-ОДЕ

2 –  $0,1$  М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0,1$  М  $\text{HNO}_3 + 0,3$  М  $\text{NaCH}_3\text{SO}_3$  на  $\text{PbO}_2/\text{Pt}$ -ОДЕ

Для всіх розглянутих випадків кристалізація перебігає за прогресивним механізмом. Переважаюча форма кристалів при 2Д нуклеації на поверхні плюмбум(IV) оксиду – циліндр, а у випадку поверхні платини можливе утворення ядер у вигляді конусів. Основні параметри кристалізації плюмбум(IV) оксиду дорівнюють (табл. 3.9):

Таблиця 3.9

Параметри початкових стадій кристалізації плюмбум(IV) оксида

| № | Матеріал підложки             | $t_a$ , с | $K_a$ ,<br>$\text{моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-4}$ | $t_b$ , с | $K_b$ ,<br>$\text{моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-4}$ |
|---|-------------------------------|-----------|------------------------------------------------------------------|-----------|------------------------------------------------------------------|
| 1 | Pt-ОДЕ                        | 0,43      | $5,41 \cdot 10^{-6}$                                             | 1,12      | $6,1 \cdot 10^{-6}$                                              |
| 2 | $\text{PbO}_2/\text{Pt}$ -ОДЕ | 0,24      | $3,32 \cdot 10^{-5}$                                             | 1,28      | $7,28 \cdot 10^{-5}$                                             |

### 3.2. Вплив добавок поверхнево-активних речовин на початкові стадії кристалізації $\text{PbO}_2$

Відомо [317-319], що добавки ПАР, значно впливають на кінетику електроосадження плюмбум(IV) оксиду, не змінюючи при цьому механізму процесу. Також встановлено, що добавки ПАР в електроліті осадження включаються в зростаюче покриття, адсорбуючись на кристалах  $\text{PbO}_2$ , що у свою чергу призводить до змін у початкових стадіях кристалізації. Відомо [320-322], що добавки ПАР вибірково адсорбуються на певних гранях, як правило, паралельно граням, зменшуючи швидкість зростання цих граней, і тим самим змінюючи форму зростаючих кристалів.

Добавки ПАР в електроліті осадження плюмбум(IV) оксиду повинні задовольняти кільком основним вимогам. А саме: адсорбуватися на поверхні оксида, мати електрохімічну стійкість при високих анодних потенціалах, а також впливати на процес електроосадження оксида і властивості одержаного покриття. Найбільш привабливими з цієї точки зору видаються аніонні ПАР. Як було показано в літературному огляді [317-319] натрій додецилсульфат впливає на кінетичні закономірності процесу електроосадження плюмбум(IV) оксиду, спостерігається деяке інгібування утворення оксидного покриття. Однак добавка аніонної ПАР змінює фізико-хімічні властивості одержаних матеріалів. Тому видається цікавим вплив добавки натрій додецилсульфату на закономірності початкових стадій кристалізації  $\text{PbO}_2$ .

Для більш детального аналізу з'ясування впливу добавки ПАР на початкові стадії кристалізації були одержані залежності струму від часу при вмісті в електроліті осадження натрій додецилсульфату двох різних концентрацій  $0,00003 \text{ моль/дм}^3$  і  $0,00007 \text{ моль/дм}^3$  (рис. 3.11).

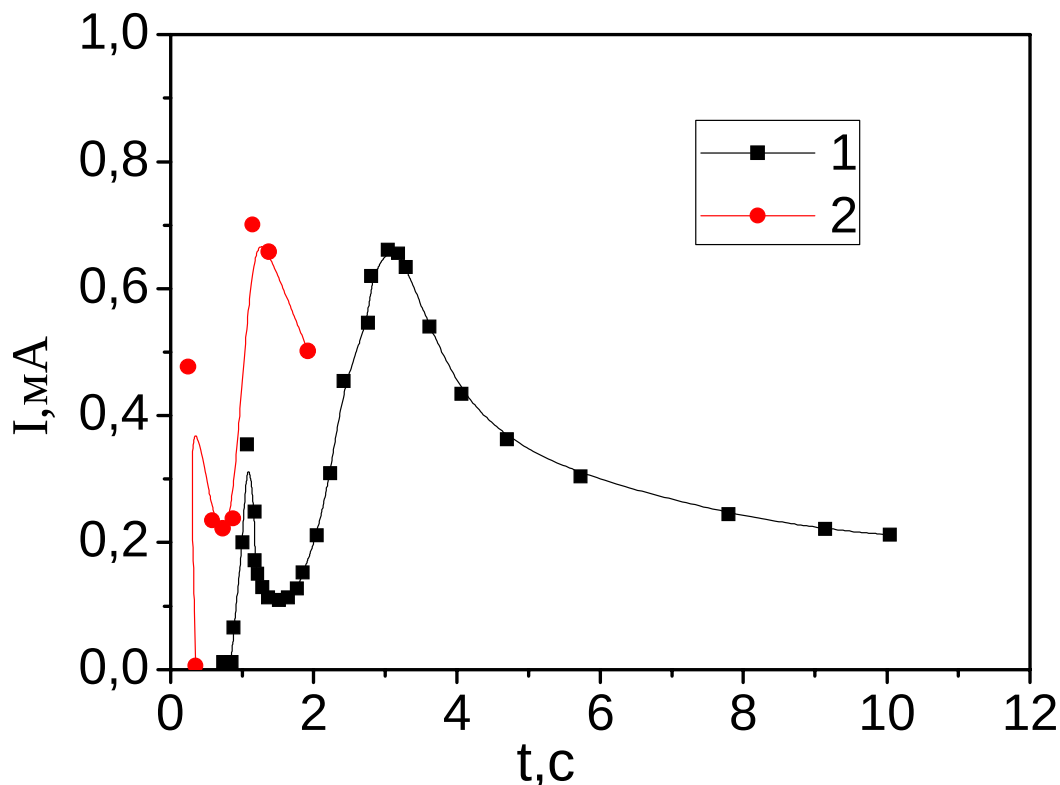


Рис. 3.11 Хроноамперограми на Pt-електроді при  $E = 1,62$  В, одержані з електролітів: 1 –  $0,1$  М  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,1$  М  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 3 \cdot 10^{-5}$  DsNa; 2 –  $0,1$  М  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,1$  М  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 7 \cdot 10^{-5}$  DsNa

Проаналізувавши, одержані хроноамперограми, було встановлено, що у випадку метансульфонатних електролітів кристалізація перебігає за прогресивним механізмом. Для нітратних електролітів відбувається зміна прогресивного механізму на миттєвий при більших концентраціях ПАР. При цьому переважаючою формою кристалів при 2Д нуклеації в присутності добавок у нітратних електролітах є напівсфероїд, а у випадку метансульфонатних електролітів переважаючою формою кристалів стає циліндр. Основні параметри кристалізації плюмбум(IV) оксиду залежно від присутності ПАР в електролітах осадження дорівнюють (табл. 3.7):

Параметри початкових стадій кристалізації плюмбум(IV) оксиду  
в присутності в електроліті осадження добавок ПАР

| № | Електроліт осадження                                                                                                           | $t_a, \text{с}$ | $K_a, \text{моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-4}$ | $t_\beta, \text{с}$ | $K_\beta, \text{моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-4}$ |
|---|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|------------------------------------------------------------|---------------------|----------------------------------------------------------------|
| 1 | 0,1 М $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 1,0 М $\text{HNO}_3$ + $3 \cdot 10^{-5}$ М $\text{DsNa}$                                    | 3,03            | $3,26 \cdot 10^{-6}$                                       | 7,87                | $1,1 \cdot 10^{-5}$                                            |
| 2 | 0,1 М $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 1,0 М $\text{HNO}_3$ + $7 \cdot 10^{-5}$ М $\text{DsNa}$                                    | 2,35            | $1,08 \cdot 10^{-5}$                                       | 6,31                | $3,3 \cdot 10^{-5}$                                            |
| 3 | 0,1 М $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ +<br>1 М $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ +<br>+ $3 \cdot 10^{-5}$ М $\text{DsNa}$ | 1,51            | $6,38 \cdot 10^{-6}$                                       | 2,81                | $1,04 \cdot 10^{-5}$                                           |
| 4 | 0,1 М $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ +<br>1 М $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ +<br>+ $7 \cdot 10^{-5}$ М $\text{DsNa}$ | 0,84            | $1,38 \cdot 10^{-6}$                                       | 1,08                | $8,22 \cdot 10^{-6}$                                           |

### 3.3. Вплив добавок іонів на початкові стадії кристалізації $\text{PbO}_2$

Як впливає з аналізу літератури [54-60], властивості електроосадженого плюмбум(IV) оксиду залежать від складу електроліту і умов осадження оксиду. Добавки іонів або часточок дисперсної фази в електроліті осадження впливають на закономірності електроосадження плюмбум(IV) оксиду [56-58, 65]. Також відомо [18, 319], що добавки в електроліті осадження можуть спотворювати форму кристалів, змінюючи поверхневу енергію граней зростаючого кристалу або включаючись у осад, порушуючи тим самим хід кристалізації.

Надалі для дослідження впливу модифікуючих іонів на закономірності осадження плюмбум(IV) оксиду з метансульфонатних електролітів були досліджені початкові стадії електрокристалізації і зростання  $\text{PbO}_2$  при наявності

катіонів Бісмуту, Церію і Стануму в електроліті осадження.

На хроноамперограмах (рис. 3.14, 15) видно, що при наявності добавок катіонів в електроліті спостерігається збільшення затримання струму, що відповідає індукційному періоду. Це вказує на ускладнення в початкових стадіях фазоутворення плумбум(IV) оксиду.

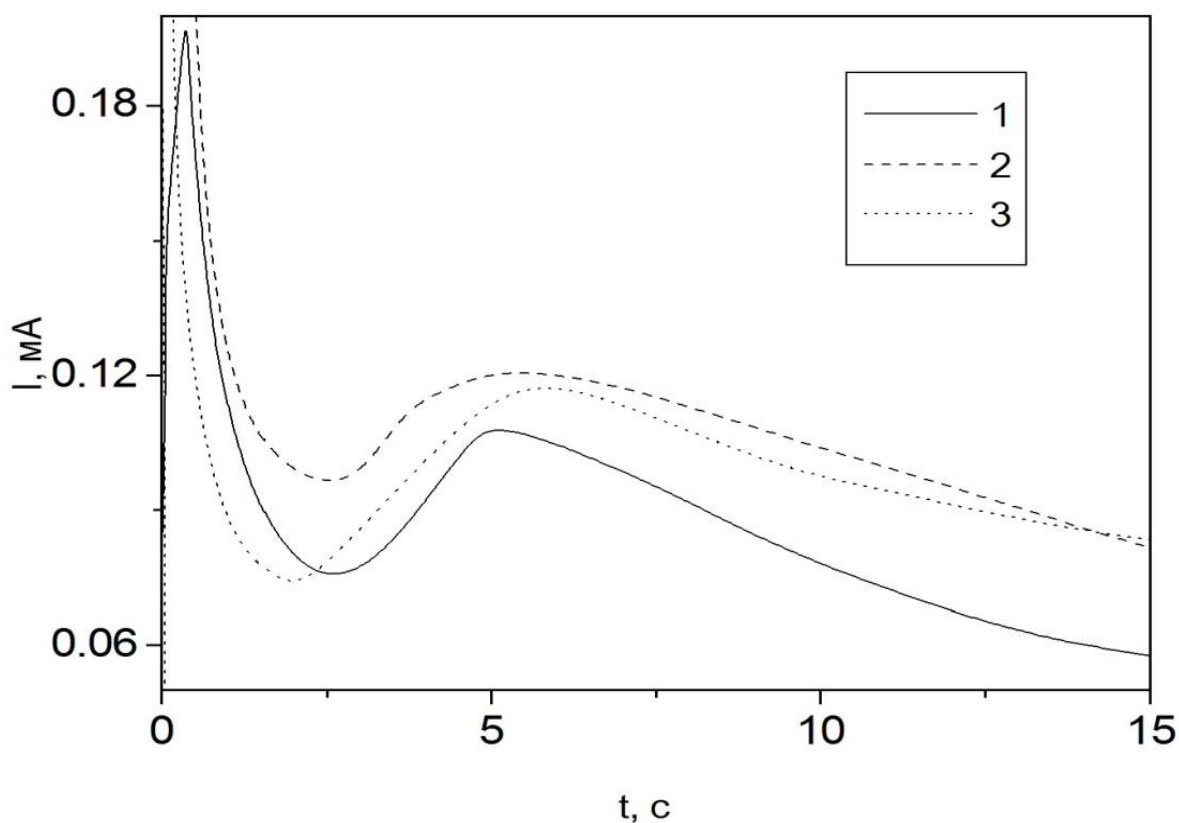


Рис. 3.14 Хроноамперограми на Pt дисковому електроді при  $E=1,62$  В, одержані при осадженні  $PbO_2$  з електролітів: 1 –  $0,01$  М  $Pb(CH_3SO_3)_2 + 1$  М  $CH_3SO_3H$  (1) +  $0,01$  М  $Bi^{3+}$ ; 2 – (1) +  $0,001$  М  $Ce^{3+}$ ; 3 – (1) +  $0,01$  М  $Sn^{4+}$

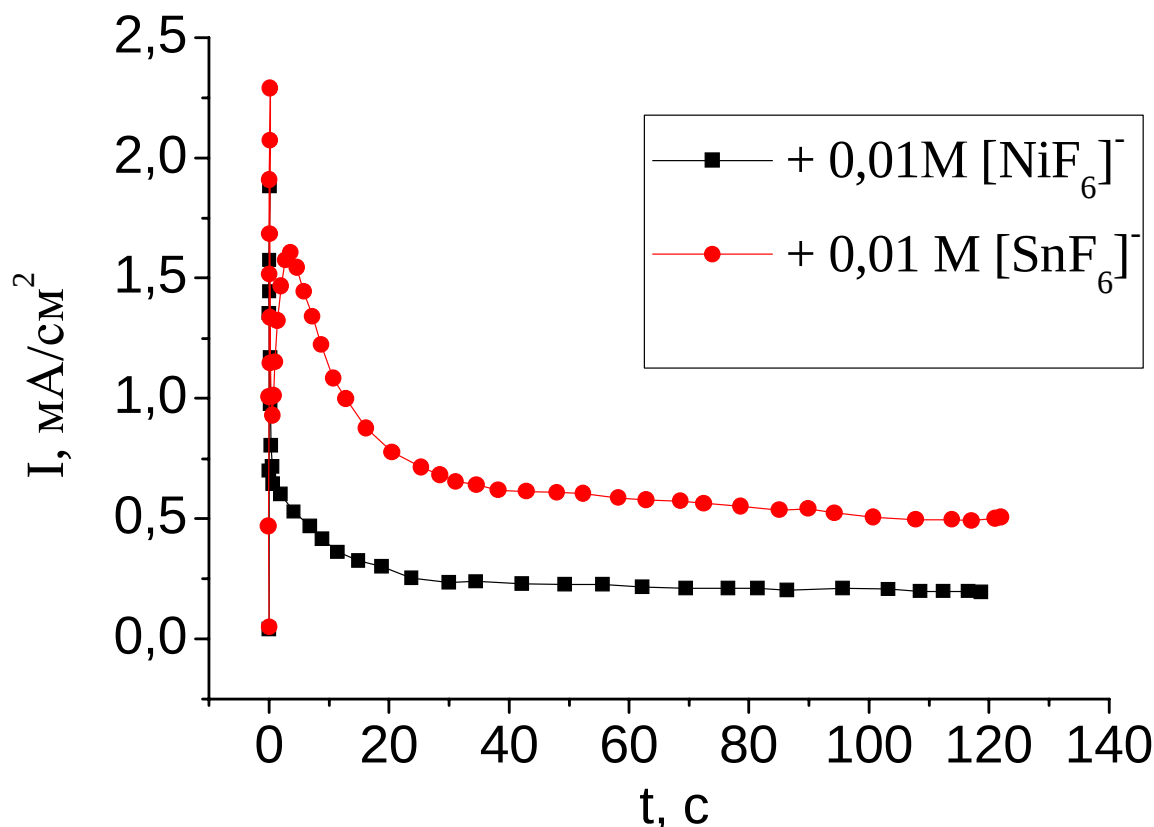


Рис. 3.15 Хроноамперограми на Pt дисковому електроді при  $E=1,62$  В, одержані при осадженні  $PbO_2$  з електролітів: 1 –  $0,01$  М  $Pb(CH_3SO_3)_2$  +  $1$  М  $CH_3SO_3H$  +  $0,01$  М  $[NiF_6]^-$ ; 2 –  $0,01$  М  $Pb(CH_3SO_3)_2$  +  $1$  М  $CH_3SO_3H$  +  $0,01$  М  $[SnF_6]^-$

Для всіх розглянутих випадків кристалізація перебігає за прогресивним механізмом. Переважаюча геометрична форма кристалів, що утворюються, при 2Д нуклеації з електролітів, що вміщують добавки катіонів – конус. А при кристалізації з електролітів, що вміщують добавки комплексних іонів переважуюча геометрична форма змінюється на циліндр. Основні параметри кристалізації плюмбум(IV) оксиду з електролітів, що містять іонні добавки дорівнюють (табл. 3.10):

Таблиця 3.10

Параметри початкових стадій кристалізації п्लумбум(IV) оксиду

| № | Електроліт осадження                                                                                                                                       | $t_\alpha$ , с | $K_\alpha$ ,<br>моль·м <sup>-2</sup> ·с <sup>-4</sup> | $t_\beta$ , с | $K_\beta$ ,<br>моль·м <sup>-2</sup> ·с <sup>-4</sup> |
|---|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|-------------------------------------------------------|---------------|------------------------------------------------------|
| 1 | 0,01 М Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup><br>1 М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H+0,01 М Bi <sup>3+</sup>                     | 2,17           | 9,22*10 <sup>-6</sup>                                 | 4,71          | 4,12*10 <sup>-6</sup>                                |
| 2 | 0,01 М Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup><br>1 М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H +<br>0,001 М Ce <sup>3+</sup>               | 2,41           | 2,12*10 <sup>-6</sup>                                 | 4,40          | 8,95*10 <sup>-8</sup>                                |
| 3 | 0,01 М Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup><br>1 М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H+0,01 М Sn <sup>4+</sup>                     | 1,56           | 2,06*10 <sup>-5</sup>                                 | 4,41          | 6,28*10 <sup>-7</sup>                                |
| 4 | 0,01 М Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup><br>1 М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H+<br>0,01 М [NiF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> | 0,02           | 4,61*10 <sup>-5</sup>                                 | 0,05          | 9,78*10 <sup>-7</sup>                                |
| 5 | 0,01 М Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup><br>1 М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H+<br>0,01 М [SnF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> | 0,64           | 3,92*10 <sup>-6</sup>                                 | 1,99          | 5,32*10 <sup>-5</sup>                                |

З одержаних даних випливає, що присутність в електроліті осадження катіонів змінює співвідношення між константами кристалізації  $\alpha$ - і  $\beta$ -фази в різному ступені. Так у присутності комплексного іона [SnF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> переважає зростання  $\beta$ -фази. Для інших катіонних добавок спостерігається перевага в зростанні  $\alpha$ -фази. Слід також зазначити, що присутність комплексних іонів нікелю і стануму із Флуором знижує час початку зародкоутворення. Найяскравіше даний ефект спостерігається для іона [NiF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>.

### 3.4. Вплив часточок дисперсної фази на початкові стадії кристалізації $\text{PbO}_2$ в колоїдних електролітах

Введення часточок оксидів, вентильних металів [133-148] при електроосажденні  $\text{PbO}_2$  дозволяє одержувати спектр композиційних матеріалів з різним вмістом дисперсної фази в осаді, що дозволяє регулювати фізико-хімічні, електрокаталітичні і фотокаталітичні властивості одержаних покриттів.

Дослідження закономірностей електролітичного осаждення  $\text{PbO}_2$  проводили в нітратних і метансульфонатних електролітах, що містили часточки титан(IV) оксиду. Система є стійкою до седиментації протягом тривалого часу, навіть за наявності високої концентрації плюмбум(II) нітрату. Такі системи самовільно не руйнуються в часі та є ідеальною моделлю для оцінювання впливу часточок вентильних оксидів на закономірності початкових стадій кристалізації плюмбум(IV) оксиду.

Як впливає з рис. 3.16, характер хроноамперограм визначається потенціалом електрода. У випадку нітратного електроліту при низьких поляризаціях ( $E = 1,4 \text{ В}$ ) спостерігається тривалий індукційний період з подальшим дуже повільним зростанням струму з досягненням стаціонарного значення струму.

Такий характер хроноамперограм вказує на повільне накопичення проміжних продуктів і кінетичний контроль процесу кристалізації плюмбум(IV) оксиду. Збільшення поляризації на 50 мВ ( $E = 1,45 \text{ В}$ ) приводить до різкого зниження тривалості індукційного періоду. При цьому на  $I-t$  кривій до досягнення стаціонарного струму ( $I_s$ ) спостерігається розмитий максимум ( $I_p$ ), що вказує на появу дифузійних ускладнень при кристалізації. Незначна різниця між  $I_p$  і  $I_s$  свідчить про змішаний дифузійно-кінетичний контроль процесу кристалізації. При переході до високих поляризацій ( $E = 1,55 \text{ В}$ ) на хроноамперограмах практично відсутній індукційний період, спостерігається максимум струму, у кілька раз перевищуючий значення  $I_s$ . У цьому випадку можна говорити про чітко виражений дифузійний контроль процесу

кристалізації оксиду.

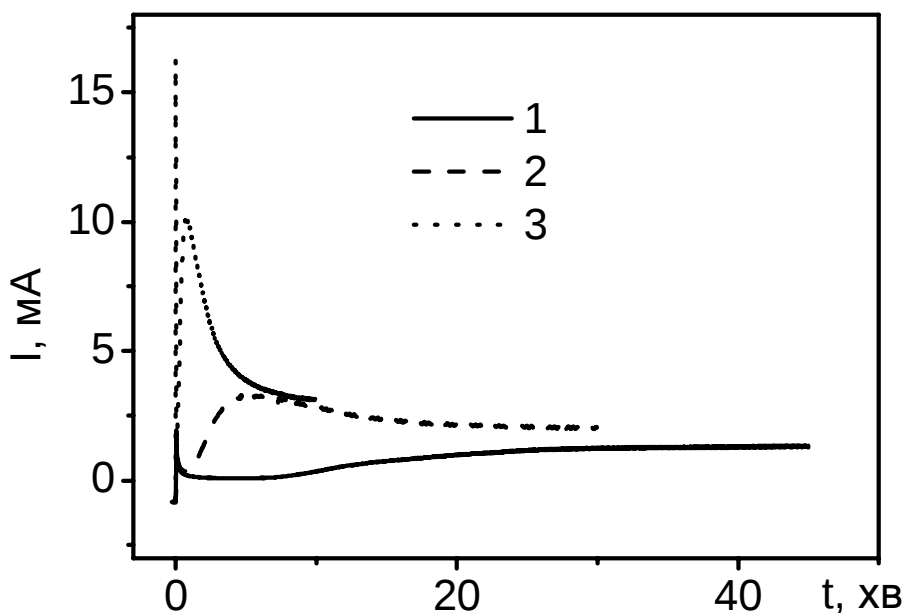


Рис. 3.16. Хроноамперограми на Pt - електроді, одержані в 0,1М HNO<sub>3</sub> + 0,1 М Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 5 г/дм<sup>3</sup> TiO<sub>2</sub>(кол) при потенціалах 1) E=1,4 В, 2) E=1,45 В, 3) E=1,55 В

При потенціалі 1,4 В нуклеація із суспензійних електролітів відбувається за прогресивним механізмом. Переважаюча геометрична форма кристалів при 2Д нуклеації різна і у випадку суспензійних електролітів залежить від поляризації електрода. У такий спосіб залежно від поляризації можливе утворення усіх основних трьох форм кристалів. При низьких поляризаціях (E=1,4 В) це напівсфероїд, менш енерговитратна при утворенні кристалів нової фази геометрична форма. При підвищенні поляризації на 50 мВ форма кристалів змінюється в конусоподібну, а при високих поляризаціях (E=1,55 В) можливе утворення кристалів переважальної геометричної форми – циліндр. Основні параметри кристалізації плюмбум(IV) оксиду дорівнюють (табл. 3.11):

Таблиця 3.11

Параметри початкових стадій кристалізації плумбум(IV) оксиду  
з суспензійного електроліту  
(0,1M HNO<sub>3</sub> + 0,1 M Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 5 г/дм<sup>3</sup> TiO<sub>2(кол.)</sub>)

| № | E, В | t <sub>α</sub> , с | K <sub>α</sub> ,<br>моль·м <sup>-2</sup> ·с <sup>-4</sup> | t <sub>β</sub> , с | K <sub>β</sub> ,<br>моль·м <sup>-2</sup> ·с <sup>-4</sup> |
|---|------|--------------------|-----------------------------------------------------------|--------------------|-----------------------------------------------------------|
| 1 | 1,4  | 1,24               | 3,58*10 <sup>-7</sup>                                     | 3,64               | 2,1*10 <sup>-6</sup>                                      |
| 2 | 1,45 | 1,05               | 8,56*10 <sup>-7</sup>                                     | 2,76               | 7,3*10 <sup>-6</sup>                                      |
| 3 | 1,55 | 0,39               | 1,08*10 <sup>-6</sup>                                     | 1,22               | 1,18*10 <sup>-5</sup>                                     |

Як впливає з одержаних даних при кристалізації із суспензійних електролітів переважної в зростанні є β-фаза. Від поляризації електрода залежить лише співвідношення між зростанням α- і β-фази. Такий ефект впливу часточок дисперсної фази ймовірно обумовлений нав'язаною геометрією кристалів TiO<sub>2</sub>, які є очевидно додатковими центрами кристалізації.

У випадку метансульфонатного електроліту характер хроноамперограм також буде визначатися поляризацією електрода (рис. 3.17).

При низьких поляризаціях нуклеація відбувається за миттєвим механізмом, при високих – за прогресивним. Переважаюча геометрична форма кристалів при 2Д нуклеації: при низьких поляризаціях напівсфероїд (найпростіша форма), при високих – конус. Основні параметри кристалізації плумбум(IV) оксиду дорівнюють (табл. 3.12).

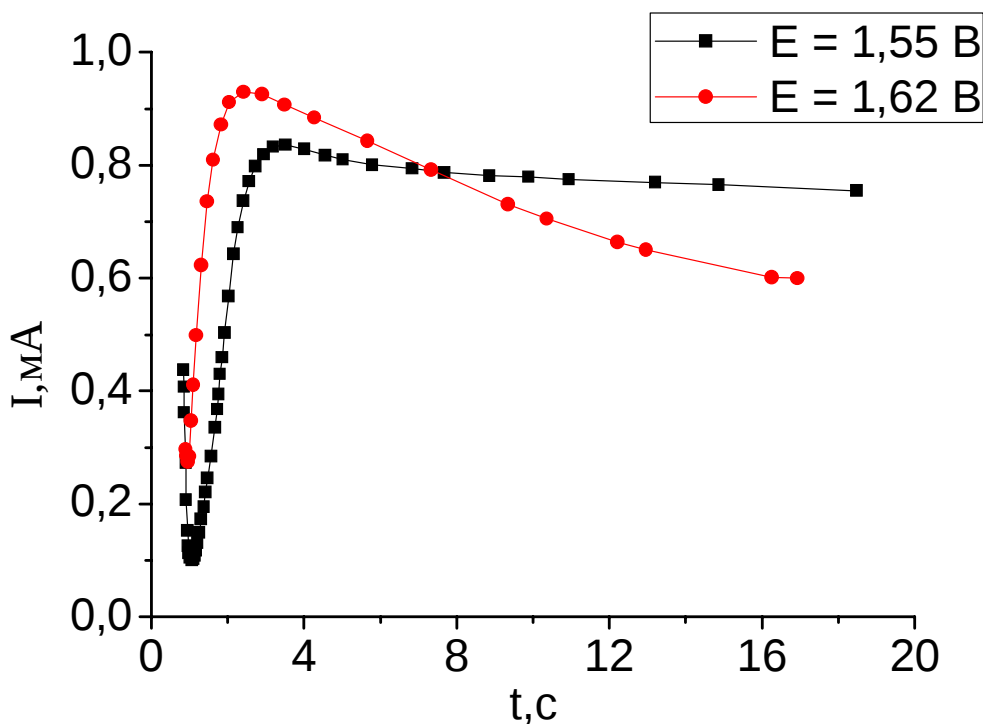


Рис. 3.17. Хроноамперограми на Pt дисковому електроді при  $E=1,55$  і  $E=1,62$  В, одержані при осадженні  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_{2(\text{кол.})}$  з електроліту  $0,1$  М  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,1$  М  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  зі вмістом колоїдних часточок:  $5$  г/л

Таблиця 3.12

Параметри початкових стадій кристалізації плюмбум(IV) оксиду  
з суспензійного електроліту

$(0,1$  М  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,1$  М  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 5$  г/дм<sup>3</sup>  $\text{TiO}_{2(\text{кол.})}$ )

| № | E, В | $t_\alpha$ , с | $K_\alpha$ ,<br>моль·м <sup>-2</sup> с <sup>-4</sup> | $t_\beta$ , с | $K_\beta$ ,<br>моль·м <sup>-2</sup> с <sup>-4</sup> |
|---|------|----------------|------------------------------------------------------|---------------|-----------------------------------------------------|
| 1 | 1,55 | 0,73           | $3,52 \cdot 10^{-6}$                                 | 2,92          | $1,47 \cdot 10^{-5}$                                |
| 2 | 1,62 | 0,41           | $1,04 \cdot 10^{-6}$                                 | 2,04          | $2,96 \cdot 10^{-6}$                                |

На рисунку 3.18 показані хроноамперограми одержані при  $E = 1,5$  В у нітратному електроліті та електроліті, який додатково містив колоїдні частки титан(IV) оксиду. Згідно з одержаними даними, при осадженні з електроліту, що містить колоїдний  $\text{TiO}_2$ , відбувається практично дворазове зменшення

тривалості індукційного періоду, підвищення значення стаціонарного струму, поява більш чітко вираженого піка струму при меншому часі поляризації.

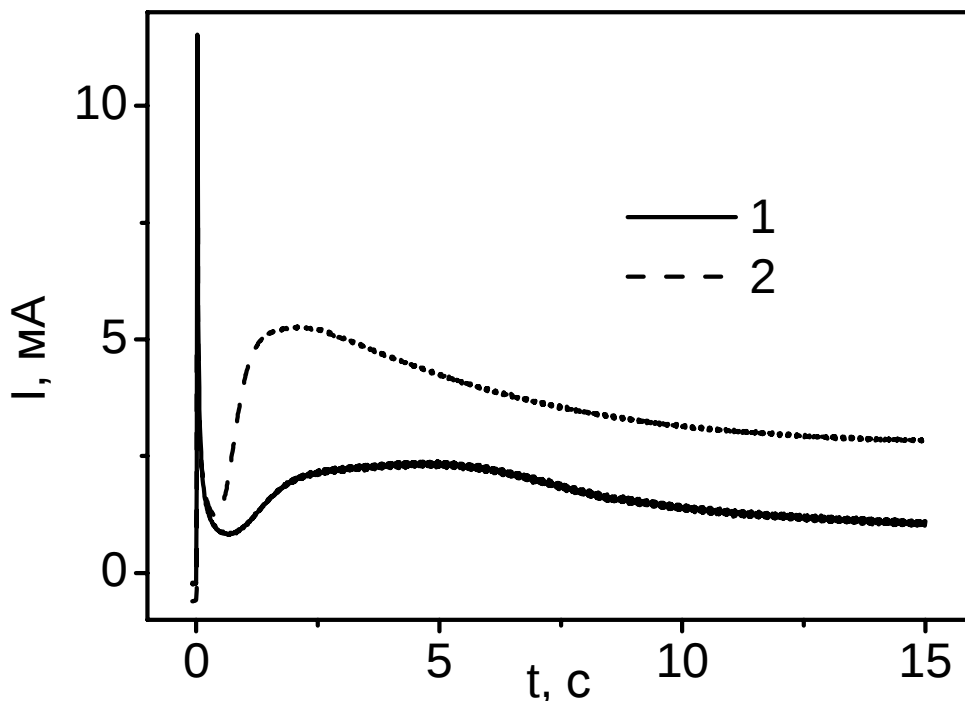


Рис. 3.18. Хроноамперограми на Pt-електроді, одержані в: 1) 0,1М  $\text{HNO}_3 + 0,1 \text{ М Pb(NO}_3)_2$ ; 2) 0,1М  $\text{HNO}_3 + 0,1 \text{ М Pb(NO}_3)_2 + 5 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_{2(\text{кол.})}$  при  $E = 1,5 \text{ В}$

Імовірно, спостережувані ефекти обумовлені появою нових центрів кристалізації плюмбум(IV) оксиду у вигляді колоїдних часточок  $\text{TiO}_2$ , що адсорбуються на поверхні електрода. У цілому, наявність у розчині часточок електрохімічно інертного оксиду вентильного металу полегшує кристалізацію плюмбум(IV) оксиду на металевому електроді. Як наслідок переважна геометрична форма кристалів при 2Д нуклеації є конус, менш енерговитратна. Основні параметри кристалізації плюмбум(IV) оксиду дорівнюють (табл. 3.13):

Таблиця 3.13

Параметри початкових стадій кристалізації плумбум(IV) оксиду

| № | Електроліт осадження                                                                         | $t_\alpha$ , с | $K_\alpha$ ,<br>моль·м <sup>-2</sup> ·с <sup>-4</sup> | $t_\beta$ , с | $K_\beta$ ,<br>моль·м <sup>-2</sup> ·с <sup>-4</sup> |
|---|----------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|-------------------------------------------------------|---------------|------------------------------------------------------|
| 1 | 0,1М Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 0,1М HNO <sub>3</sub>                               | 0,68           | $3,1 \cdot 10^{-6}$                                   | 1,45          | $6,57 \cdot 10^{-5}$                                 |
| 2 | 0,1М Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +<br>+0,1М HNO <sub>3</sub> +0,5 г/л TiO <sub>2</sub> | 0,39           | $1,08 \cdot 10^{-6}$                                  | 1,22          | $1,18 \cdot 10^{-5}$                                 |

На рисунку 3.19 надані хроноамперограми електроосадження плумбум(IV) оксиду з метансульфонатного електроліту, що додатково містить різну кількість оксидів вентильного металу.

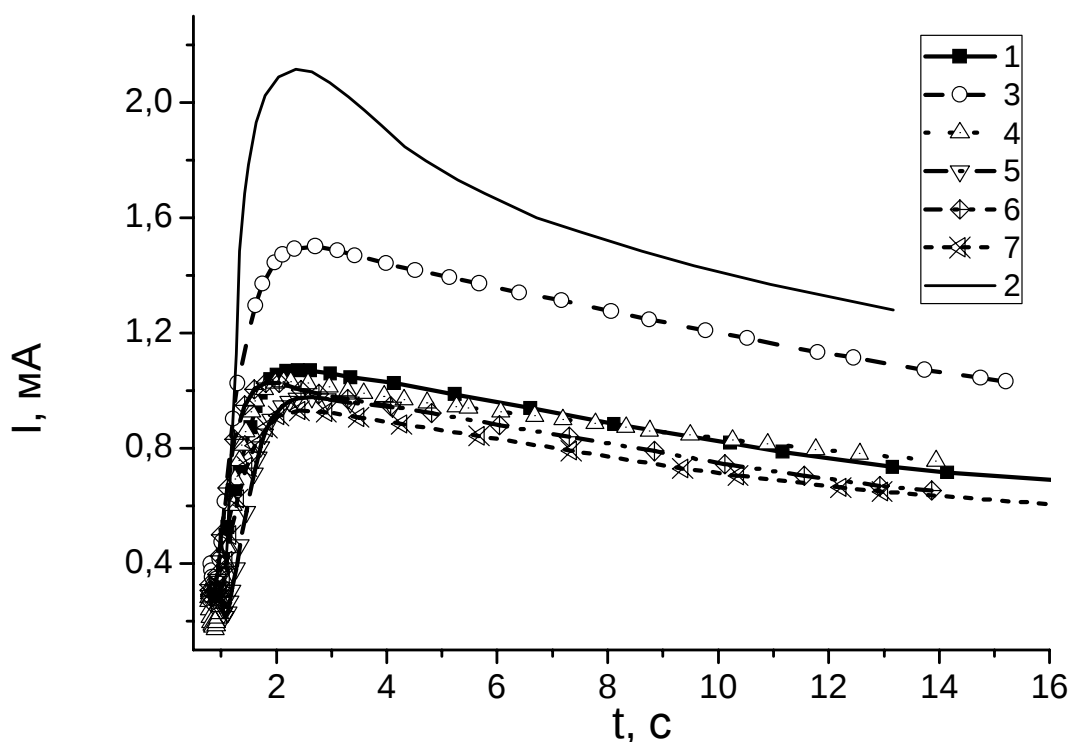


Рис. 3.19. Хроноамперограми на Pt дисковому електроді при E=1,62 В, одержані при осадженні PbO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>(кол) з електролітів з різним вмістом колоїдних часточок: 1 – 0,1 М Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+0,1 М CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H (1); 2 - (1) + 0,5 г/л TiO<sub>2</sub>; 3 - (1) + 1 г/л TiO<sub>2</sub>; 4 - (1) + 2 г/л TiO<sub>2</sub>; 5 - (1) + 3 г/л TiO<sub>2</sub>; 6 - (1) + 4 г/л TiO<sub>2</sub>; 7 - (1) + 5 г/л TiO<sub>2</sub>

У всіх випадках механізм нуклеації перебігає за прогресивним механізмом. Переважаюча форма кристалів при 2Д нуклеації – конус, у деяких випадках можливе утворення полусфероїдів. Основні параметри кристалізації плюмбум(IV) оксиду з метансульфонатних електролітів дорівнюють (табл. 3.14):

Таблиця 3.14

Параметри початкових стадій кристалізації плюмбум(IV) оксида  
з метансульфонатних електролітів

| № | Електроліт осадження                                                                                                          | $t_a$ , с | $K_a$ ,<br>моль·м <sup>-2</sup> ·с <sup>-4</sup> | $t_\beta$ , с | $K_\beta$ ,<br>моль·м <sup>-2</sup> ·с <sup>-4</sup> |
|---|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|--------------------------------------------------|---------------|------------------------------------------------------|
| 1 | 0,1М Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +<br>+0,1М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H                           | 0,54      | 3,4*10 <sup>-5</sup>                             | 1,65          | 1,02*10 <sup>-4</sup>                                |
| 2 | 0,1М Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +<br>+0,1М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H +0,5 г/л TiO <sub>2</sub> | 1,06      | 2,16*10 <sup>-4</sup>                            | 1,42          | 4,18*10 <sup>-4</sup>                                |
| 3 | 0,1М Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +<br>+0,1М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H + 1 г/л TiO <sub>2</sub>  | 0,84      | 9,4*10 <sup>-5</sup>                             | 1,25          | 2,96*10 <sup>-5</sup>                                |
| 4 | 0,1М Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +<br>+0,1М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H + 2 г/л TiO <sub>2</sub>  | 0,84      | 3,8*10 <sup>-5</sup>                             | 1,24          | 1,64*10 <sup>-5</sup>                                |
| 5 | 0,1М Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +<br>+0,1М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H + 3 г/л TiO <sub>2</sub>  | 0,98      | 2,84*10 <sup>-5</sup>                            | 1,36          | 2,94*10 <sup>-5</sup>                                |
| 6 | 0,1М Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +<br>+0,1М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H + 4 г/л TiO <sub>2</sub>  | 0,81      | 2,46*10 <sup>-5</sup>                            | 1,14          | 8,47*10 <sup>-5</sup>                                |
| 7 | 0,1М Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +<br>+0,1М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H + 5 г/л TiO <sub>2</sub>  | 0,92      | 3,7*10 <sup>-6</sup>                             | 1,42          | 2,17*10 <sup>-5</sup>                                |

У присутності колоїдного TiO<sub>2</sub> при вмісті останнього до 1 г/л, зростає швидкість стадії кристалізації плюмбум(IV) оксида на платиновому електроді (E=1,62 В). При концентрації вище 2 г/л ефект впливу часточок дисперсної фази незначний. Переважної в зростанні у всіх розглянутих випадках є β-фаза. Залежно від кількості часточок дисперсної фази змінюється лише

співвідношення між кінетичними константами зростання кристалів  $\alpha$ - і  $\beta$ -фази. Спостережуваний ефект, може бути обумовлено декількома причинами: перша пов'язана зі збільшенням реальної площі електрода (поява додаткових центрів, на яких може йти кристалізація  $\text{PbO}_2$  - частки оксиду вентильного металу), друга – зі збільшенням поверхневої концентрації іонів плюмбуму, за рахунок адсорбції останніх на  $\text{TiO}_2$ . Також можливе утворення додаткових реакційних центрів, які складаються з оксигенвмісних часточок типу  $\text{OH}_{\text{адс.}}^\bullet$ , які перебувають на поверхні  $\text{TiO}_2$  і можуть брати участь у процесі утворення  $\text{PbO}_2$ .

*Таким чином, на підставі наведених у даному розділі експериментальних даних можна зробити наступні висновки:*

*У всіх розглянутих випадках кристалізація плюмбум(IV) оксида з електролітів на основі метансульфонової кислоти перебігає за прогресивним механізмом.*

*Переважаючою геометричною формою кристалів, що утворюються, при 2Д нуклеації у випадку електролітів на основі нітратної кислоти є конусоподібна форма, а у випадку електролітів на основі метансульфонової кислоти кристали формуються у вигляді геометричної форми циліндрів.*

*Процес формування покриття плюмбум(IV) оксида починається з утворення кристалів  $\alpha$ -фази. Через певний проміжок часу можливе формування кристалів і  $\beta$ -фази. При цьому необхідно відзначити, що  $\alpha$ - і  $\beta$ -фази можуть формуватися одночасно. Перевага в зростанні однієї або іншої фази визначається співвідношенням між кінетичними константами зростання кристалів  $\alpha$ - і  $\beta$ -фази.*

Основні наукові результати даного розділу опубліковані в роботах автора [323-326].

## РОЗДІЛ 4

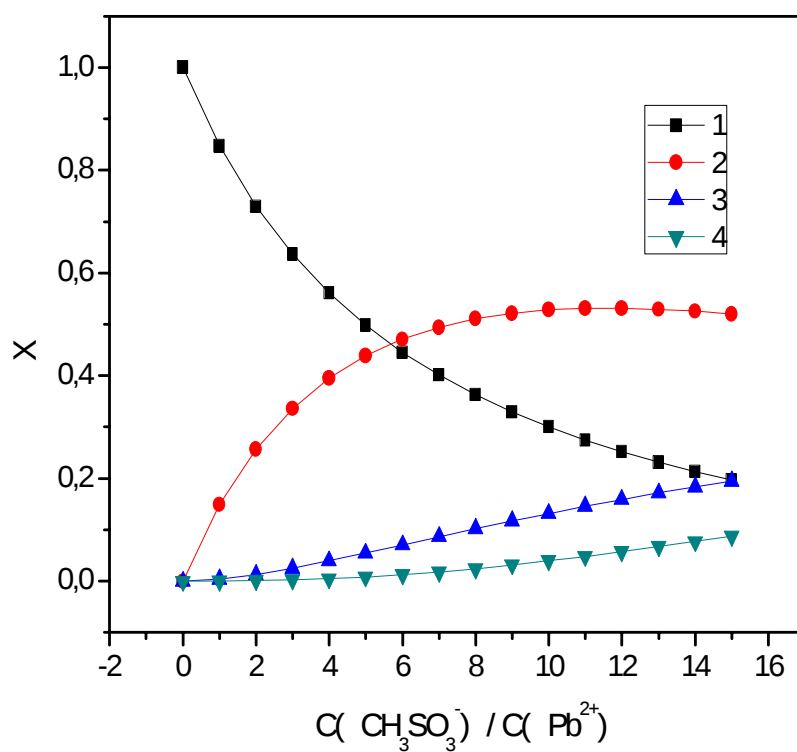
### ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ПЛЮМБУМ(IV) ОКСИДУ З МЕТАНСУЛЬФОНАТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Як відомо, до цього часу основна увага приділялася електроосадженню плюмбум(IV) оксиду з плюмбатних, перхлоратних, ацетатних і нітратних електролітів [20, 46, 59, 60, 327]. При цьому слід зазначити, що максимальна увага була приділена нітратним електролітам, як найпростішим і стабільнішим в експлуатації, з яких можна одержати досить якісні покриття на основі плюмбум(IV) оксиду товщиною до 100 мкм. Досить докладно досліджені кінетичні закономірності осадження  $PbO_2$ , у тому числі і в присутності добавок різних типів: іонів різних металів і Флуор-аніонів, ПАР і поліелектролітів, часточок оксидів Алюмінію, Цирконію, Кобальту і Церію. Незважаючи на одержання систем з високою електрокаталітичною активністю стосовно реакцій, що перебігають при високих анодних потенціалах за участю оксигенвмісних радикалів, вони все ще не знайшли широкого практичного застосування як активні шари (електрокаталізатори) малозношуваних анодів через незадовільні механічні властивості і низьку стабільність у часі. Разом з тим, починаючи з 2004 року почали з'являтися публікації про використання систем на основі метансульфонової кислоти і плюмбум метансульфонату для створення проточних окисно-відновних накопичувачів енергії і асиметричних суперконденсаторів, в яких у режимі накопичення енергії на позитивному електроді відбувається осадження товстих шарів плюмбум(IV) оксиду (до 2 мм) з низькими внутрішніми напруженнями і задовільною адгезією до колектора струму. При цьому, інформація про закономірності електроосадження матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду, фізико-хімічні властивості одержаних оксидів, їх електрокаталітичну активність і можливості створення на їх основі МЗА в літературі відсутня. У зв'язку із цим виникає необхідність вивчення закономірностей електроосадження плюмбум(IV) оксиду з

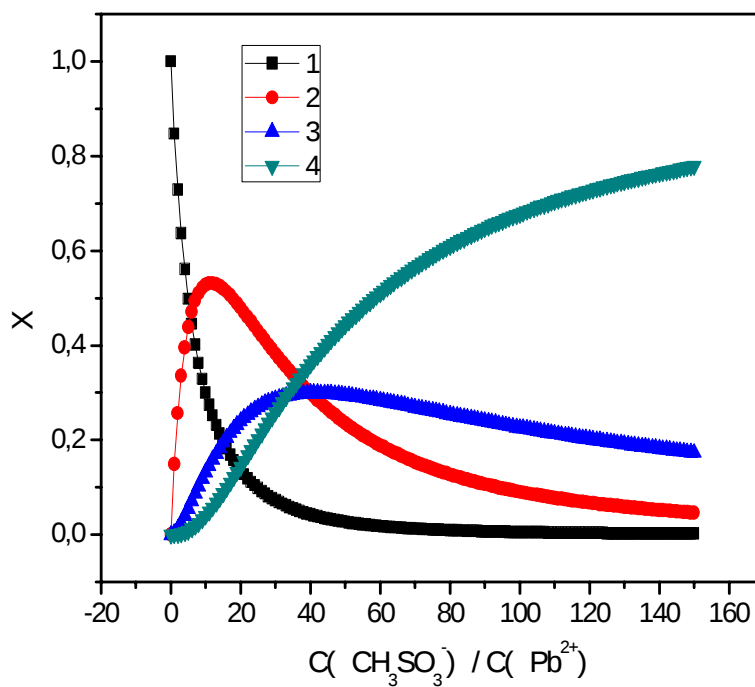
метансульфонатних електролітів і фізико-хімічних властивостей одержаних осадів.

У першу чергу розглянемо стан іонів Плюмбуму в метансульфонатних розчинах, у яких, згідно літературних даних [328, 329], можливе утворення комплексних сполук різної стехіометрії. На підставі констант стійкості комплексних сполук Плюмбуму, у яких як ліганд виступає метансульфонат-іон, була побудована діаграма розподілу комплексних сполук при різному співвідношенні концентрацій  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-/\text{Pb}^{2+}$  (рис. 4.1).

Як впливає з одержаних результатів (рис. 4.1a), в концентрованих за вмістом сполук Плюмбуму електролітах, які застосовують в проточних накопичувачах енергії або асиметричних суперконденсаторах (вміст плюмбум метансульфонату становить 1,0 – 1,2 М при концентрації метансульфонової кислоти в діапазоні 0,1 – 1,0 М) щонайменше половина іонів  $\text{Pb}^{2+}$  у вільному вигляді, а інші утворюють позитивно заряджений комплекс складу  $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3^-)]^+$ . Аналогічними за складом також будуть електроліти, що містять 0,1 М плюмбум метансульфонату і 0,1 М метансульфонової кислоти, які використовуються для одержання електрокаталізаторів на основі плюмбум(IV) оксиду замість аналогічних за складом нітратних розчинів. Разом з тим, багаторазове осадження оксиду проводять при більшій кислотності, коли концентрація кислоти становить 1 М.



a



б

Рис. 4.1а, б. Розподіл комплексів плюмбуму при різному співвідношенні концентрацій  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-/\text{Pb}^{2+}$ . Кількість активної форми:

1-  $\text{Pb}^{2+}$ ; 2 -  $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3^-)]^+$ ; 3 -  $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2]$ ; 4 -  $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3]^-$

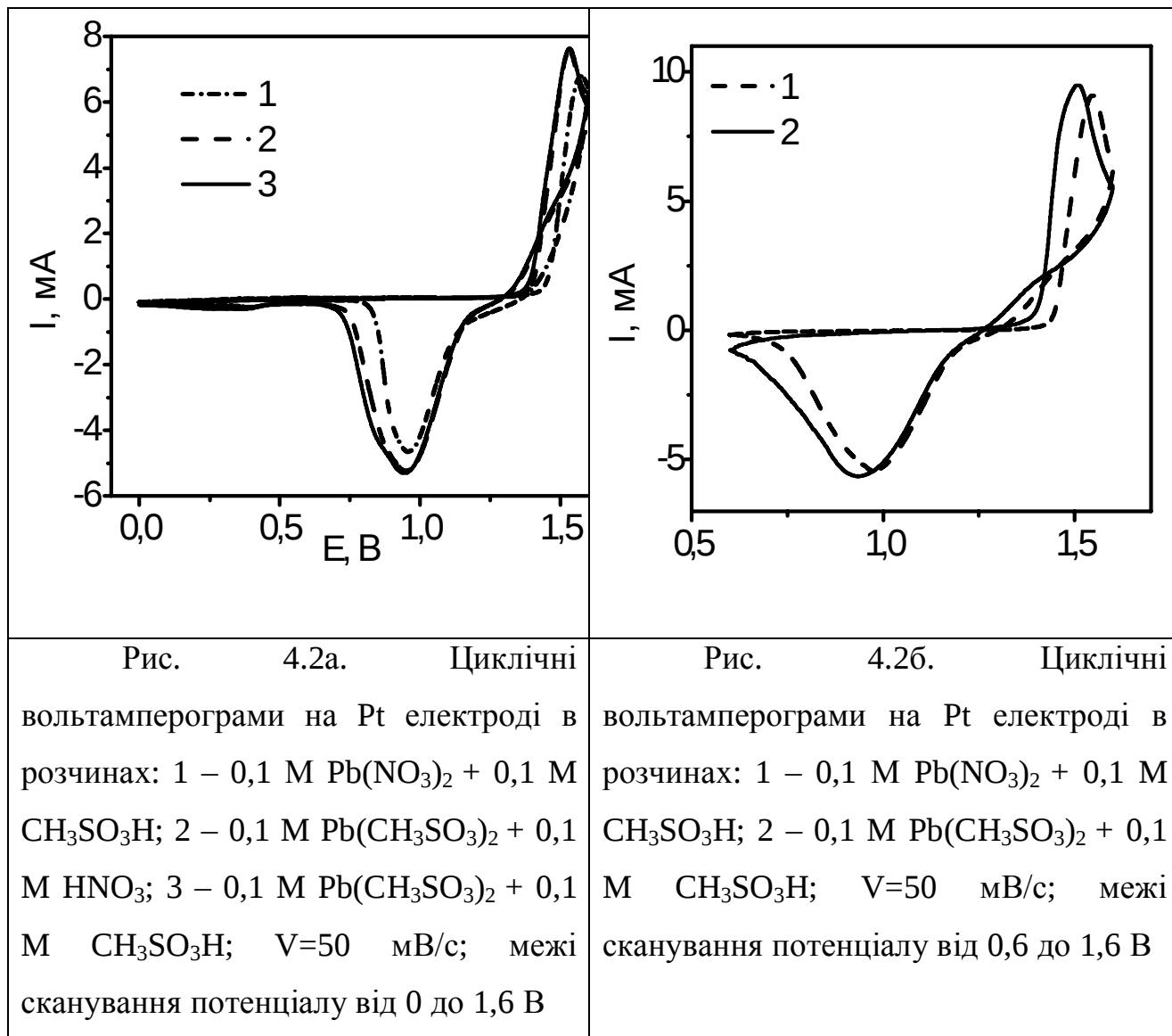
У цьому випадку при незмінній концентрації плюмбум метансульфонату, співвідношення між метансульфонат-іонами і іонами Плюмбуму досягає 12, що приводить до істотної зміни складу розчину. При цьому частка  $Pb^{2+}$  у вільній формі становить тільки 25%, у той час як комплексних форм  $[Pb(CH_3SO_3^-)]^+$  – 53%,  $[Pb(CH_3SO_3)_2]$  – 16% і  $[Pb(CH_3SO_3)_3]^-$  – 6% відповідно, тобто в розчині вже, в основному, представлені комплексні іони з перевагою катіонної форми. Ще одним крайнім випадком є низьконцентровані за сполуками Плюмбуму розчину (0,01 М) з високою кислотністю, коли співвідношення між метансульфонат-іонами і іонами Плюмбуму може досягати 100 – 150 (рис. 4.1б). У цьому випадку вільні іони  $Pb^{2+}$  практично відсутні, а переважною формою комплексних іонів є аніони  $[Pb(CH_3SO_3)_3]^-$  (від 68 до 78%).

Таким чином, спостережувана істотна зміна складу розчину навіть при фіксованій вихідній концентрації сполук Плюмбуму може привести до змін як якісних, так і кількісних закономірностей електроосадження плюмбум(IV) оксиду.

#### **4.1. Вплив метансульфонат-іонів на закономірності електроосадження плюмбум(IV) оксиду**

Циклічні вольтамперограми (ЦВА) характеризують, в основному, початкові стадії утворення  $PbO_2$ , тому їх вид буде визначатися не тільки складом розчину, але й станом поверхні електрода. У зв'язку із цим істотний вплив на характер ЦВА буде мати діапазон потенціалів циклування (рис. 4.2). У катодній області важливе значення має досягнення потенціалів повного відновлення фазових оксидів платини (циклування в межах 0 – 1,6 В), при якому анодні процеси відбуваються щораз на оновленій поверхні електрода (рис. 4.2а). Якщо ж катодна поляризація буде не настільки значною (циклування в межах 0,6 – 1,6 В), то в цьому випадку на поверхні електрода навіть після відновлення плюмбум(IV) оксиду залишається ультратонка плівка

PbO (<0,5 мкм) [52, 54-56], яка при досягненні потенціалів більш 1,5 В легко перетвориться в PbO<sub>2</sub>. Це трохи полегшує перебігання початкових стадій кристалізації плумбум(IV) оксиду, збільшуючи анодний струм (рис. 4.2б).

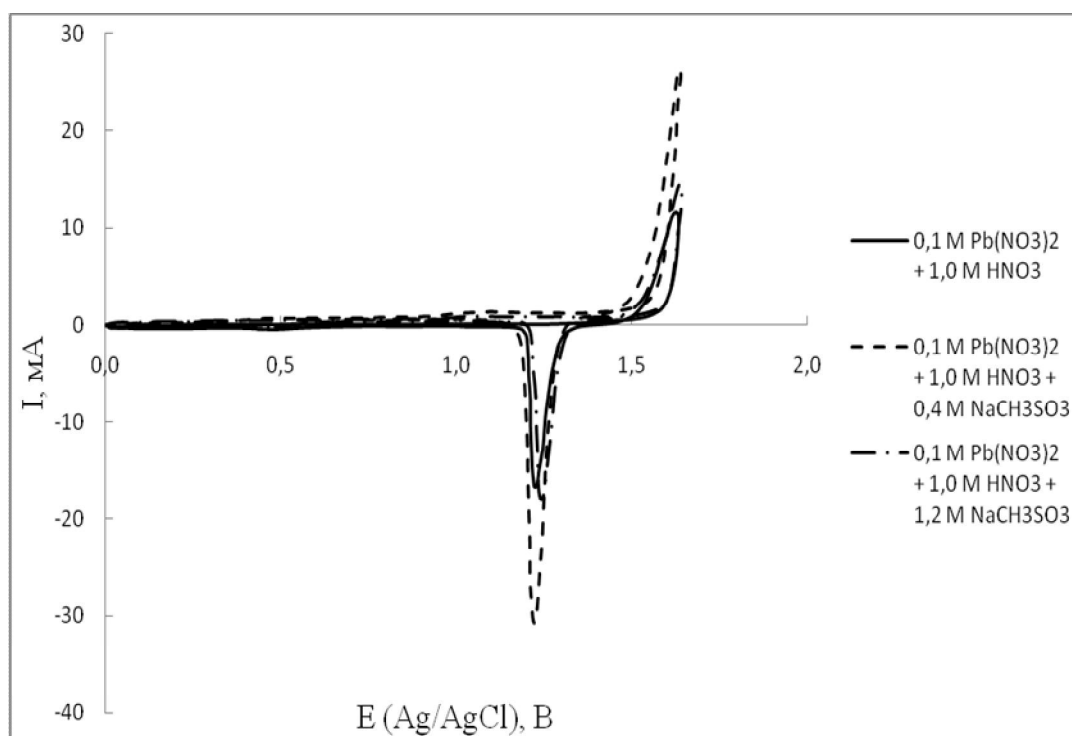


Гістерезис прямого і зворотного ходу вольтамперограм в анодній області вказує, імовірно, на зменшення перенапруги кристалізації і, відповідно, на зменшення загальної поляризації всього процесу, що перебігає на попередньо сформованому підшарі PbO<sub>2</sub> під час прямого ходу розгорнення потенціалу електрода [52, 54-56].

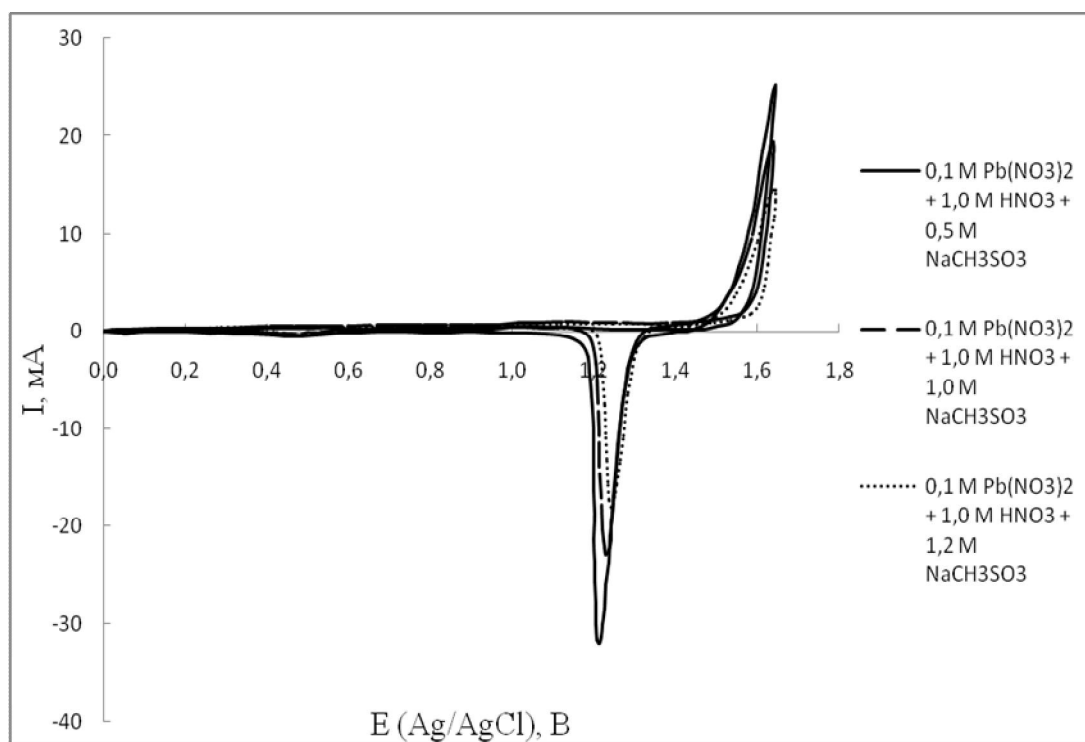
Для стандартизації поверхні електрода надалі був використаний діапазон потенціалів циклування 0 – 1,6 В, а швидкість розгорнення потенціалу

була збільшена до 100 мВ/с. На рисунку 4.3а наведені циклічні вольтамерограми, одержані в розчинах з різною концентрацією метансульфонат-іонів. Не залежно від складу розчину вони характеризуються наявністю низки характерних ділянок. При анодній поляризації спостерігається експонентне зростання струму, який відповідає одночасному протіканню процесів виділення кисню і електроосадженню плюмбум(IV) оксиду. На катодній гілці ЦВА спостерігається пік струму, обумовлений електрохімічним відновленням плюмбум(IV) оксиду. При цьому, площа даного піка (кількість електрики, що витрачається на відновлення осадженого плюмбум(IV) оксиду) може бути використана як зручний критерій, що характеризує інтегральну швидкість процесу утворення  $PbO_2$ . Цей критерій особливо зручний при малій кількості  $PbO_2$  в умовах паралельного виділення кисню на електроді, коли струм розподіляється між декількома процесами [50-56].

Як впливає з одержаних даних (рис. 4.3а), при наявності в розчині метансульфонат-іонів, прискорюється утворення плюмбум(IV) оксиду, однак отримана залежність має екстремальний характер з максимумом при концентрації натрій метансульфоната 0,4 моль/дм<sup>3</sup>. Подальше збільшення його концентрації з 0,5 до 1,2 моль/дм<sup>3</sup> приводить як до падіння анодного струму, так і кількості утворюваного плюмбум(IV) оксиду, що характеризується катодним піком (рис. 4.3б). Необхідно також відзначити, що прямий і зворотний хід анодних ділянок ЦВА не збігаються між собою, що говорить про значний вплив стадії фазоутворення на закономірності осадження плюмбум(IV) оксиду на чужорідній підложці. Докладно кінетика процесів кристалізації плюмбум(IV) оксиду в електролітах різного складу була розглянута в попередньому розділі.



а)



б)

Рис. 4.3. – Циклічні вольтамперограми (межі циклування потенціалів 0–1,65 V) на Pt-ОДЕ, у розчинах електролітів ( $T=25^\circ\text{C}$ ;  $v=100 \text{ мВ/с}$ ): а) максимальна зміна інтенсивності струму при граничних концентраціях  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ -іонів; б) зниження сили струму при збільшенні концентрації  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ -іонів від  $0,5 \text{ моль/дм}^3$

Порівняння стаціонарних сумарних і парціальних поляризаційних кривих, одержаних у нітратних і метансульфонатних електролітах (рис. 4.4), вказує на схожість їх характеру. При цьому, в метансульфонатних спостерігається деякий зростання парціального струму окиснення Pb(II) при потенціалах більш ніж 1,60 В, а також розширення діапазону високих виходів за струмом в порівнянні з нітратним електролітом (зменшення різниці між парціальним і сумарним струмом).

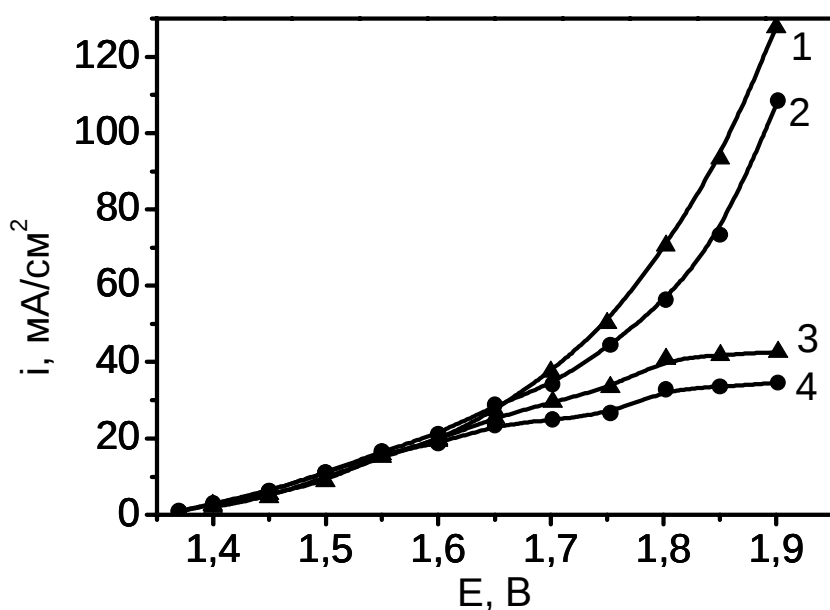


Рис. 4.4. Залежності сумарних (1, 2) і парціальних (3, 4) стаціонарних струмів процесу електроосадження PbO<sub>2</sub> на платиновому електроді від потенціалу осадження для електролітів:

1, 3 – 0,1 М CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H + 0,1 М Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;

2, 4 – 0,1 М HNO<sub>3</sub>+0,1 М Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Слід зазначити, що підвищення парціального струму в обох електролітах при потенціалах більш ніж 1,75 В викликане перемішуванням приелектродного шару киснем, що виділяється. При цьому виділення кисню, що обумовлює експонентне зростання струму при потенціалах позитивніше 1,70 В, при

осаджені з метансульфонатного електроліту спостерігається при менших поляризаціях у порівнянні з нітратним електролітом.

Парціальну поляризаційну криву осадження плюмбум(IV) оксиду, отриману як у нітратному, так і метансульфонатному електроліті можна умовно розділити на дві області (рис. 4.4): 1 – низьких поляризацій ( $E < 1,6$  В); 2 – високих поляризацій ( $E > 1,75$  В). Візуально помітне утворення осаду  $PbO_2$  на платиновому електроді починається при потенціалах більших за 1,25 В. В області низьких поляризацій струм осадження плюмбум(IV) оксиду зростає зі зростанням потенціалу по експоненті, що вказує на кінетичний контроль процесу. Виходячи із цього впливає припущення, що струм не повинен залежати від швидкості обертання електрода. Однак, в цій області потенціалів зі зростанням швидкості обертання дискового електрода, як на платині, так і на попередньо одержаному  $PbO_2$ -електроді спостерігається зменшення анодного струму (рис. 4.5).

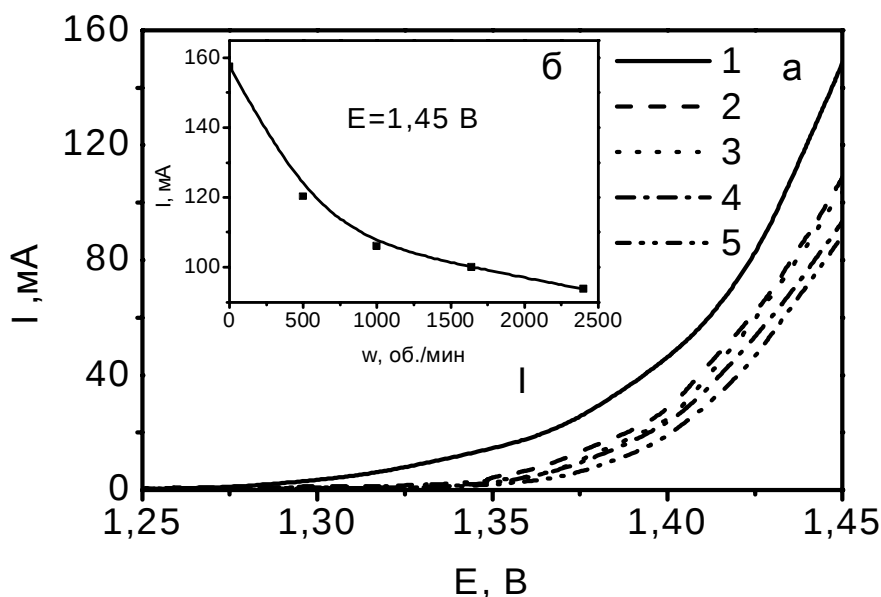


Рис. 4.5. Поляризаційні криві електроосадження плюмбум(IV) оксиду (а) на шарі  $PbO_2$  в 0,1 М  $Pb(CH_3SO_3)_2$  + 0,1 М  $CH_3SO_3H$  при різних швидкостях обертання Pt-ОДЕ (об./хв): 1 – 0; 2 – 500; 3 – 1000; 4 – 1640; 5 – 2400.  $V=50$  мВ/с. Залежність анодного струму (б) утворення  $PbO_2$  від швидкості обертання Pt-ОДЕ при  $E=1,45$  В

Подібна аномальна закономірність спостерігалася і раніше для процесу електроосадження  $\text{PbO}_2$  з нітратних і перхлоратних розчинів [20, 52, 54–57, 60, 327]. Падіння струмів окиснення іонів  $\text{Pb(II)}$  зі зростанням швидкості обертання дискового електрода або в умовах перемішування електроліту пояснюється наявністю незакріплених на електроді проміжних сполук свинцю  $\text{Pb(III)}$  здатних до подальших електрохімічних перетворень із утворенням  $\text{PbO}_2$  [52, 54]. Проміжні електроактивні частки відділяються від поверхні електрода в умовах перемішування, знижуючи тим самим швидкість осадження плюмбум(IV) оксиду. Поряд з описаним падінням струму знижується й кількість утворюваного на електроді плюмбум(IV) оксиду, про що свідчить зменшення площі катодних піків відновлення  $\text{PbO}_2$  на ЦВА. Одержані дані дають підстави вважати, що в метансульфонатних електролітах, так само як і в нітратних розчинах, утворення незакріплених на поверхні електроактивних часточок здійснюється в хімічній стадії взаємодії сполук двовалентного Плюмбуму з гідроксил-радикалами, що утворюються в результаті анодного окиснення води. Надалі одержані сполуки електрохімічно окиснюються до  $\text{Pb(IV)}$ . Виходячи із залежності струму реакції від швидкості обертання електрода стадія перенесення заряду в області низьких поляризацій є лімітуючою.

Для визначення кінетичних характеристик процесу, а саме, числа електронів, що брали участь у кінетичній стадії електроосадження  $\text{PbO}_2$ , використовували метод вольтамперометрії з лінійним розгорненням потенціалу [280]. Характеристичною величиною в цьому методі є спостережуваний на I-E кривій (рис. 4.6а) пік анодного струму ( $I_a$ ), величина якого прямо пропорційна кореню квадратному зі швидкості розгорнення потенціалу, як для оборотного, так і для необоротного процесів [280]. Зсув потенціалу піка в анодну ділянку зі зростанням швидкості розгорнення потенціалу вказує на необоротне перенесення електрона в кінетичній стадії (рис. 4.6б).

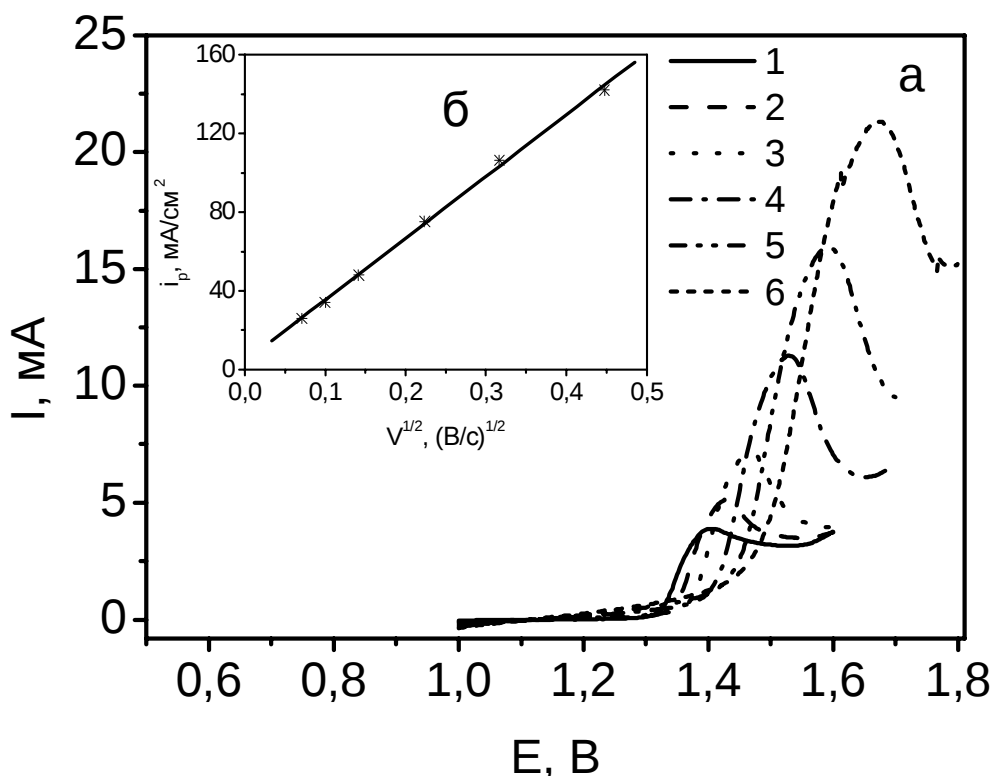
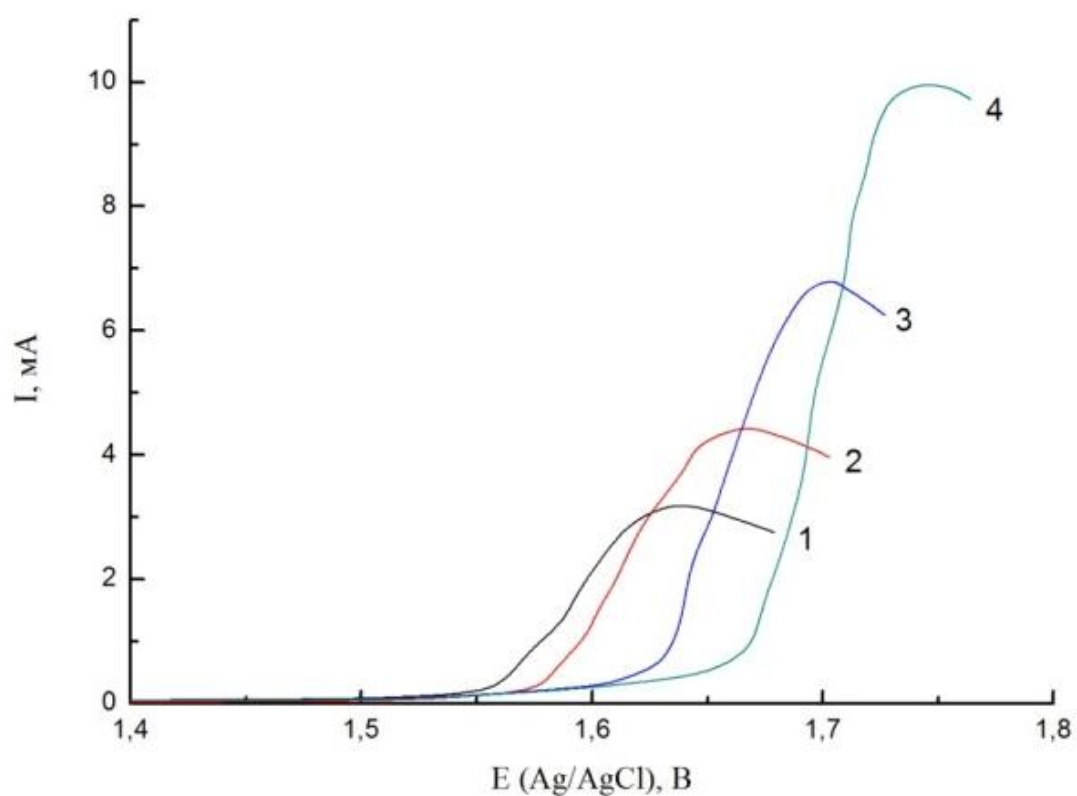


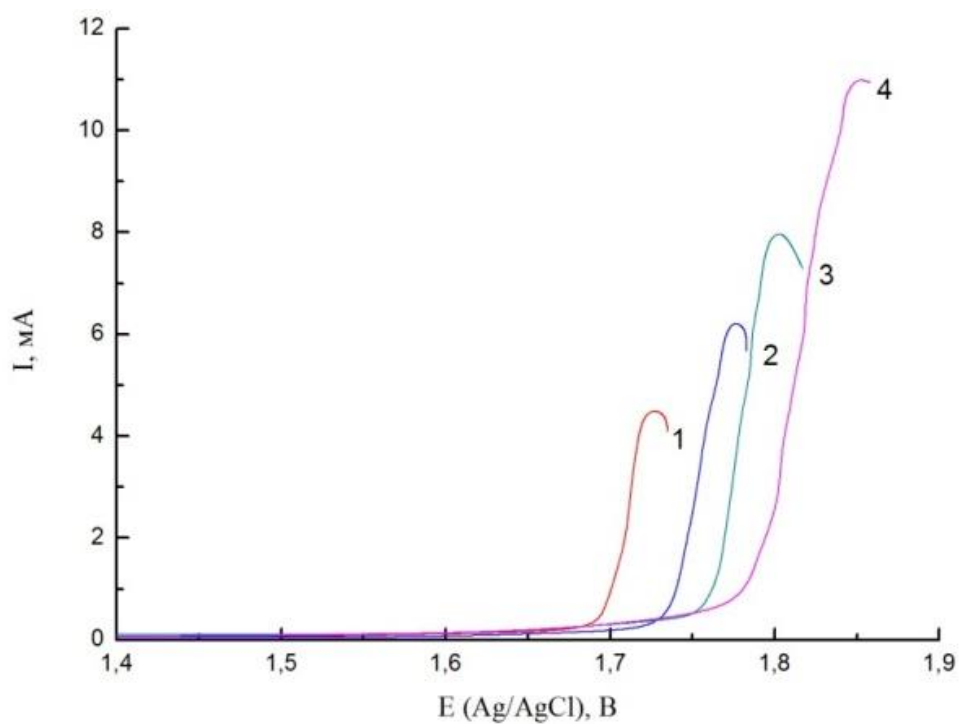
Рис. 4.6. Анодні вольтамперограми, одержані на Pt електроді (а) в 0,1 М  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$  + 0,1 М  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  при різних швидкостях розгорнення потенціалу, мВ/с: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 50; 5 – 100; 6 – 200.  $\omega = 0$  об./хв. Залежність анодного струму (б) від кореня квадратного швидкості розгорнення потенціалу

Аналогічні залежності були одержані також і при інших концентраціях метансульфонат-іонів у розчині (рис. 4.7).

Число електронів в елементарній стадії, розраховане за рівнянням Делахея (розділ 2) на підставі експериментальних даних, дорівнює одиниці, що вказує на стадійність процесу перенесення заряду і є також додатковим доказом утворення проміжного продукту тривалентного Плюмбуму в попередній хімічній стадії [46, 54, 280].



а



б

Рис.4.7. – Анодні вольтамперограми Pt-ОДЕ в електролітах: 0,1 М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  + 1,0 М  $\text{HNO}_3$  + 0,1 М  $\text{NaCH}_3\text{SO}_3$  (а); 0,1 М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  + 1,0 М  $\text{HNO}_3$  + 0,8 М  $\text{NaCH}_3\text{SO}_3$  при різних швидкостях розгорнення потенціалу (мВ/с): 1 – 10; 2 – 20; 3 – 50; 4 – 100

Для встановлення механізму реакції значний інтерес становлять дані про порядок реакції за іонами  $\text{Pb}^{2+}$ . З цією метою були одержані стаціонарні поляризаційні криві залежно від концентрації іонів плюмбуму в розчині (рис. 4.8). При збільшенні анодної поляризації на стаціонарних поляризаційних кривих електроосадження  $\text{PbO}_2$  з метансульфонатних електролітів спостерігається граничний струм осадження плюмбум(IV) оксиду, який лінійно зростає зі збільшенням концентрації  $\text{Pb}^{2+}$  в електроліті осадження.

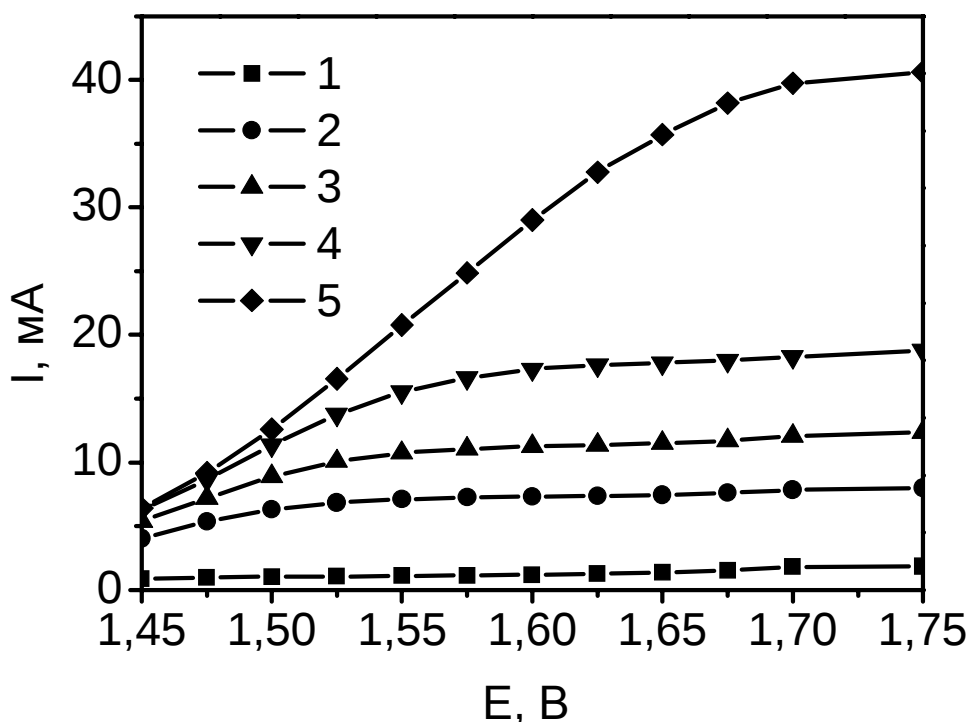


Рис. 4.8. Залежність парціальних стаціонарних струмів осадження плюмбум(IV) оксиду від потенціалу електрода при різних концентраціях іонів Плюмбуму в розчині  $0,1 \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 0,2 \text{ M NaCH}_3\text{SO}_3 + X \text{ M Pb(NO}_3)_2$ ; X: 1 – 0,01; 2 – 0,05; 3 – 0,07; 4 – 0,1; 5 – 0,2

Порядок реакції розраховували зі стаціонарних I-E залежностей парціального процесу електроосадження плюмбум(IV) оксиду при різному вмісті іонів Плюмбуму в розчині [56, 280]. Його величина була визначена з нахилів прямих  $\lg(i_{\text{парц}}) - \lg(C_{\text{Pb(II)}})$ . Згідно з одержаними даними, в області низької поляризації порядок реакції за іонами плюмбуму дорівнює одиниці.

В області кінетичного контролю процесу ( $E < 1,40$  В) спостерігається екстремальна залежність стаціонарного парціального струму осадження плюмбум(IV) оксиду зі збільшенням кількості метансульфонат-іонів в електроліті осадження (рис. 4.9).

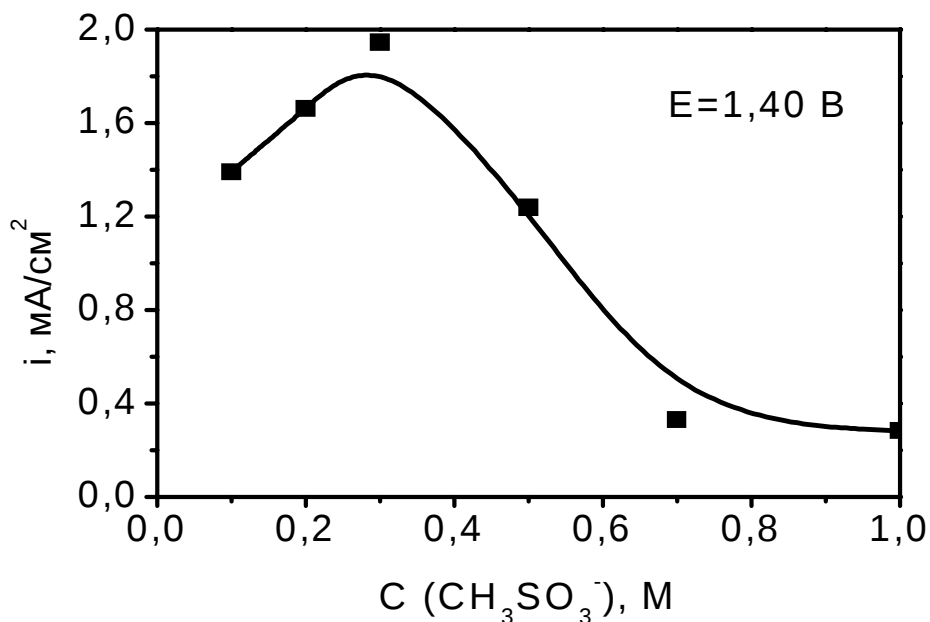


Рис. 4.9. Залежність густини струму при  $E = 1,40$  В від концентрації метансульфонат-іонів в електроліті  $0,1 \text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2 + X \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  на стаціонарному Pt-електроді.

Така залежність, швидше за все, обумовлена впливом метансульфонат-іонів на структуру води в приелектродному шарі [330–331]. Як було показано в роботах Фелью, в присутності метансульфонат-іонів збільшується кількість інертних кисневмісних часток, що, як було доказано раніше, сприяє збільшенню швидкості утворення плюмбум оксиду. Цим пояснюється зростання стаціонарного парціального струму.

З іншої сторони зі збільшенням вмісту  $\text{NaCH}_3\text{SO}_3$  повинно проявлятися інгібування стадії перенесення заряду за рахунок адсорбції метансульфонат-іонів на плюмбум(IV) оксиді. На можливість цього, на відміну від платини, вказує зсув  $\text{pH}_0 \text{ PbO}_2$  у присутності  $\text{NaCH}_3\text{SO}_3$  на 0,3 одиниці. Результатом

одночасної дії 2-х протилежних факторів є нестандартна екстремальна залежність, що спостерігається на рис. 4.9.

Залежність гетерогенної константи швидкості процесу електроокиснення Pb(II), що розрахована за рівнянням Каутеску-Левіча при потенціалі 1,7 В, від співвідношення концентрацій метансульфонат-іонів та іонів Плюмбуму в електроліті наведена на рис. 4.10. Наведена залежність має екстремальний характер з максимумом при співвідношенні 3, яке є типовим для метансульфонатних електролітів, що містять по 0,1 М іонів  $Pb^{2+}$  і метансульфонової кислоти в електроліті осадження. Слід зазначити, що зростання вмісту метансульфонат-іонів до співвідношення 12 між ними та іонами плюмбуму практично не позначається на значенні константи швидкості на відміну від ефектів, одержаних при потенціалі 1,4 В (рис. 4.9). Значне гальмування процесу електроосадження плюмбум(IV) оксиду спостерігається тільки при співвідношенні концентрацій більш 100 (рис. 4.10), коли вільні іони  $Pb^{2+}$  практично відсутні, а переважною формою комплексних іонів є аніони  $[Pb(CH_3SO_3)_3]^-$  (від 68 до 78%) (рис. 4.1).

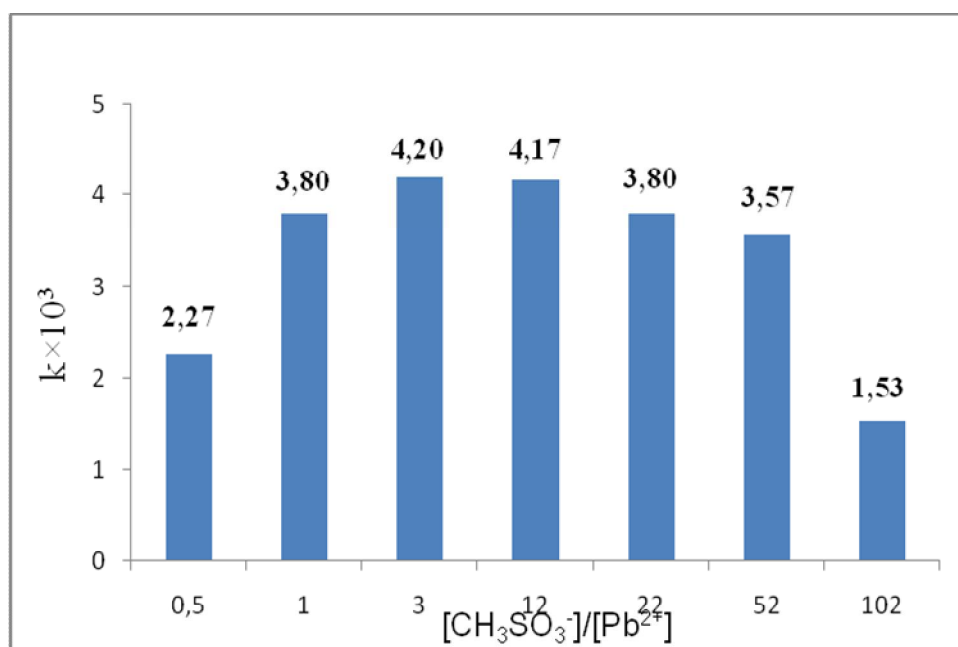


Рис. 4.10. Залежність гетерогенної константи швидкості процесу електроокиснення Pb(II) від співвідношення концентрацій метансульфонат-іонів і іонів Плюмбуму в електроліті.  $E = 1,7$  В

При значних поляризаціях (ділянка II) на парціальних поляризаційних кривих спостерігається граничний струм, величина якого зростає зі збільшенням швидкості обертання електрода. Лінійна залежність величини струму від  $\omega^{1/2}$  (рис. 4.11) вказує на дифузійні обмеження процесу осадження плюмбум(IV) оксиду. Це підтверджується також псевдопершим порядком реакції за іонами  $\text{Pb}^{2+}$ , розрахованому при високих поляризаціях за експериментальними даними, наведеними на рис. 4.8.

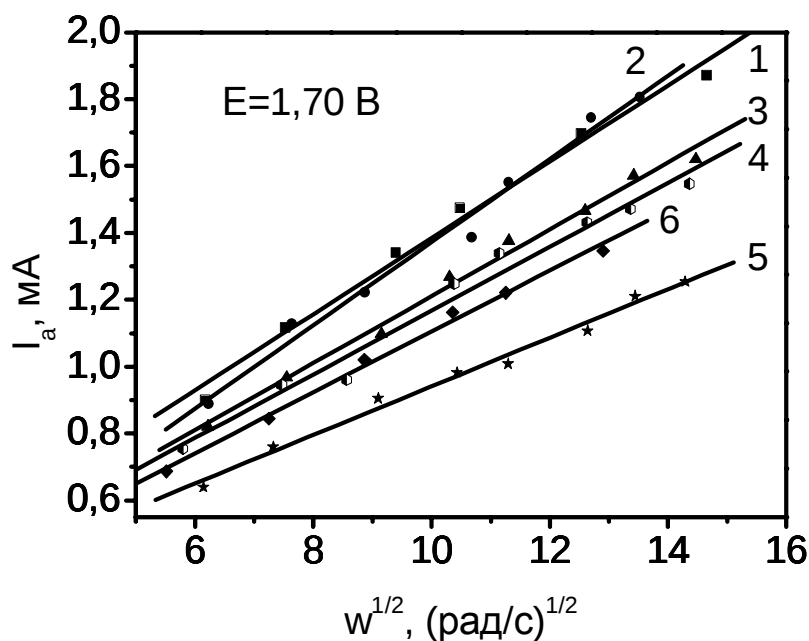


Рис. 4.11. Залежність анодного струму ( $E=1,70 \text{ В}$ ) Pt-ОДЕ від швидкості обертання електрода залежно від концентрації метансульфонат-іонів в електроліті осадження. Електроліти: 1 –  $0,1 \text{ М Pb(NO}_3)_2 + 0,1 \text{ М CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ; 2 –  $0,1 \text{ М Pb(CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,1 \text{ М HNO}_3$ ; 3 –  $0,1 \text{ М Pb(CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,1 \text{ М CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  (1); 4 – (1) +  $0,2 \text{ М NaCH}_3\text{SO}_3$ ; 5 – (1) +  $0,4 \text{ М NaCH}_3\text{SO}_3$ ; 6 – (1) +  $0,7 \text{ М NaCH}_3\text{SO}_3$

При цьому зі зростанням вмісту  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ -іонів у розчині спостерігається деяке зменшення нахилу представлених прямих (рис. 4.10), пов'язане значною мірою зі зменшенням коефіцієнта дифузії іонів, що розряджаються,  $\text{Pb}^{2+}$  внаслідок збільшення розміру електроактивних часточок за рахунок комплексоутворення (рис. 4.1). При цьому в'язкість розчину виросла незначно.

Розраховані за рівнянням Левіча коефіцієнти дифузії для сполук Плюмбуму в електролітах з різним вмістом метансульфонат-іонів наведено в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1.

Коефіцієнти дифузії сполук Плюмбуму залежно від концентрації метансульфонат-іонів в електроліті при  $t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$

| Електроліт                                                                                                                           | $D \cdot 10^6, \text{ см}^2/\text{с}$ |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| 0,01 М $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,5 \text{ М } \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 0,5 \text{ М } \text{HNO}_3$           | 7,43                                  |
| 0,01 М $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 1 \text{ М } \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$                                           | 6,87                                  |
| 0,01 М $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 1 \text{ М } \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 0,2 \text{ М } \text{NaCH}_3\text{SO}_3$ | 6,39                                  |
| 0,01 М $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 1 \text{ М } \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 0,5 \text{ М } \text{NaCH}_3\text{SO}_3$ | 5,18                                  |

Незвичайним ефектом є екстремальна залежність граничного струму від кількості метансульфонат-іонів, що представлена на рис. 4.12. Збільшення граничного струму на поляризаційній кривій зі зростанням концентрації метансульфонат-іонів в електроліті пов'язане з комплексоутворенням і адсорбцією аніонів на поверхні електрода, що призводить до зниження його позитивного заряду. Участь комплексних іонів Плюмбуму в електрохімічній реакції приводить до появи надлишкових негативних зарядів на поверхні електрода, що у свою чергу збільшує швидкість міграції позитивно заряджених вільних і комплексних іонів Плюмбуму до електрода. Аналогічні випадки для процесів, що перебігають в області граничного струму, були описані в [46, 54, 56]. Таким чином, спостережуване збільшення граничного струму зі зростанням концентрації метансульфонат-іонів в електроліті, швидше за все, пов'язане зі збільшенням внеску міграційної складової.

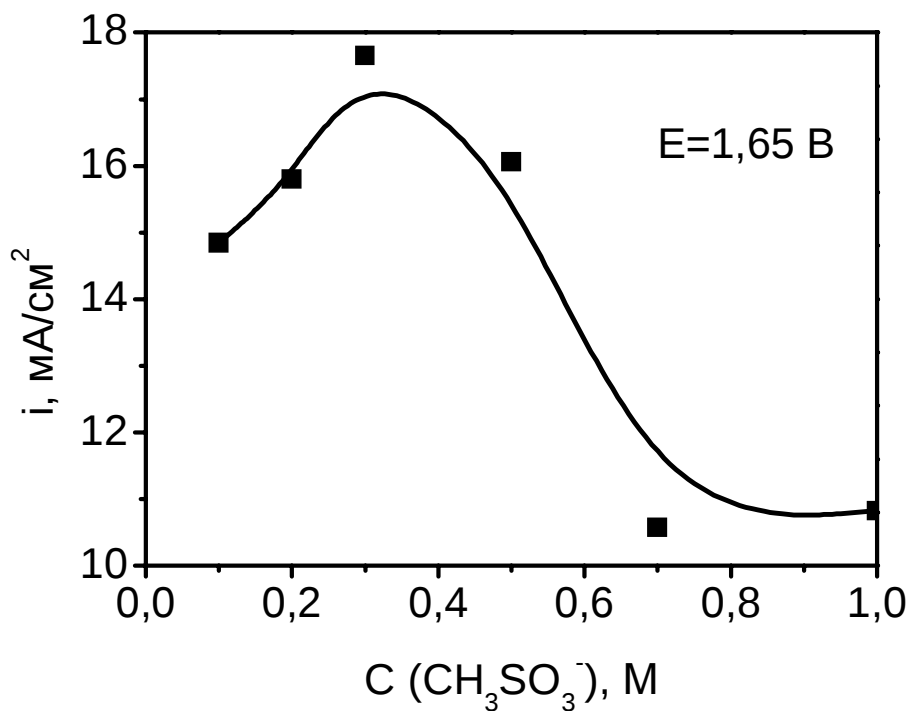
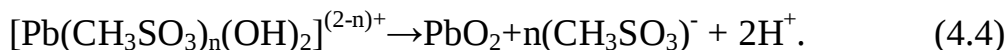
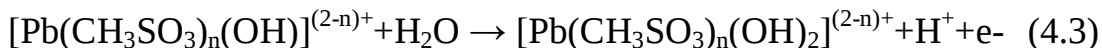
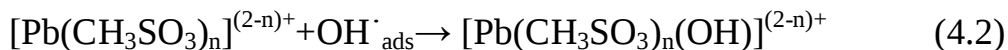


Рис. 4.12. Залежність густини струму при  $E=1,65$  В від концентрації метансульфонат-іонів в електроліті осадження на стаціонарному Pt-електроді

Разом з тим, при збільшенні концентрації метансульфонат-іонів більш  $0,3$  моль/дм<sup>3</sup> граничний струм падає як за рахунок зниження коефіцієнта дифузії комплексних іонів Плюмбуму, так і інгібування процесу специфічно сорбованими метансульфонат-іонами.

Необхідно також відзначити, що при обертанні дискового електрода на тефлоні за межами платиного диска з'являються частки плюмбум(IV) оксиду, що вказує на існування незакріплених на поверхні сполук Плюмбуму(IV). Ці сполуки здатні кристалізуватися як в об'ємі електроліту, так і на міжфазній межі електрод-електроліт. При цьому, входження до складу сполук Pb(IV) метансульфонат-іонів, як і адсорбція останніх на колоїдних частках PbO<sub>2</sub> в об'ємі розчину полегшує їх доставку до поверхні електрода за рахунок електрофоретичних сил. Можливо, саме цим і пояснюється полегшення кристалізації плюмбум(IV) оксиду з метансульфонатних електролітів.

Таким чином, одержані дані дозволяють запропонувати кінетичну схему електроосадження плюмбум(IV) оксиду з метансульфонатних електролітів:



Початковою стадією процесу є електроокиснення води з утворенням на поверхні електрода оксигенвмісних часточок радикального типу  $\text{OH}^{\bullet}_{\text{адс}}$  (4.1). Враховуючи кількість води у водяних розчинах і той факт, що гідроксильовання поверхні електрода відбувається при значно менших потенціалах, ніж процеси виділення кисню і окиснення сполук Плюмбуму, вона є швидкою. Потім перебігає хімічна стадія окиснення  $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)]_n^{(2n)+}$  кисеньвмісними радикалами  $\text{OH}^{\bullet}_{\text{адс}}$  (4.2) з утворенням незакріпленого на поверхні електрода гідроксокомплексу Pb(III) типу  $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_n(\text{OH})]^{(2-n)+}$ , який надалі (4.3) окисниться в електрохімічній стадії перенесення заряду. При низьких поляризаціях дана стадія є лімітуючою. Спостережувана в цьому випадку екстремальна залежність швидкості реакції від концентрації метансульфонат-іонів обумовлена одночасним впливом двох протилежно спрямованих факторів: зменшенням заряду електроактивних часточок і поверхні електрода з однієї сторони і ефектом інгібування специфічно сорбованими метансульфонат-іонами з іншої. В останній стадії процесу гідроксокомплекси чотиривалентного Плюмбуму розпадаються за хімічним механізмом з утворенням плюмбум(IV) оксиду (4.4). При високій поляризації лімітуючою стадією процесу є доставка комплексних іонів Плюмбуму до електрода.

Нестандартна екстремальна залежність парціального струму осадження плюмбум(IV) оксида пов'язана зі збільшенням кількості інертних оксигенвмісних часточок в приелектродному шарі, що прискорює утворення оксиду, а з іншого боку комплексоутворення в електролітах осадження

приводить до утруднень хімічної стадії розпаду комплексних часток. Система, що вміщує метансульфонат-іони є унікальною. Адже лише в такій системі комплексна часточка містить як гідратований катіон так і аніон, що сприяє збільшенню кількості реакційноздатних оксигенвмісних часточок, які приймають участь в утворенні  $\text{PbO}_2$ .

Оскільки при електроосажденні плюмбум(IV) оксиду може спостерігатися паралельне виділення кисню важливе значення для вибору оптимального складу електролітів і умов осаждення має залежність виходу за струмом  $\text{PbO}_2$  (BC) від різних факторів. Типова залежність BC від густини струму наведена на рис. 4.13. Залежність має екстремальний характер, що пов'язано з одночасним перебіганням процесів утворення плюмбум(IV) оксиду і виділенням кисню.

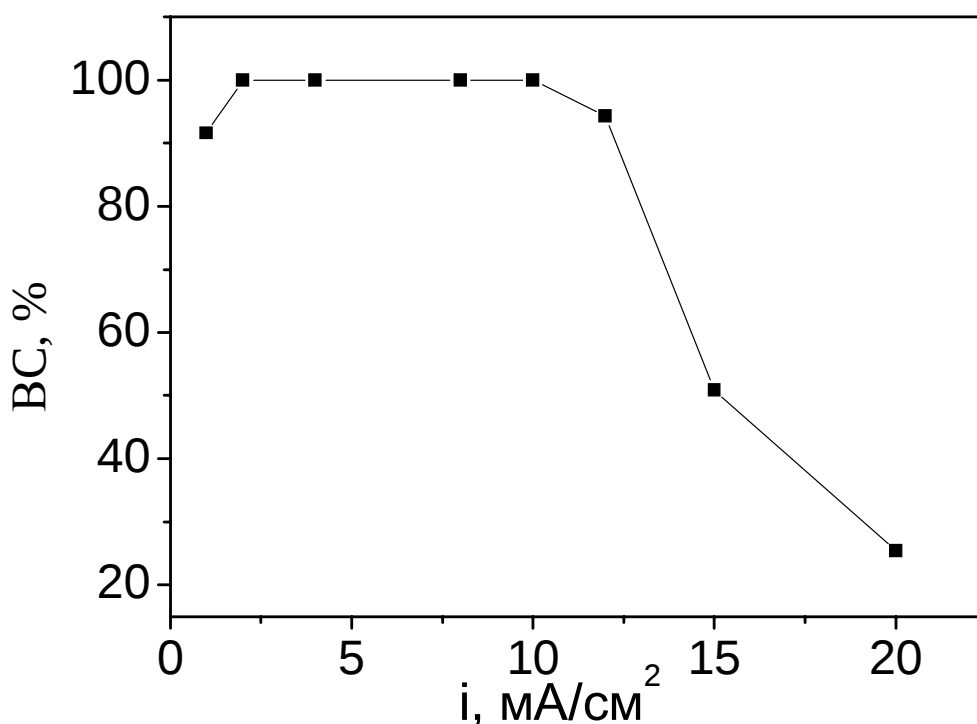


Рис. 4.13. Залежність BC  $\text{PbO}_2$  від густини струму в електроліті 0,1 М  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,1$  М  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$

При низьких густинах струму, коли швидкість утворення плюмбум(IV) оксиду незначна, покриття оксидом тривалий час не є суцільним у результаті чого реакція виділення кисню (РВК) може протікати на неприкритих оксидом ділянках платини, де перенапруга РВК істотно нижче, ніж на  $\text{PbO}_2$ . Збільшення густини струму сприяє швидкому заповненню поверхні платинового електрода плюмбум(IV) оксидом, перенапруга РВК збільшується і ВС наближається до 100%. Таким чином, на першій ділянці, де ВС зростає зі збільшенням густини струму процес одночасно перебігає ніби на двох електродах, платині і плюмбум(IV) оксиді з поступовим повним переходом до останнього. На другій ділянці кривій (рис. 4.13), вихід за струмом становить 100% і не залежить від густини струму, оскільки кисень ще не почав виділятися на  $\text{PbO}_2$  через високу перенапругу. На третій ділянці кривої спостерігається швидке падіння ВС через те, що струм осадження плюмбум(IV) оксиду досягає граничного значення, у той час як швидкість виділення кисню зростає за експонентним законом.

Оскільки перенапруга РВК на  $\text{PbO}_2$  практично не залежить від складу електроліту, єдиним способом розширити діапазон густин струму зі 100% ВС є збільшення граничного струму осадження плюмбум(IV) оксиду за рахунок збільшення концентрації сполук Плюмбуму в розчині або перемішуванні електроліту.

Як впливає з одержаних даних (рис. 4.14), збільшення концентрації плюмбум метансульфонату дозволяє суттєво розширити діапазон густин струму, при яких можна одержувати покриття плюмбум(IV) оксидом із ВС 100%. Додатковий ефект може бути отриманий також за рахунок перемішування електроліту (рис. 4.14). При цьому необхідно відзначити, що зміна концентрації метансульфонової кислоти в електроліті в діапазоні концентрацій від 0,05 до 2,0 моль/дм<sup>3</sup> практично не впливає на ВС, що, імовірно, обумовлене однаковою впливом кислотності як на електроосадження плюмбум(IV) оксиду, так і РВК.

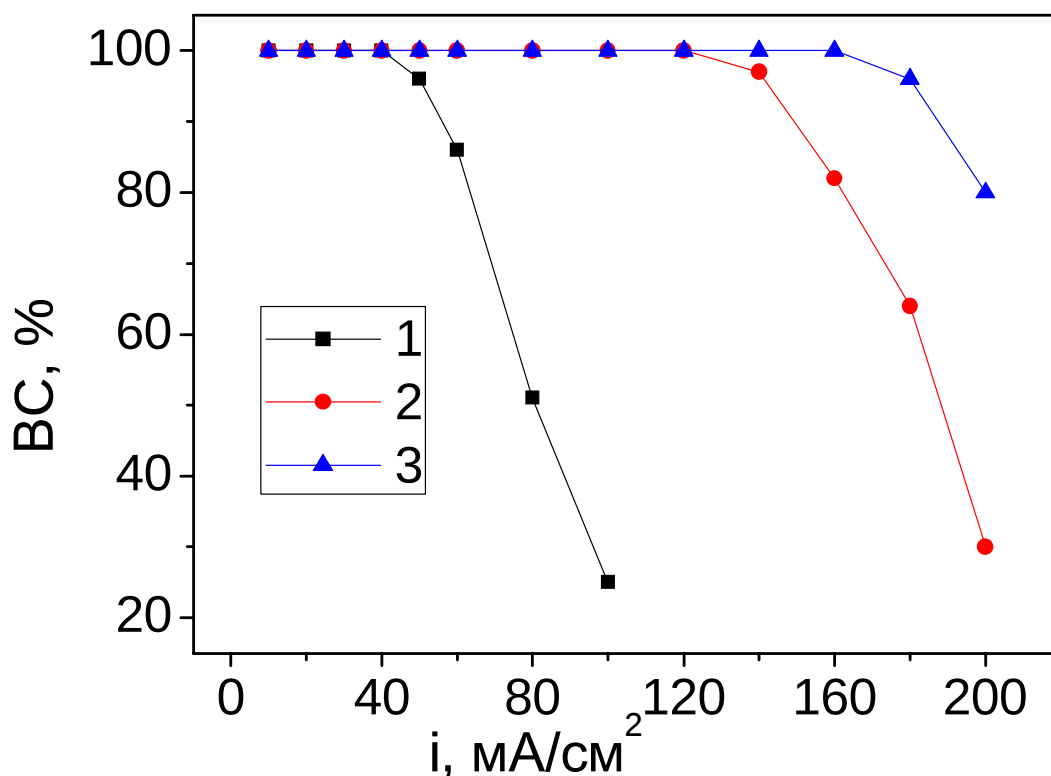


Рис. 4.14. Залежність ВС  $\text{PbO}_2$  від густини струму в електролітах різного складу: 1 -  $0,5\text{M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,1\text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ; 2 -  $1,0\text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,1\text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ; 3 -  $1,0\text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,1\text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  з перемішуванням

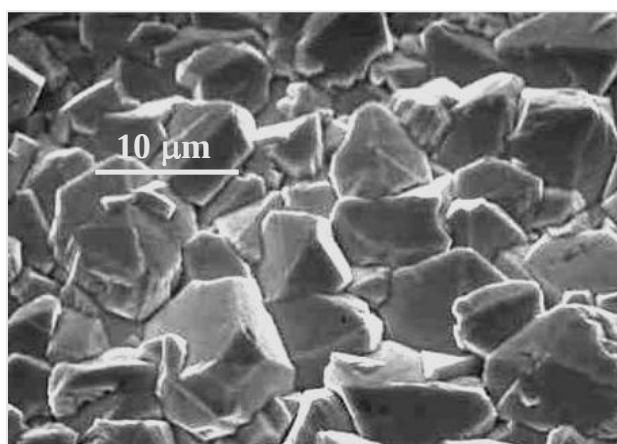
При осадженні плюмбум(IV) оксиду у всьому дослідженому діапазоні густин струму, де ВС складає близько 100%, одержані якісні осади товщиною до 2 мм із низькими внутрішніми напруженнями і надійною адгезією до металевої підложки (платинований титан), які можуть становити потенційний інтерес для їхнього використання в якості електрокаталітичного шару складових малозношуваних анодів.

#### 4.2. Фізико-хімічні властивості плюмбум(IV) оксиду, осадженого з метансульфонатних електролітів

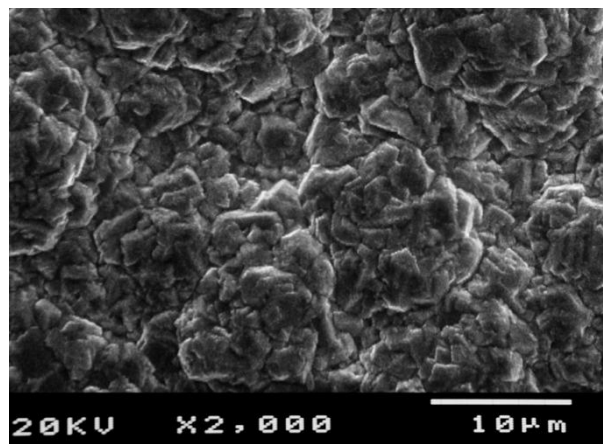
Незважаючи на те, що досліджені електроліти не містили модифікуючі добавок які можуть привести до зміни хімічного складу плюмбум(IV) оксиду,

не слід виключати значного впливу складу розчинів і умов осадження на фазовий склад і фізико-хімічні властивості одержуваних покриттів. Особливо важливі в цьому плані морфологія поверхні і текстура, оскільки вони є одними з найважливіших структурних факторів, що відбиваються на електрокаталітичній активності анодів у реакціях при високих анодних потенціалах, які перебігають за участю адсорбованих на електроді оксигенвмісних радикалів. У зв'язку із цим надалі було досліджено вплив різних факторів на морфологію, текстуру і фазовий склад осадів плюмбум(IV) оксиду, осаджених з метансульфонатних електролітів. При цьому необхідно відзначити, що літературні дані про вплив умов осадження і складу розчинів на морфологію, текстуру і фазовий склад осадів плюмбум(IV) оксиду, одержаного з метансульфонатних електролітів, практично відсутні [20, 46, 59, 60, 327 ].

Як випливає з даних СЕМ, осад плюмбум(IV) оксиду, отриманий з нітратних електролітів, являє собою набір великих полікристалічних блоків з незначно вираженою переважною орієнтацією (рис. 4.15а). У той час як використання метансульфонатних електролітів дозволяє одержувати  $\text{PbO}_2$ , який значно відрізняється за морфологією (рис. 4.15б) і являє собою хаотично орієнтовані кристали нано- і субмікронних розмірів.



а



б

Рис. 4.15а, б. Мікрофотографія (СЕМ) плюмбум(IV) оксиду, осадженого при  $i=5 \text{ мА/см}^2$ ,  $t=25^\circ\text{C}$  з розчинів: а –  $0,1 \text{ М Pb(NO}_3)_2 + 0,1 \text{ М HNO}_3$ ; б –  $0,1 \text{ М Pb(CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,1 \text{ М CH}_3\text{SO}_3\text{H}$

Необхідно відзначити, що при використанні метансульфонатних електролітів морфологія одержаних осадів плумбум(IV) оксиду визначається, в основному, умовами осадження і складом розчину. Зростання густини струму і температури осадження веде до появи полікристалічних блоків з добре вираженою переважаючою орієнтацією (рис. 4.16, 4.17 і 4.18). При збільшенні кислотності електроліту спостерігається наявність двох типів кристалітів, які складають полікристалічні блоки (рис. 4.19).

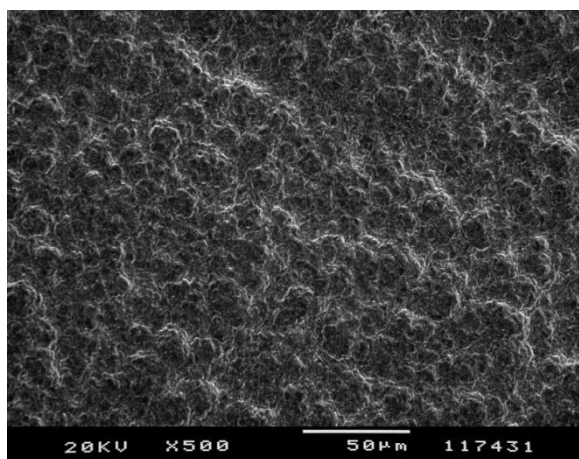


Рис. 4.16а. Мікрофотографія (СЕМ) плумбум(IV) оксиду, осадженого з розчину 0,1 М  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,1$  М  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  при  $i=5\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $t=25^\circ\text{C}$

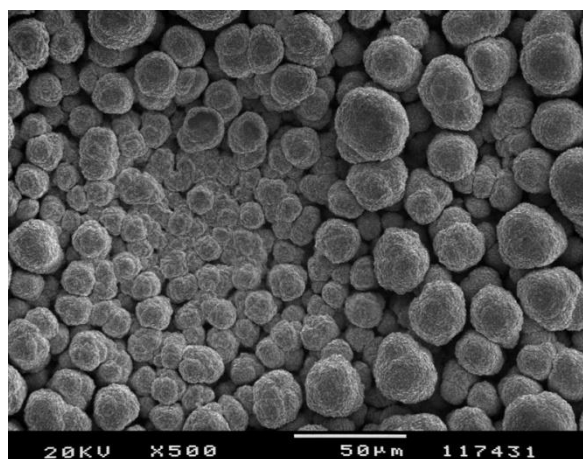


Рис. 4.17а. Мікрофотографія (СЕМ) плумбум(IV) оксиду, осадженого з розчину 0,1 М  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,1$  М  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  при  $i=10\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $t=25^\circ\text{C}$

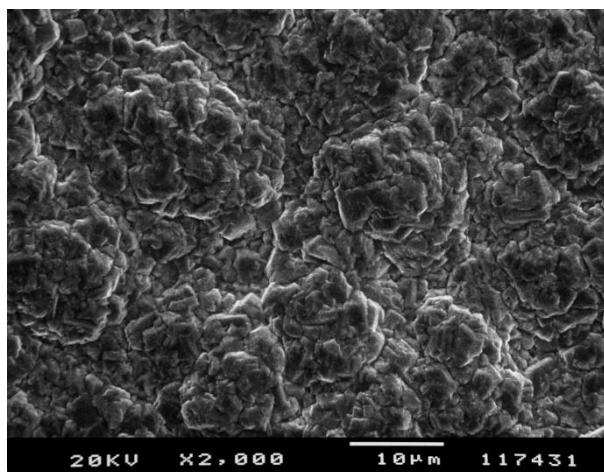


Рис. 4.16б. Збільшений рис. 4.15а в 5 раз

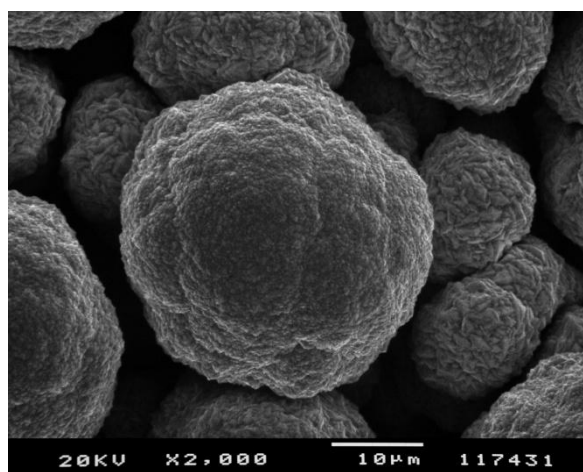


Рис. 4.17б. Збільшений рис. 4.16а в 5 раз

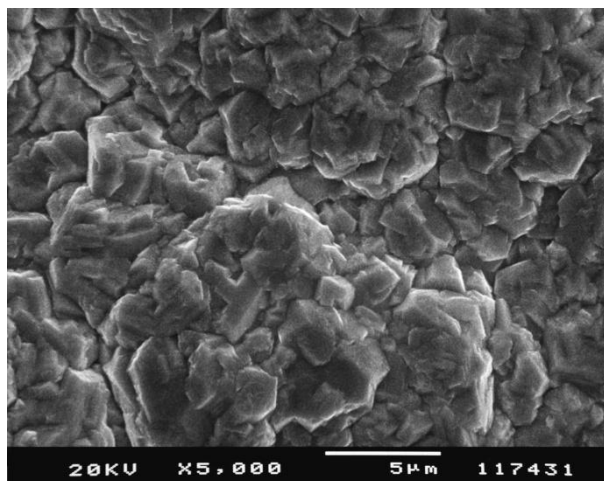


Рис. 4.16в. Збільш. рис. 4.15а в 10 раз

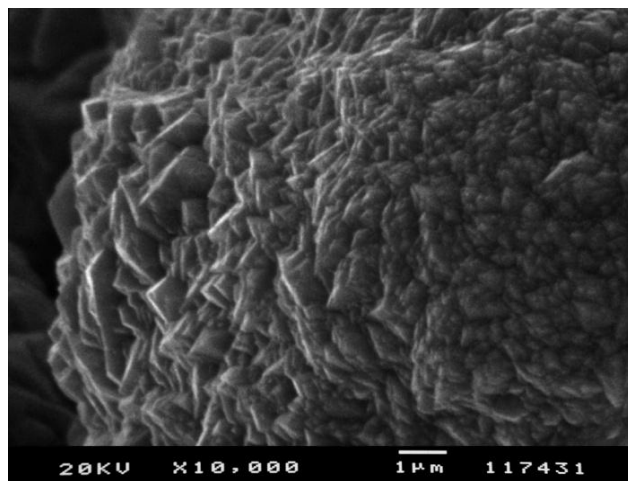


Рис. 4.17в. Збільш. рис. 4.16а в 50 раз

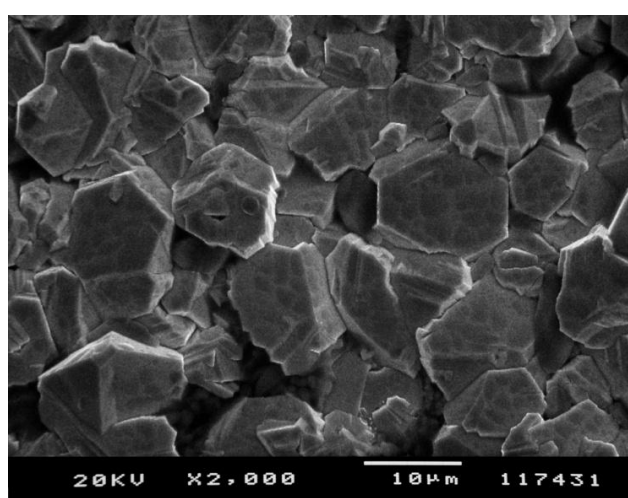
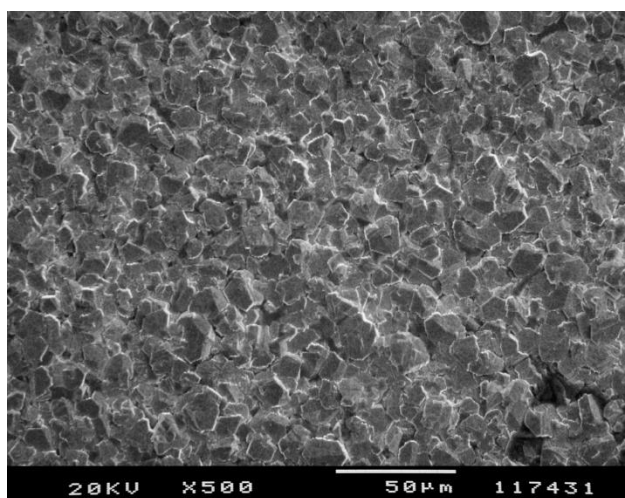


Рис. 4.18. Мікрофотографії (СЕМ) плюмбум(IV) оксиду, осадженого з розчину  $0,1 \text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,1 \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  при  $i=5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t=60^\circ\text{C}$

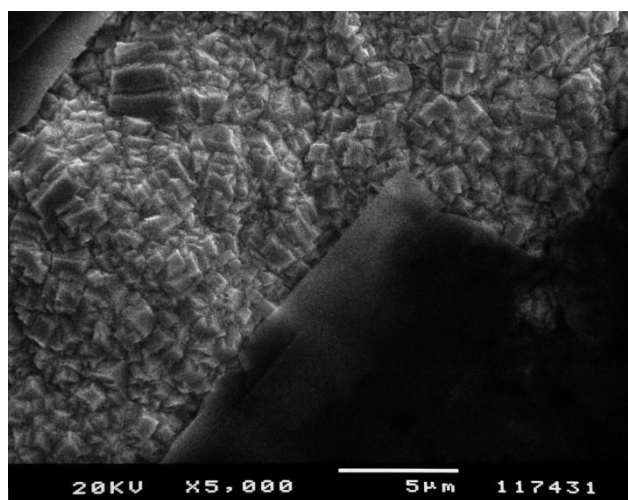
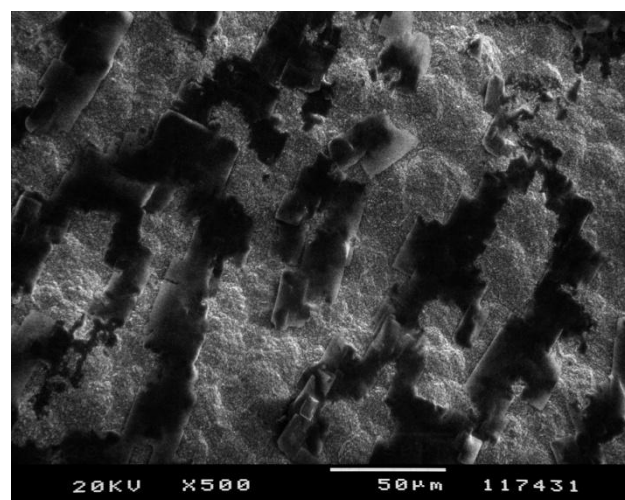


Рис. 4.19. Мікрофотографії (СЕМ) плюмбум(IV) оксиду, осадженого з розчину  $0,1 \text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 1 \text{ M HCH}_3\text{SO}_3$  при  $i=5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t=25^\circ\text{C}$

Як правило, плюмбум(IV) оксид, осаджений з нітратних електролітів, являє собою суміш двох алотропних форм:  $\beta$ -фаза з тетрагональною кристалічною решіткою рутильного типу і  $\alpha$ -фаза, яку утворюють кристали з орторомбічною решіткою, яка зазвичай представлена в невеликих кількостях [20, 60, 131, 154, 158]. Вплив складу електролітів і умов осадження на фазовий склад електроосадженого плюмбум(IV) оксиду і його текстуру були досліджені методом рентгенофазового аналізу і рентгенівської дифракції. Як можна бачити з одержаних даних (табл. 4.2) додавання натрій метансульфонату (NaMS) у нітратний електроліт приводить до майже трикратного зростання вмісту  $\alpha$ -фази в покритті, яке потім практично не міняється при варіюванні вмісту NaMS у діапазоні від 0,5 до 1,2 моль/дм<sup>3</sup>, становлячи в середньому близько 43%.

Таблиця 4.2.

Вплив вмісту натрій метансульфонату на фазовий склад  
плюмбум(IV) оксиду (умови осадження: 5 мА/см<sup>2</sup>, 25 °С)

| Склад електроліту і                                                       | Вміст $\alpha$ -фази, % | Вміст $\beta$ -фази, % |
|---------------------------------------------------------------------------|-------------------------|------------------------|
| 0,1 М Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 1М HNO <sub>3</sub>             | 15,5                    | 84,5                   |
| 0,1 М Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 1М HNO <sub>3</sub> + 0,1М NaMS | 41,2                    | 58,8                   |
| 0,1 М Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 1М HNO <sub>3</sub> + 0,4М NaMS | 40,2                    | 59,8                   |
| 0,1 М Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 1М HNO <sub>3</sub> + 0,5М NaMS | 43,3                    | 56,7                   |
| 0,1 М Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 1М HNO <sub>3</sub> + 0,6М NaMS | 43,8                    | 56,2                   |
| 0,1 М Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 1М HNO <sub>3</sub> + 1,2М NaMS | 43,8                    | 56,2                   |

Спостережуваний ефект вказує на те, що значення метансульфонат-іонів у процесі фазоутворення більшою мірою зводиться до впливу адсорбції, ніж до комплексоутворення. Як було показано вище (рис. 4.1), при таких співвідношеннях концентрацій ліганду та іонів плюмбуму, навіть при максимальних концентраціях NaMS у розчині майже чверть іонів Pb<sup>2+</sup> залишаються у вільному вигляді, а комплекс, що утворився, значною мірою є

однзарядним катіоном. Разом з тим,  $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaMS}$  в електроліті є цілком достатнім для досягнення граничної адсорбції.

Як впливає з рентгенівських дифрактограм, представлених на рис. 4.20, при додаванні  $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaMS}$  у нітратний електроліт текстура покриття міняється незначно. В осадах плюмбум(IV) оксиду, одержаних з обох електролітів, проявляються рефлекси тих же граней, однак при введенні в розчин метансульфонат-іонів інтенсивність деяких з них змінюється. При цьому спостерігається значне збільшення інтенсивності піка грані (110)  $2\Theta = 23,30$  і (111)  $2\Theta = 28,50$  для  $\alpha$ -фази, а також падіння інтенсивності піка граней (110)  $2\Theta = 25,40$ , (011)  $2\Theta = 31,90$ , (020)  $2\Theta = 36,20$  і (121)  $2\Theta = 49,10$  для  $\beta$ -фази.

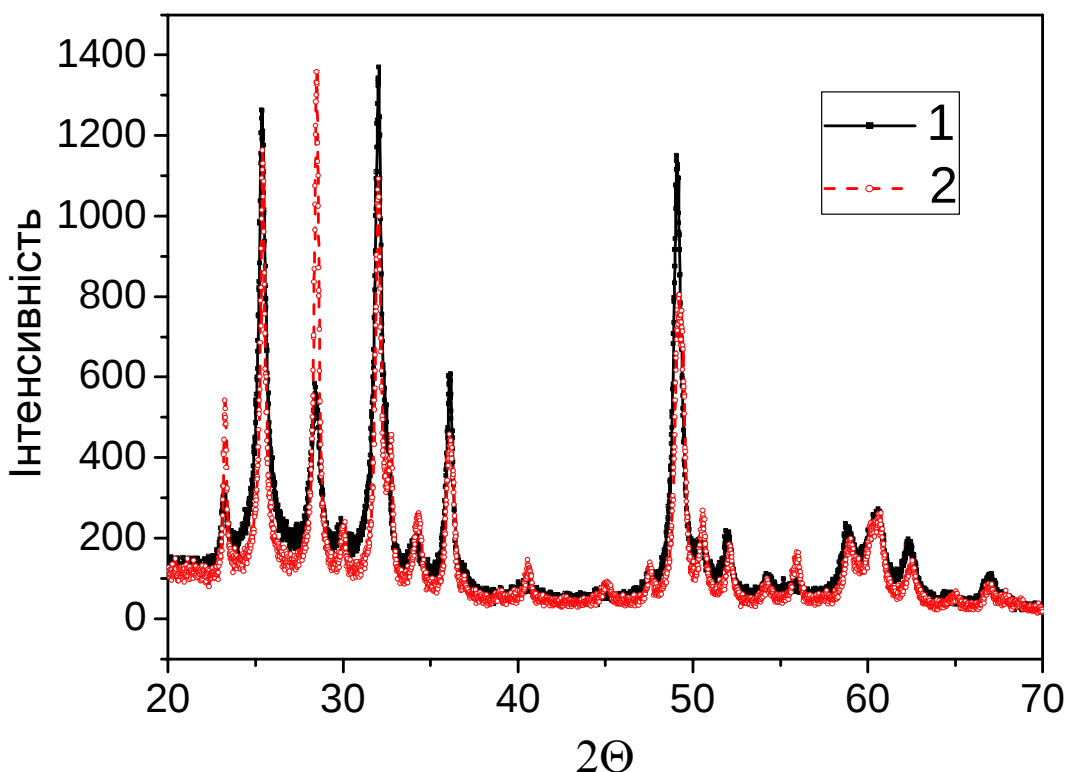


Рис. 4.20. Рентгенівські дифрактограми плюмбум(IV) оксиду одержаного при густини струму  $5 \text{ мА/см}^2$  і температурі  $25^\circ\text{C}$  з електролітів наступного складу: 1 -  $0,1 \text{ М Pb(NO}_3)_2 + 1,0 \text{ М HNO}_3$ ; 2 -  $0,1 \text{ М Pb(NO}_3)_2 + 1,0 \text{ М HNO}_3 + 0,1 \text{ М NaMS}$

Як можна бачити з даних представлених на рис. 4.21, зміна концентрації натрій метансульфонату від 0,2 до 1,2 моль/дм<sup>3</sup> практично не впливає на текстуру осадів, одержаних при густині струму 5мА/см<sup>2</sup> і температурі 25 °С, що перебуває у повній відповідності даним рентгенофазового аналізу (табл. 4.2). Усі осади є полікристалічними. Максимальні інтенсивності проявляються для граней (110)  $2\Theta = 25,40$ , (011)  $2\Theta = 31,90$  і (121)  $2\Theta = 49,10$   $\beta$ -фази, а також (111)  $2\Theta = 28,50$   $\alpha$ -фази.

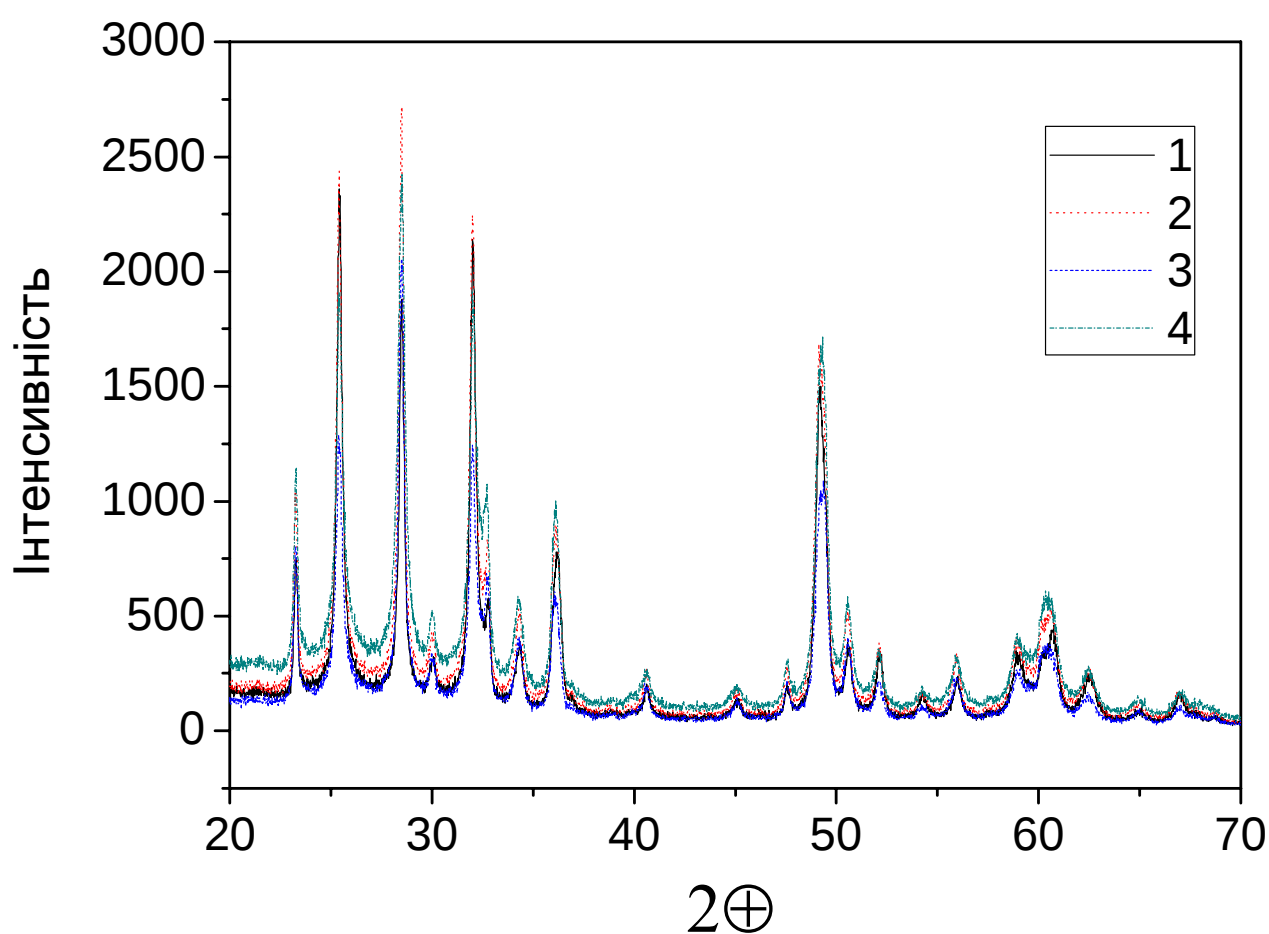


Рис. 4.21. Рентгенівські дифрактограми плюмбум(IV) оксиду одержаного при густині струму 5 мА/см<sup>2</sup> і температурі 25 °С з електролітів із різним вмістом натрій метансульфонату 0,1 М Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 1,0 М HNO<sub>3</sub> + X М NaMS: 1 – 0,2; 2 – 0,4; 3 – 0,6; 4 – 1,2

Надалі дослідження проводили в метансульфонатних електролітах, які не вміщували нітрат-іони при більш високих густинах струму які складали близько  $10 \text{ мА/см}^2$ . У цих умовах ВС все ще 100%, але швидкість осадження більша, що дозволяє навіть одержувати покриття значної товщини протягом прийняттого часу при вмісті плюмбум метансульфонату  $0,1 \text{ моль/дм}^3$ . Значний інтерес представляє вплив товщини (часу осадження) покриття на його фазовий склад. Необхідно брати до уваги, що при осадженні покриттів невеликої товщини, певний вплив на його текстуру і фазовий склад може виявляти природа підложки. Цей ефект проявляється нетривалий час, а потім осадження здійснюється на плюмбум(IV) оксид.

Таблиця 4.3.

Вплив товщини покриття на фазовий склад  
плюмбум(IV) оксиду, одержаного з метансульфонатних розчинів  
(умови осадження:  $10 \text{ мА/см}^2$ ,  $25^\circ\text{C}$ )

| Склад електроліту і товщина покриття                                   | Вміст $\alpha$ – фази, % | Вміст $\beta$ – фази, % |
|------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-------------------------|
| $0,1 \text{ М Pb}(\text{MS})_2 + 0,1 \text{ М MSA}$                    | 17                       | 83                      |
| $0,1 \text{ М Pb}(\text{MS})_2 + 0,1 \text{ М MSA}, (500 \text{ мкм})$ | 21                       | 79                      |
| $0,1 \text{ М Pb}(\text{MS})_2 + 1 \text{ М MSA}$                      | 90                       | 10                      |
| $0,1 \text{ М Pb}(\text{MS})_2 + 1 \text{ М MSA}, (500 \text{ мкм})$   | 60                       | 40                      |

Як впливає з одержаних результатів (табл. 4.3), фазовий склад покриттів змінюється зі збільшенням товщини покриття, при цьому напрямок цієї зміни залежить від вмісту метансульфонової кислоти в електроліті. Так, наприклад, при маленькій кислотності ( $0,1 \text{ моль/дм}^3$ ) покриття, в основному, складається з  $\beta$ -фази і за цим показником незначно відрізняється від плюмбум(IV) оксиду, одержаного з нітратних розчинів (табл. 4.2 і 4.3). Збільшення товщини покриття на порядок (до 500 мкм) веде до незначного зменшення вмісту  $\beta$ -фази (на 4%), тобто для систем даного типу зміною

фазового складу зі збільшенням товщини покриття можна зневажити. Текстура одержаних покриттів також практично не відрізняється. Суттєво відмінна ситуація спостерігається при осадженні з електролітів з великою концентрацією метансульфонової кислоти ( $1,0 \text{ моль/дм}^3$ ). У першу чергу треба відзначити, що на 90% таке покриття складається з  $\alpha$ -фази. При цьому необхідно зазначити, фазовий склад покриттів суттєво відрізняється для метансульфонатних і змішаних нітратних-метансульфонатних електролітів навіть при однаковій концентрації метансульфонат-іонів і кислотності розчинів. Це вказує на значний вплив нітрат-іонів на кристалізацію плюмбум(IV) оксиду в тому числі і у змішаних нітратних-метансульфонатних електролітах. Це було показано в попередньому розділі, хоча їх значення і не зовсім зрозуміле, оскільки нітрат-іони не утворюють комплексних сполук і не можуть специфічно сорбуватися на поверхні електрода. Можливо, відмінності полягають у природі проміжних сполук  $\text{Pb(III)}$  і  $\text{Pb(IV)}$ , які утворюються в процесі електроосадження плюмбум(IV) оксиду, що закономірно відбивається на фазовому складі і фізико-хімічних властивостях  $\text{PbO}_2$ .

Збільшення товщини покриття на порядок (до 500 мкм) приводить до істотного зменшення вмісту  $\alpha$ -фази (до 60%). При цьому подальше збільшення товщини покриття до 1000 мкм не приводить до зміни фазового складу покриттів. Текстура покриттів при збільшенні їх товщина також залишається практично незмінною (рис. 4.22). При цьому на дифрактограмі суттєво збільшуються інтенсивності граней  $(110) 2\Theta = 25,40$ ,  $(011) 2\Theta = 31,90$  і  $(121) 2\Theta = 49,10$   $\beta$ -фази, що й приводить до збільшення вмісту останньої.

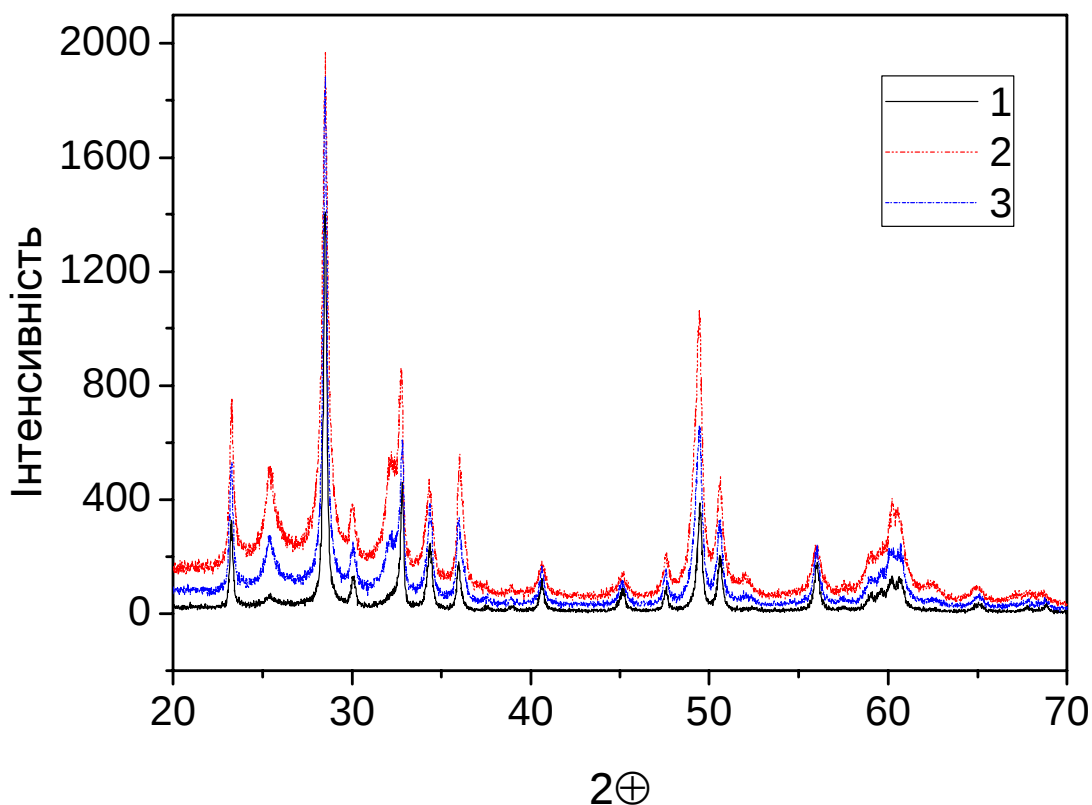


Рис. 4.22. Рентгенівські дифрактограми плюмбум(IV) оксиду різної товщини одержаного при густині струму  $10\text{mA}/\text{cm}^2$  і температурі  $25^\circ\text{C}$  з електроліту  $0,1\text{ M Pb}(\text{MS})_2 + 1\text{ M MSA}$ : 1 – 50 мкм; 2 – 500 мкм; 3 – 1000 мкм

Як впливає з табл. 4.4, збільшення концентрації кислоти, як у нітратному, так і у випадку метансульфонатного електролітів, приводить до зростання вмісту  $\alpha$ -фази.

При цьому, за концентрації кислоти  $0,1\text{ моль}/\text{дм}^3$  фазовий склад покриттів, одержаних з нітратних і метансульфонатних електролітів, відрізняється незначно. Причиною цього, швидше за все, є незначна різниця в складі електроактивних часточок Плюмбуму. При співвідношенні метансульфонат-іонів до іонів Плюмбуму 3:1, близько 60% сполук Плюмбуму перебуває у вигляді  $\text{Pb}^{2+}$ , а комплексні сполуки представлені, в основному, однозарядним катіоном.

Таблиця 4.4.

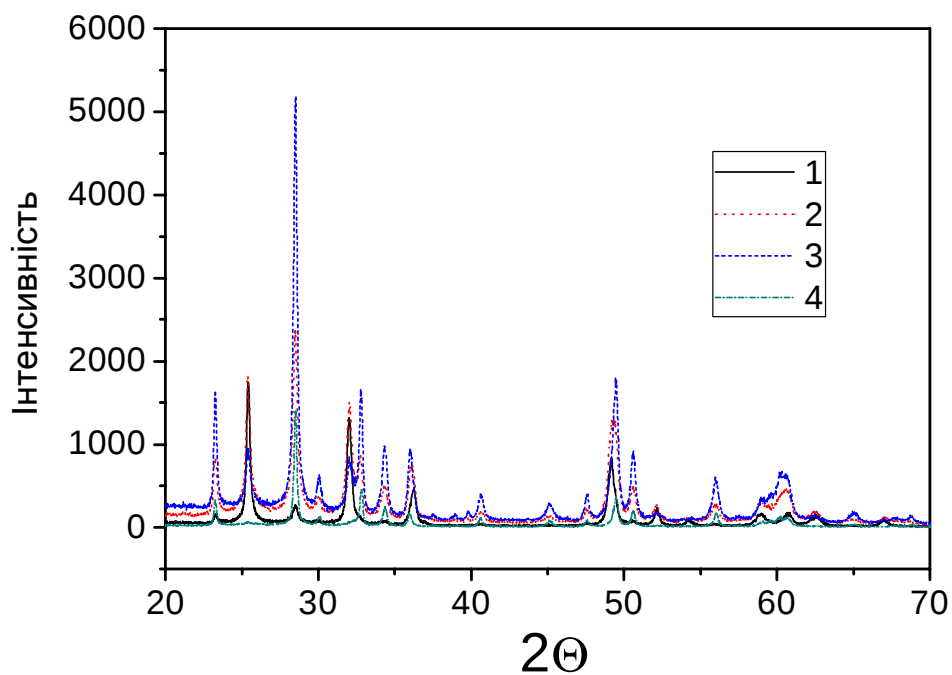
Вплив вмісту кислоти на фазовий склад плюмбум(IV) оксиду,  
 одержаного з метансульфонатних і нітратних розчинів  
 (умови осадження: 10 мА/см<sup>2</sup>, 25 °С)

| Склад електроліту                                                 | Вміст α – фази, % | Вміст β – фази, % |
|-------------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|
| 0,1 М Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 1,0 М HNO <sub>3</sub>  | 25,0              | 75,0              |
| 0,1 М Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 0,5 М HNO <sub>3</sub>  | 19,1              | 80,9              |
| 0,1 М Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 0,25 М HNO <sub>3</sub> | 6,2               | 93,8              |
| 0,1 М Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 0,1 М HNO <sub>3</sub>  | 13,6              | 86,4              |
| 0,1 М Pb(MS) <sub>2</sub> + 1 М MSA                               | 90,0              | 10,0              |
| 0,1 М Pb(MS) <sub>2</sub> + 0,5 М MSA                             | 74,1              | 25,9              |
| 0,1 М Pb(MS) <sub>2</sub> + 0,25 М MSA                            | 50,1              | 49,9              |
| 0,1 М Pb(MS) <sub>2</sub> + 0,1 М MSA                             | 17,0              | 83,0              |

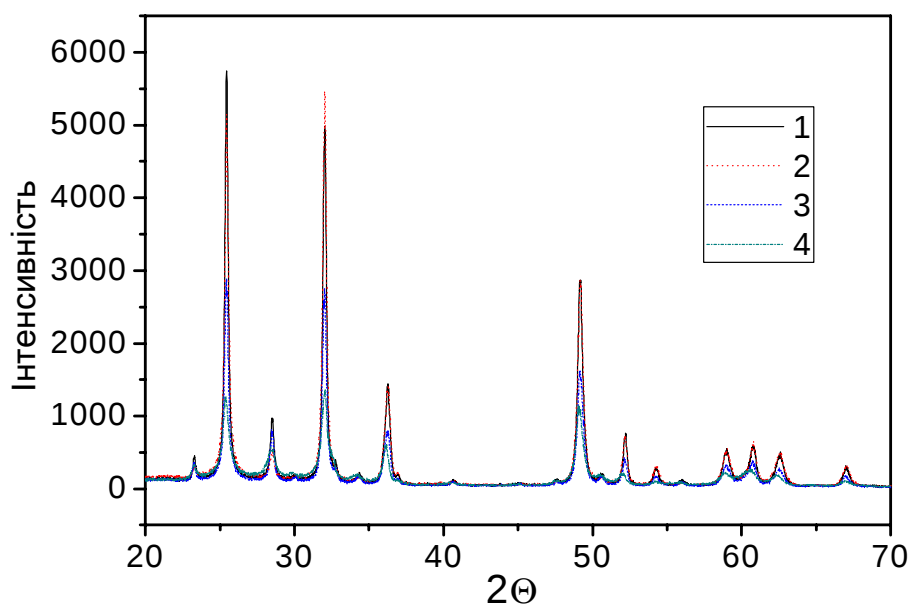
Виявлені відмінності, обумовлені, імовірно, специфічною адсорбцією метансульфонат-іонів на плюмбум(IV) оксиду. Зі зростанням концентрації метансульфонової кислоти росте не тільки кислотність, але і вищезгадане співвідношення, яке при концентрації в 1 моль/дм<sup>3</sup> уже становить 12:1. За таких умов основною фазою плюмбум(IV) оксиду, одержаного з метансульфонатного електроліту, стає α-фаза. Кислотність, швидше за все, впливає на склад і будову проміжних оксигенвмісних сполук Pb(III) і Pb(IV), які утворюються при електроосадженні плюмбум(IV) оксиду в стадіях (4.2) і (4.3). Останні безпосередньо беруть участь у кристалізації PbO<sub>2</sub>, тому їх склад і заряд відбивається як на закономірностях кристалізації, так і фазовому складі осадів. Зниження кислотності буде сприяти депротонуванню гідроксильних груп, що полегшить формування плюмбум(IV) оксиду.

Як впливає з рентгенівських дифрактограм (рис. 4.23) текстури кожної серії покриттів, одержаних з метансульфонатних і нітратних розчинах змінюються незначно, однак, судячи з інтенсивностей і півширині піків

залежність розміру кристалів від вмісту кислоти проходить через максимум.



а



б

Рис. 4.23. Рентгенівські дифрактограми плюмбум(IV) оксиду одержаного при густини струму  $10 \text{ mA/cm}^2$  і температурі  $25^\circ\text{C}$  із електролітів: а -  $0,1 \text{ M Pb(MS)}_2 + X \text{ M MSA}$ ; б -  $0,1 \text{ M Pb(NO}_3)_2 + X \text{ M HNO}_3$ . З різним вмістом кислоти (M): 1 – 0,1; 2 – 0,25; 3 – 0,5; 4 – 1,0

Спочатку вони зростають, а потім падають, досягаючи мінімальних розмірів при концентрації кислоти 1 моль/дм<sup>3</sup>.

Для оцінювання впливу адсорбції ПАР на фазовий склад і текстуру одержуваних осадів до нітратних та метансульфонатних електролітів додавали натрій додецилсульфату. Як було показано раніше [332], даний ПАР адсорбується на PbO<sub>2</sub>, однак при цьому практично не впливає на механізм і кінетику утворення плюмбум(IV) оксиду. При цьому, як і слід було сподіватися, ПАР впливає на закономірності кристалізації PbO<sub>2</sub> (розділ 3).

Незважаючи на незначні зміни фазового складу під дією ПАР на рентгенівських дифрактограмах спостерігаються значні зміни в інтенсивностях і ширині окремих піків (рис. 4.24), що вказує на варіацію розмірів кристалів. У цілому, згідно з даними, наведеними на рис. 4.24, осад проявляє подібну текстуру і є полікристалічним.

Таблиця 4.5.

Вплив натрій додецилсульфату (ПАР) на фазовий склад плюмбум(IV) оксиду, одержаного з метансульфонатних і нітратних електролітів (умови осадження: 10 мА/см<sup>2</sup>, 25 °С)

| Склад електроліту                                                                       | Вміст α – фази, % | Вміст β – фази, % |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|
| 0,1 М Pb(MS) <sub>2</sub> + 1 М MSA                                                     | 90                | 10                |
| 0,1 М Pb(MS) <sub>2</sub> +1 М MSA +3 10 <sup>-5</sup> М ПАР                            | 93                | 7                 |
| 0,1 М Pb(MS) <sub>2</sub> +1 М MSA+7 10 <sup>-5</sup> М ПАР                             | 93                | 7                 |
| 0,1 М Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 1 М HNO <sub>3</sub>                          | 25                | 75                |
| 0,1 М Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +1 М HNO <sub>3</sub> +3 10 <sup>-5</sup> М ПАР | 27                | 73                |
| 0,1 М Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +1 М HNO <sub>3</sub> +7 10 <sup>-5</sup> М ПАР | 27                | 73                |

Як правило, наявність ПАР в розчинах електролітів при електроосадженні металів зменшує полікристалічність осадів і приводить до падіння розмірів кристалів [42]. У даному випадку, спостерігаються

нестандартні ефекти, коли після введення ПАР як у метансульфонатні (рис. 4.24), так і нітратні електроліти, повністю зберігаються рефлексивні всієї граней. При цьому залежність розміру кристалів від концентрації ПАР має екстремальний характер, спочатку збільшуючись, а потім трохи зменшуючись. Спостережуваний ефект обумовлений формуванням плюмбум(IV) оксиду не тільки на міжфазній межі електрод–електроліт, але і в об'ємі розчину, що суттєво відрізняє електроосадження оксиду від металу. З одного боку, адсорбція ПАР на колоїдних частках  $PbO_2$  в об'ємі розчину буде сприяти їхній агрегації, а на поверхні електрода – до інгібування процесу кристалізації, придушенню зростання окремих граней і зменшення розміру кристалів.

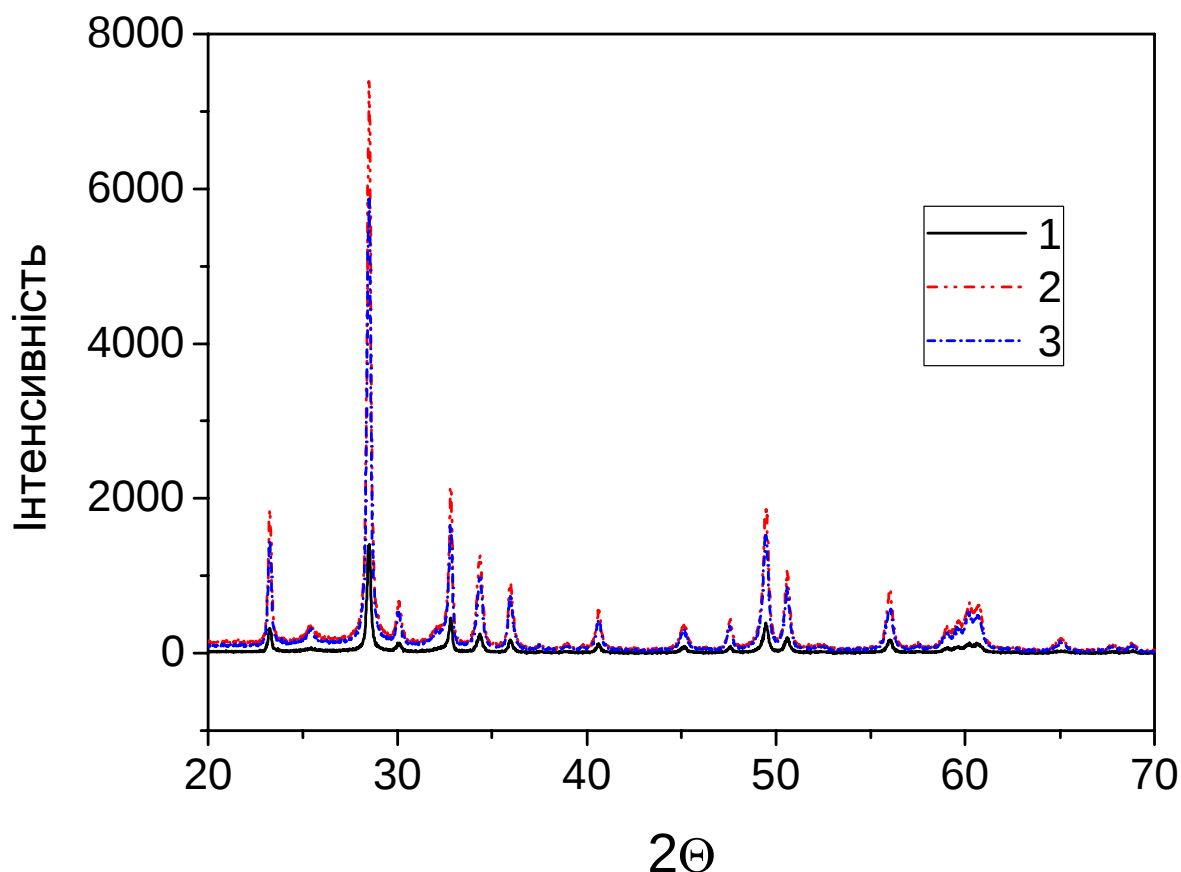


Рис. 4.24. Рентгенівські дифрактограми плюмбум(IV) оксиду одержаного при густини струму  $10 \text{ mA/cm}^2$  і температурі  $25^\circ\text{C}$  з електроліту  $0,1 \text{ M Pb}(\text{MS})_2 + 1 \text{ M MSA}$ , що додатково містить ПАР (натрій додецилсульфат): 1 –  $3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ; 2 –  $7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

Значний інтерес представляє також дослідження впливу умов осадження (густина струму, температура і перемішування) на фазовий склад і текстуру одержаних осадів плюмбум(IV) оксиду. На відміну від нітратних розчинів [46, 54-57, 60, 330, 331], при електроосадженні плюмбум(IV) оксиду з метансульфонатних електролітів ( $0,1 \text{ M Pb}(\text{MS})_2 + 1 \text{ M MSA}$ ;  $0,1 \text{ M Pb}(\text{MS})_2 + 0,1 \text{ M MSA}$ ) варіювання анодної густини струму в діапазоні  $2 - 10 \text{ mA/cm}^2$  практично не впливає на фазовий склад  $\text{PbO}_2$ .

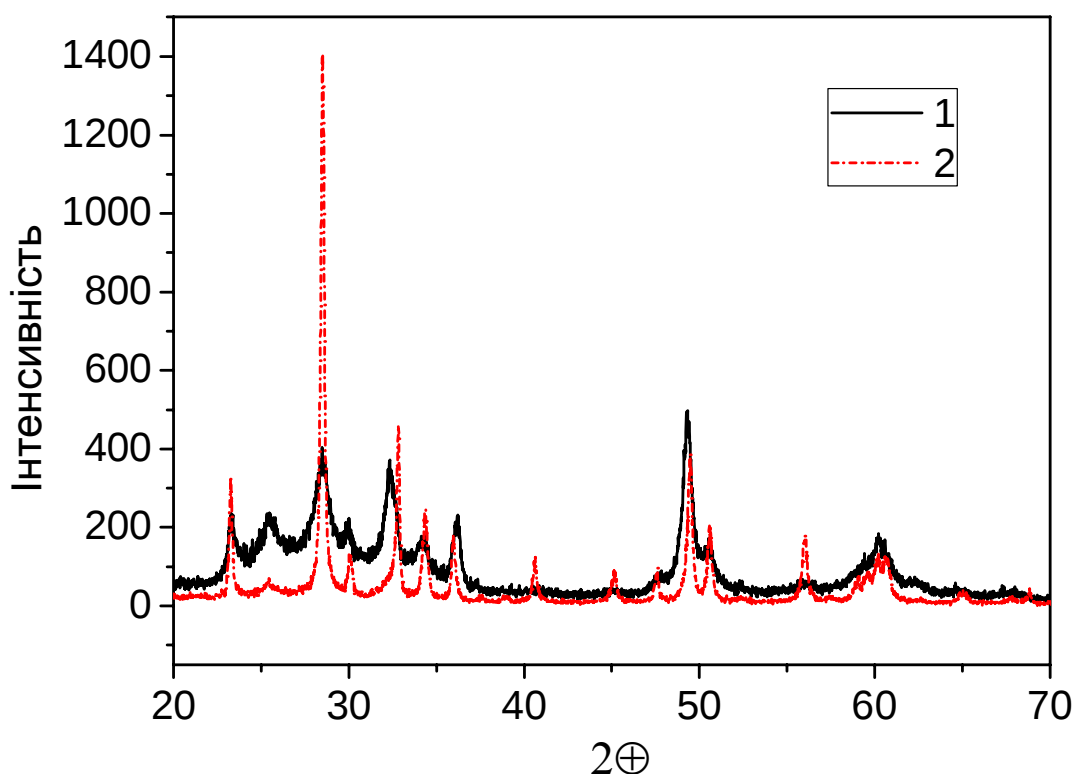


Рис. 4.25. Рентгенівські дифрактограми плюмбум(IV) оксиду одержаного при густини струму  $10 \text{ mA/cm}^2$  з електроліту  $0,1 \text{ M Pb}(\text{MS})_2 + 1 \text{ M MSA}$  при різних температурах: 1 –  $9^\circ\text{C}$ ; 2 –  $25^\circ\text{C}$

Разом з тим, зміна температури як в метансульфонатних, так і нітратних електролітах приводить до зростання вмісту  $\beta$ -фази (табл. 4.6). Необхідно відзначити, що для метансульфонатних електролітів осад, одержаний при  $9^\circ\text{C}$  випадають із загальної залежності, оскільки в них вміст  $\beta$ -фази суттєво більше,

ніж при температурі 25 °С. Як впливає з рентгенівських дифрактограм (рис. 4.25), при 9 °С із метансульфонатних електролітів осаджуються покриття з низькою кристалічністю, тому частина кристалів  $\alpha$ -фази може бути в рентгеноаморфній формі через що нано- або субмікронних розміри і не можуть бути ідентифіковані методом рентгенофазового аналізу.

Таблиця 4.6.

Вплив температури на фазовий склад плюмбум(IV) оксиду, одержаного з метансульфонатних і нітратних електролітів при анодній густині струму 10 мА/см<sup>2</sup>

| Склад електроліту і умови осадження                                    | Вміст $\alpha$ - фази, % | Вміст $\beta$ - фази, % |
|------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-------------------------|
| 0,1 М Pb(MS) <sub>2</sub> + 1 М MSA, 9 °С                              | 59                       | 41                      |
| 0,1 М Pb(MS) <sub>2</sub> + 1 М MSA, 25 °С                             | 90                       | 10                      |
| 0,1 М Pb(MS) <sub>2</sub> + 1 М MSA, 40 °С                             | 83                       | 17                      |
| 0,1 М Pb(MS) <sub>2</sub> + 1 М MSA, 50 °С                             | 67                       | 33                      |
| 0,1 М Pb(MS) <sub>2</sub> + 1 М MSA, 60 °С                             | 33                       | 67                      |
| 0,1 М Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 1 М HNO <sub>3</sub> , 9 °С  | 36                       | 64                      |
| 0,1 М Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 1 М HNO <sub>3</sub> , 25 °С | 25                       | 75                      |
| 0,1 М Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 1 М HNO <sub>3</sub> , 40 °С | 17                       | 83                      |
| 0,1 М Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 1 М HNO <sub>3</sub> , 60 °С | 14                       | 86                      |

При подальшому збільшенні температури як у метансульфонатних, так і нітратних електролітів спостерігається збільшення інтенсивності піків практично всіх граней полікристалічного покриття, знижується ширина напівпіків, що вказує на збільшення розміру кристалів (рис. 4.26). Частково, спостережуваний ефект може бути пов'язаний зі збільшенням швидкості дифузії колоїдних часточок плюмбум(IV) оксиду з подальшим їх включенням у матрицю зростаючого на поверхні осаду.

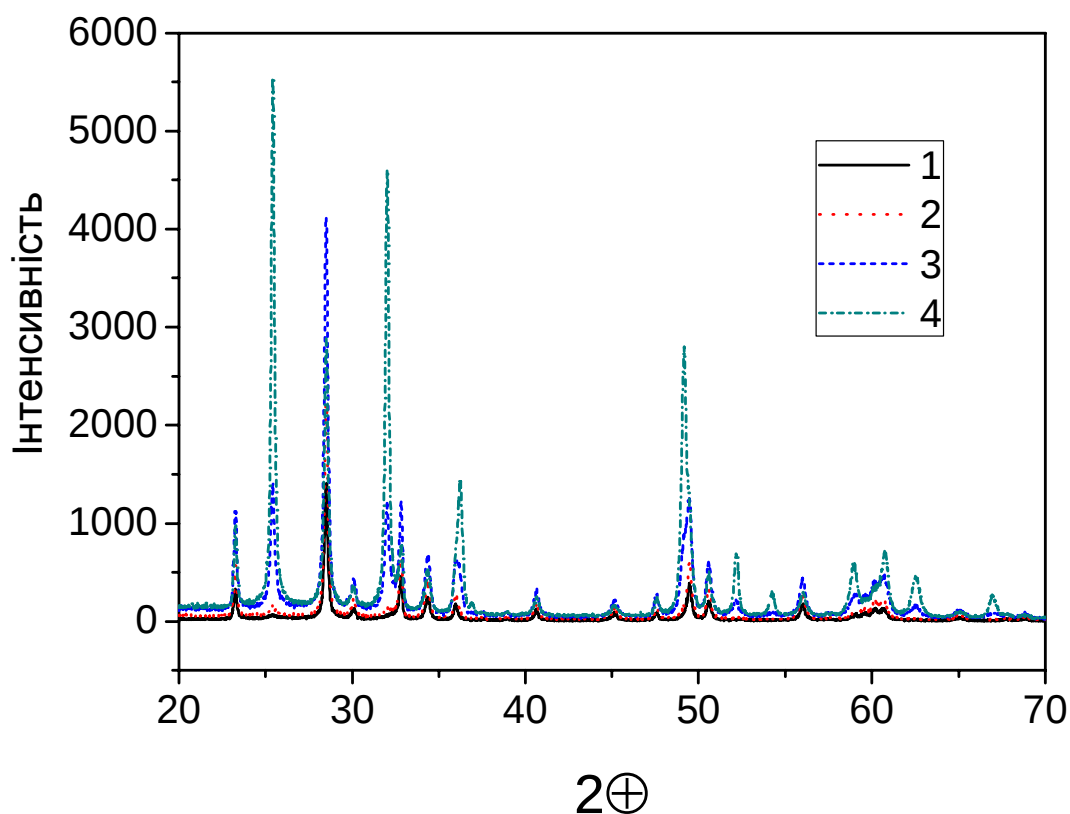


Рис. 4.26. Рентгенівські дифрактограми плумбум(IV) оксиду одержаного при густині струму  $10 \text{ mA/cm}^2$  з електроліту  $0,1 \text{ M Pb}(\text{MS})_2 + 1 \text{ M MSA}$  при різних температурах: 1 -  $25^\circ\text{C}$ ; 2 -  $40^\circ\text{C}$ ; 3 -  $50^\circ\text{C}$ ; 4 -  $60^\circ\text{C}$

Перемішування метансульфонатного електроліту ( $0,1 \text{ M Pb}(\text{MS})_2 + 0,1 \text{ M MSA}$ ,  $10 \text{ mA/cm}^2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $500 \text{ мкм}$ ) приводить до збільшення вмісту  $\alpha$ -фази на 6% (до 27%) при практично незмінній текстурі покриттів (рис. 4.27). При перемішуванні спостерігається зменшення інтенсивності основних граней, проте осад характеризується високим ступенем кристалічності.

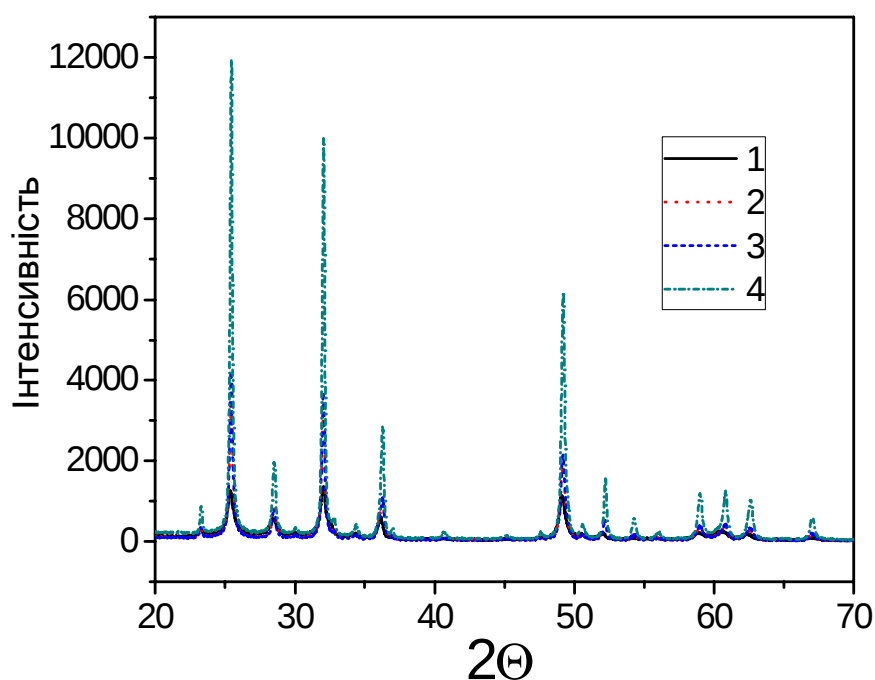


Рис. 4.27. Рентгенівські дифрактограми плюмбум(IV) оксиду товщиною 50 мкм одержаного при густини струму  $10 \text{ mA/cm}^2$  і температурі  $25^\circ\text{C}$  з електроліту  $0,1 \text{ M Pb(MS)}_2 + 0,1 \text{ M MSA}$  при різних гідродинамічних умовах:

1 – без перемішування; 2 – з перемішуванням

Як впливає з одержаних даних, зміна складу метансульфонатного електроліту і умов осадження впливає на фазовий склад плюмбум(IV) оксиду. Основною відмінністю від оксидів, одержаних з нітратних розчинів, є значний вміст  $\alpha$ -фази, яке може змінюватися в межах від 17 до 90%. При цьому осади є полікристалічними і характеризуються меншим розміром кристалів. Усі результати, одержані методом рентгенівської дифракції, перебувають у задовільній згоді з даними СЕМ.

Таким чином, на підставі наведених експериментальних даних можна зробити наступні висновки:

Процес електроосадження плюмбум(IV) оксиду можна описати чотиристадійною кінетичною схемою, у якій електроактивними частками є метансульфонатні комплекси плюмбуму різного складу. Початковою стадією

процесу є електроокиснення води з утворенням на поверхні електрода оксигенвмісних часточок радикального типу  $\text{OH}^{\bullet}_{\text{адс}}$  (4.1). Враховуючи кількість концентрацію води у водяних розчинах і той факт, що гідроксилювання поверхні електрода починає протікати при значно менших потенціалах, ніж процеси виділення кисню і окиснення сполук Плюмбуму, вона є швидкою. Потім перебігає хімічна стадія окиснення  $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)]_n^{(2n)+}$  кисеньвмісними радикалами  $\text{OH}^{\bullet}_{\text{адс}}$  (4.2) з утворенням незакріпленого на поверхні електрода гідроксокомплексу Pb(III) типу  $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_n(\text{OH})]^{(2-n)+}$ , який надалі (4.3) окиснюється в електрохімічній стадії перенесення заряду. При низьких поляризаціях дана стадія є лімітуючою. Екстремальна залежність швидкості реакції від концентрації метансульфонат-іонів обумовлена одночасним впливом двох протилежно спрямованих факторів: зменшенням заряду електроактивних часточок і поверхні електрода з однієї сторони і ефектом інгібування специфічно сорбованими метансульфонат-іонами з іншої. В останній стадії процесу гідроксокомплекси чотиривалентного Плюмбуму розпадаються за хімічним механізмом з утворенням плюмбум(IV) оксиду (4.4). При високій поляризації лімітуючою стадією процесу є доставка комплексних іонів Плюмбуму до електрода.

Залежно від концентрації плюмбум метансульфонату в електроліті і гідродинамічних умов проведення процесу можливо осадження якісних ненапружених осадів з надійною адгезією до підложки товщиною до 2 мм у діапазоні густин струму 2 – 180 мА/см<sup>2</sup>. Зміна складу метансульфонатного електроліту і умов осадження впливає на фазовий склад плюмбум(IV) оксиду. Основною відмінністю від оксидів, одержаних з нітратних розчинів, є значний вміст  $\alpha$ -фази, який може змінюватися в межах від 17 до 90%. При цьому осади є полікристалічними і характеризуються меншим розміром кристалів. Усі результати, одержані методом рентгенівської дифракції, перебувають у задовільній згоді з даними СЕМ.

Основні наукові результати розділу опубліковані в роботах автора [334-339].

## РОЗДІЛ 5

### ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ПЛЮМБУМ(IV) ОКСИДУ, МОДИФІКОВАНОГО ІОННИМИ ДОБАВКАМИ

#### 5.1. Вплив катіонних добавок на електроосадження плюмбум(IV) оксиду з метансульфонатних електролітів

Як відомо [340, 341], хімічний склад плюмбум(IV) оксиду описують досить складною формулою  $(\text{Pb}^{4+}_{(1-x-y)}\text{Pb}^{2+}_y\text{O}^{2-}_{(2-4x-2y)}\text{OH}^{-}_{(4x+2y)})$ , яка виходить з існування двох зон: гідратованої, що складається з іонів  $\text{Pb}^{2+}$ , асоційованих з відповідною кількістю гідроксил-іонів, і кристалічної, у якій іони  $\text{Pb}^{4+}$  у вузлах кристалічної решітки зв'язані з іонами Оксигену  $\text{O}^{2-}$  (рис. 4.1).

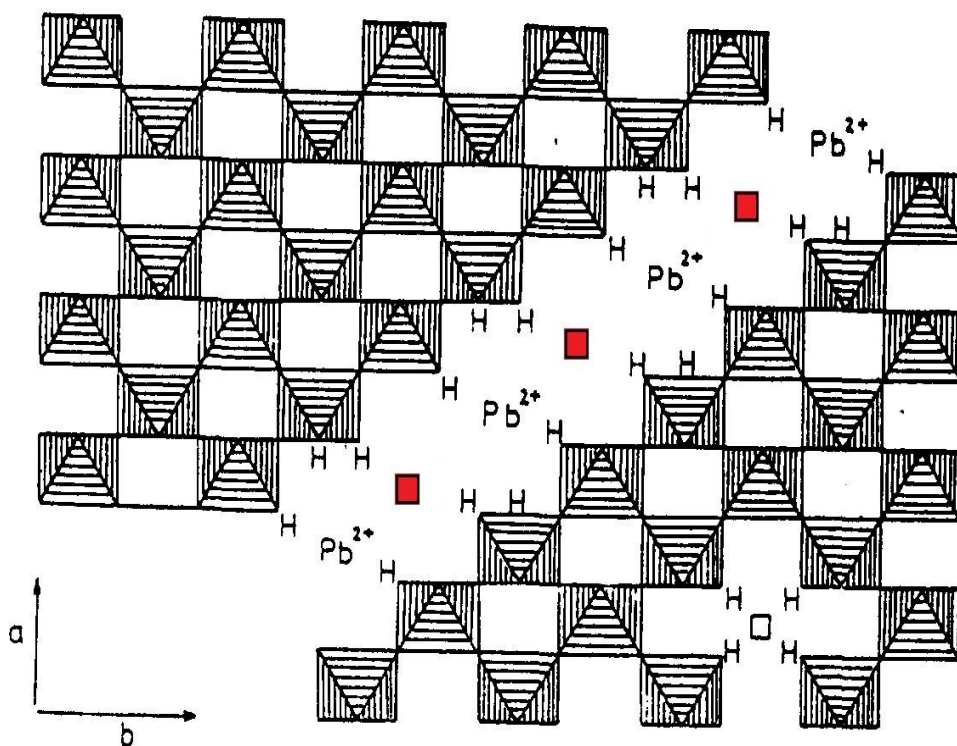


Рис. 5.1. Будова плюмбум(IV) оксиду

Така будова плюмбум(IV) оксиду надає низку можливостей для його модифікування іонними добавками різного типу, які здатні в результаті

впровадження в базовий оксид заміщати як іони плюмбуму  $Pb^{4+}$  і  $Pb^{2+}$ , так і оксигенвмісні іони  $O^{2-}$  і  $HO^-$ . Заміна і одних, і інших приведе до зміни міцності зв'язків оксигенвмісних часточок на поверхні електрода, що у свою чергу може викликати істотну зміну електрокаталітичної активності матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду в реакціях, які перебігають при високих анодних потенціалах за участю оксигенвмісних радикалів. При цьому, особливу увагу слід приділити іонним добавкам у високих (в порівнянні з місцями катіонних вакансій плюмбум(IV) оксиду, у яких стандартно локалізовані  $Pb^{2+}$ ) ступенях окиснення +3 і +4, так і їх фторидним комплексам, оскільки близькість іонних радіусів деяких катіонів з  $Pb^{4+}$  і  $Pb^{2+}$ , а також фторид-іонів з  $O^{2-}$  і  $HO^-$  дозволяє сподіватися вірогідності іонного обміну як у кристалічній, так і гідратованій зонах.

Оскільки в даний час не існує багатоцільових анодних матеріалів, тому у кожному конкретному випадку необхідно розробляти оригінальну методику, що дозволяє одержувати електроди з необхідними функціональними властивостями. Практична можливість одержання матеріалів на основі  $PbO_2$  із заданим складом і властивостями визначається розвитком уявлень про закономірності процесів електроосадження плюмбум(IV) оксиду і включення іонних добавок у зростаючий оксид, виявленням кореляцій між фазовим, хімічним складом покриттів, їх фізико-хімічними властивостями і електрокаталітичною активністю стосовно процесів, що перебігають із перенесенням кисню. Розв'язок поставленого завдання суттєво ускладнюється як відсутністю єдиної теорії електрокаталізу, так і методології одержання електрокаталізаторів із заданим складом, фізико-хімічними і електрохімічними властивостями. При цьому необхідно відзначити, що в метансульфонатних електролітах, на відміну від перхлоратних і нітратних, такі дослідження практично не проводили. Таким чином, проведення досліджень у даному напрямі є необхідним і актуальним завданням.

У даному розділі розглянутий вплив низки катіонних добавок або їх фторидних комплексів ( $Bi^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $[NiF_6]^{2-}$ ,  $[SnF_6]^{2-}$ ) на закономірності

електроосадження плюмбум(IV) оксиду з метансульфонатних електролітів і фізико-хімічні властивості одержаних матеріалів.

На рис. 5.2 наведені типові циклічні вольтамперограми, які за своїм характером подібні до ЦВА за відсутності добавок, однак відрізняються одна від одної кількісними характеристиками залежно від природи і концентрації доданих іонів.

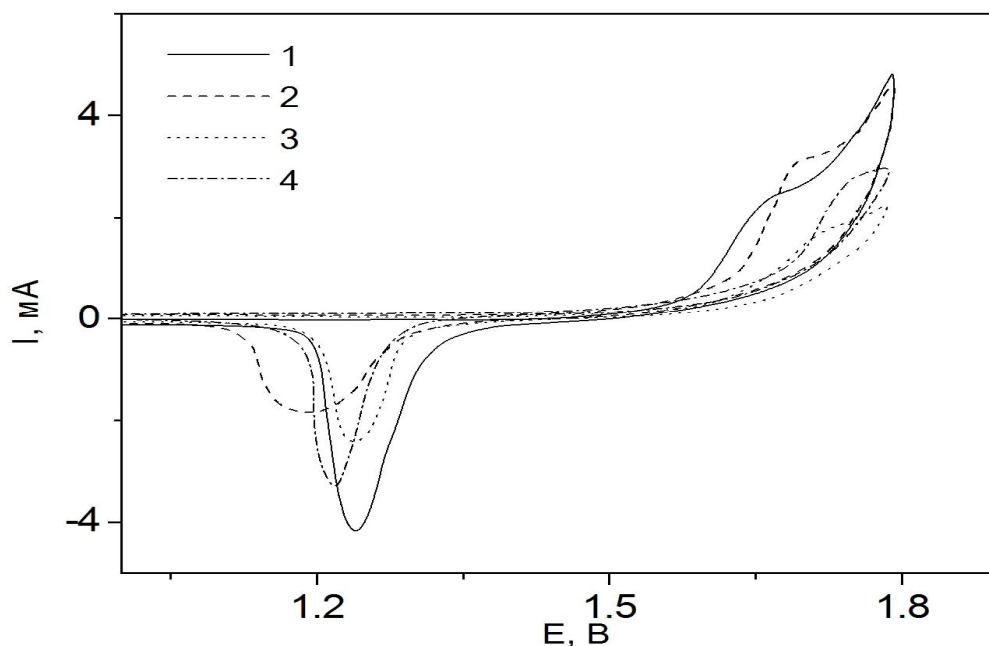


Рис. 5.2. Циклічні вольтамперограми на Pt дисковому електроді в розчинах: 0,01 М  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$  + 1 М  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  (1); (1) + 0,01 М  $\text{Bi}^{3+}$  (2); (1) + 0,001 М  $\text{Ce}^{3+}$  (3); (1) + 0,01 М  $\text{Sn}^{4+}$  (4).  $V=100$  мВ/с

Як впливає з одержаних даних (рис. 5.3, криві 2 і 3), при збільшенні концентрації іонних добавок в електроліті осадження, кількість електрики, що витрачається на відновлення оксиду, суттєво зменшується, це вказує на гальмування процесу електроосадження плюмбум(IV) оксиду. При цьому, положення піку зміщається в сторону менших потенціалів. Швидше за все, спостережуваний ефект проявляється в результаті адсорбції іонних добавок на

поверхні електрода [328], що у свою чергу може привести до зміни фазового складу утворюваних осадів [60, 154, 328]. Вплив іонних добавок на закономірності електрокристалізації  $\text{PbO}_2$  було розглянуто в розділі 3.

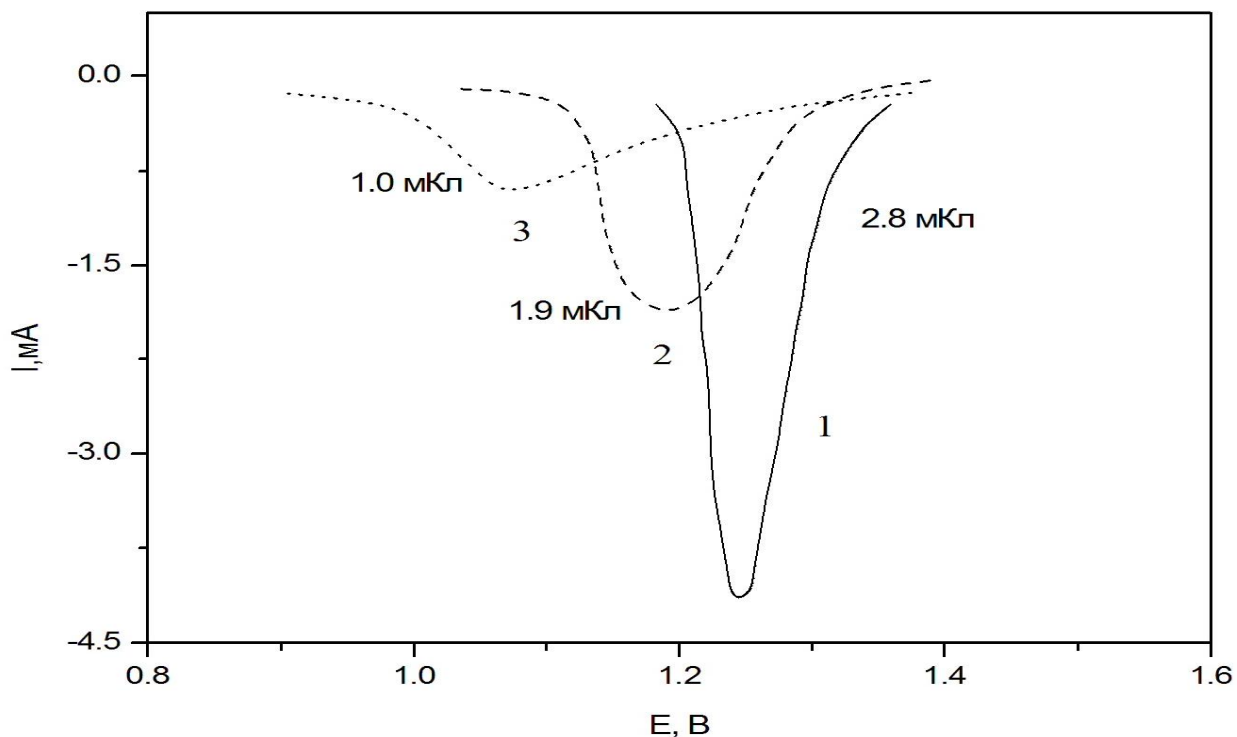


Рис. 5.3. Катодні галузі циклічних вольтамперограм на Pt дисковому електроді в розчинах:  $0,01 \text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 1 \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  (1); (1) +  $0,001 \text{ M Bi}^{3+}$  (2); (1) +  $0,01 \text{ M Bi}^{3+}$  (3).  $V=100 \text{ мВ/с}$

На рис. 5.4 наведені ЦВА, одержані в присутності у розчині комплексних іонів. Як і для катіонних добавок, вони також приводять до зменшення струму піка катодного відновлення плюмбум(IV) оксиду і зниження анодного струму на експонентній ділянці кривих. Спостережувані ефекти вказують на зменшення швидкості процесу виділення кисню і гальмування реакції електроокиснення  $\text{Pb}^{2+}$ . Швидкість останньої залежить від природи іонної добавки, зменшуючись у випадку  $[\text{SnF}_6]^{2-}$ .

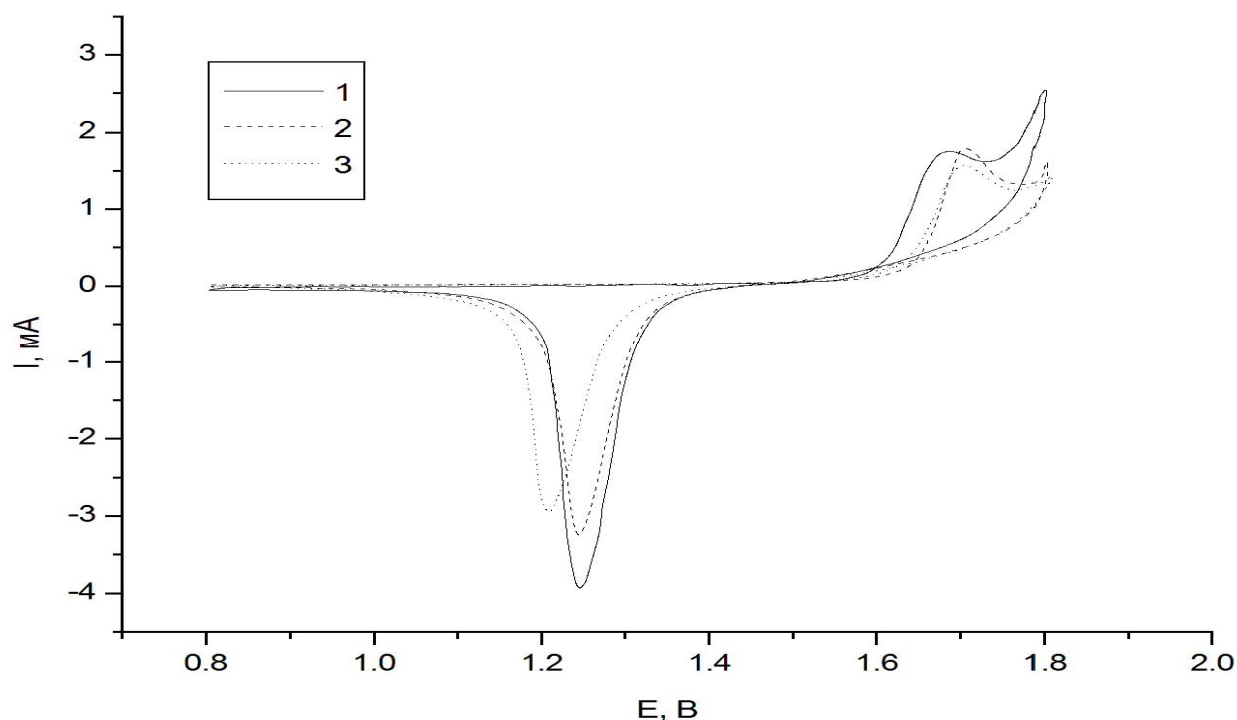


Рис. 5.4. Циклічні вольтамперограми на Pt дисковому електроді в розчинах: 0,01 М  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$  + 1 М  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  (1) + 0,01 М X, де X –  $[\text{NiF}_6]^{2-}$  (2),  $[\text{SnF}_6]^{2-}$  (3);  $V=100$  мВ/с

Для виключення впливу стадії кристалізації були одержані як сумарні, так парціальні стаціонарні поляризаційні криві (рис. 5.5.). В області низьких поляризацій (ділянка I на рис. 5.5а), залежності потенціалу E від логарифму густини струму  $\log j$ , побудовані з I-E кривих, лінійні ( $r=0,99$ , рис. 5.5б), що вказує на кінетичний контроль процесу електроосадження плюмбум(IV) оксиду. При наявності іонів добавок спостерігається деяке зменшення швидкості утворення плюмбум(IV) оксиду, про що свідчить зниження парціального струму окиснення іонів Плюмбуму (рис. 5.5, крива 4).

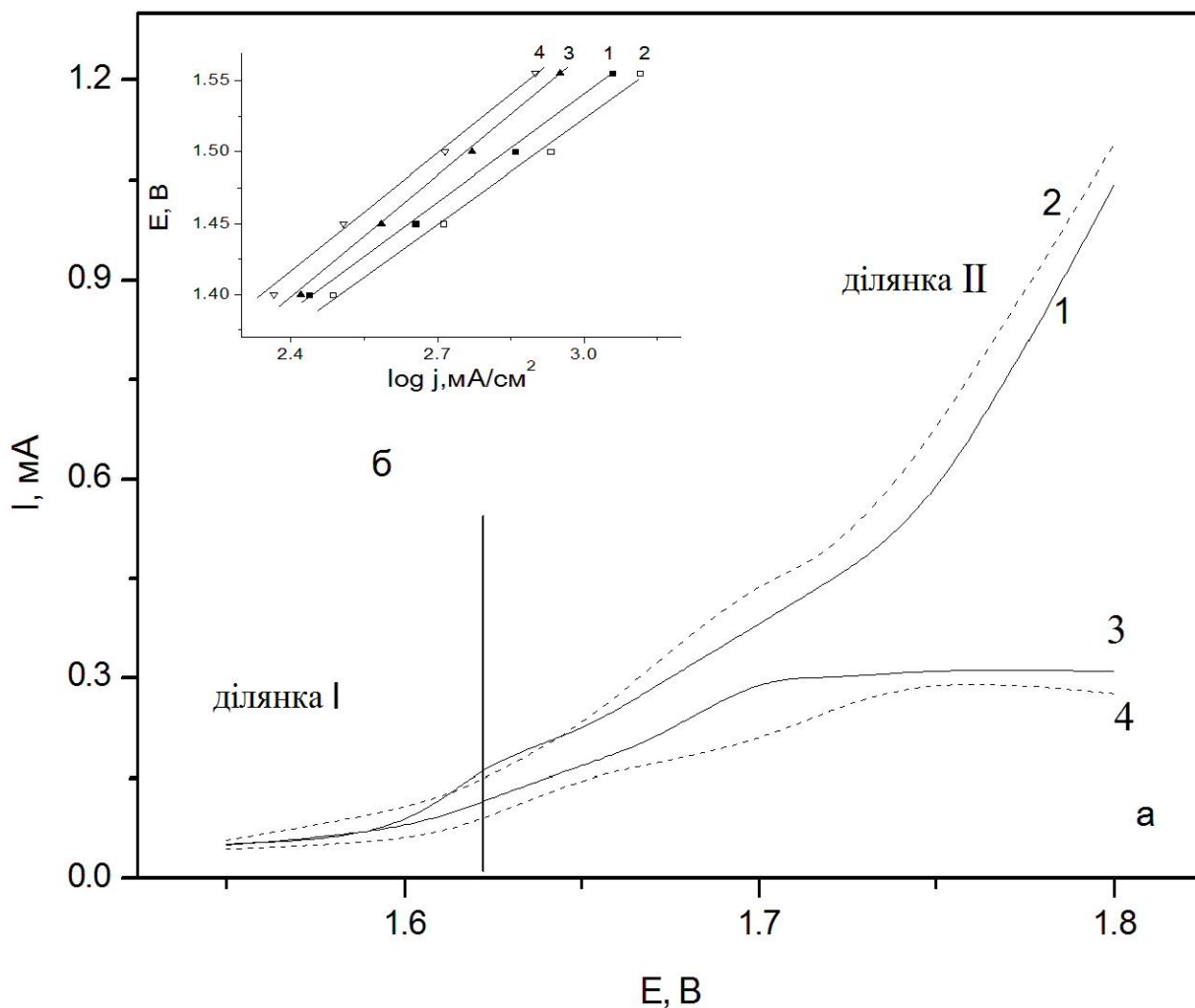


Рис. 5.5. Стаціонарні поляризаційні криві сумарних (1, 2) і парціальних (3, 4) струмів електроосадження  $\text{PbO}_2$  на Pt дисковому електроді (а) і графік залежності  $E$  від  $\log j$  для осадження плюмбум(IV) оксиду в області низьких потенціалів (б) у розчинах: 0,01 М  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$  + 1 М  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  (1, 3) і 0,01 М  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$  + 1 М  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  + 0,001 М  $\text{Bi}^{3+}$  (2, 4)

Для визначення числа електронів, які брали участь у лімітуючій стадії, і коефіцієнтів перенесення реакції електроокиснення  $\text{Pb}^{2+}$  використовували метод вольтамперометрії з лінійним розгорненням потенціалу. Характеристичною величиною в цьому методі є пік анодного струму на I-E кривій, величина якого залежить від швидкості розгорнення потенціалу (рис. 5.6), як для оборотного, так і для необоротного процесів. Зі збільшенням швидкості розгорнення потенціалу анодний пік зміщується в напрямі

збільшення  $E$ , що вказує на необоротне перенесення електрона. Число електронів, які брали участь у швидкісствизначальній стадії, було розраховано за рівнянням Делахея [60, 280].

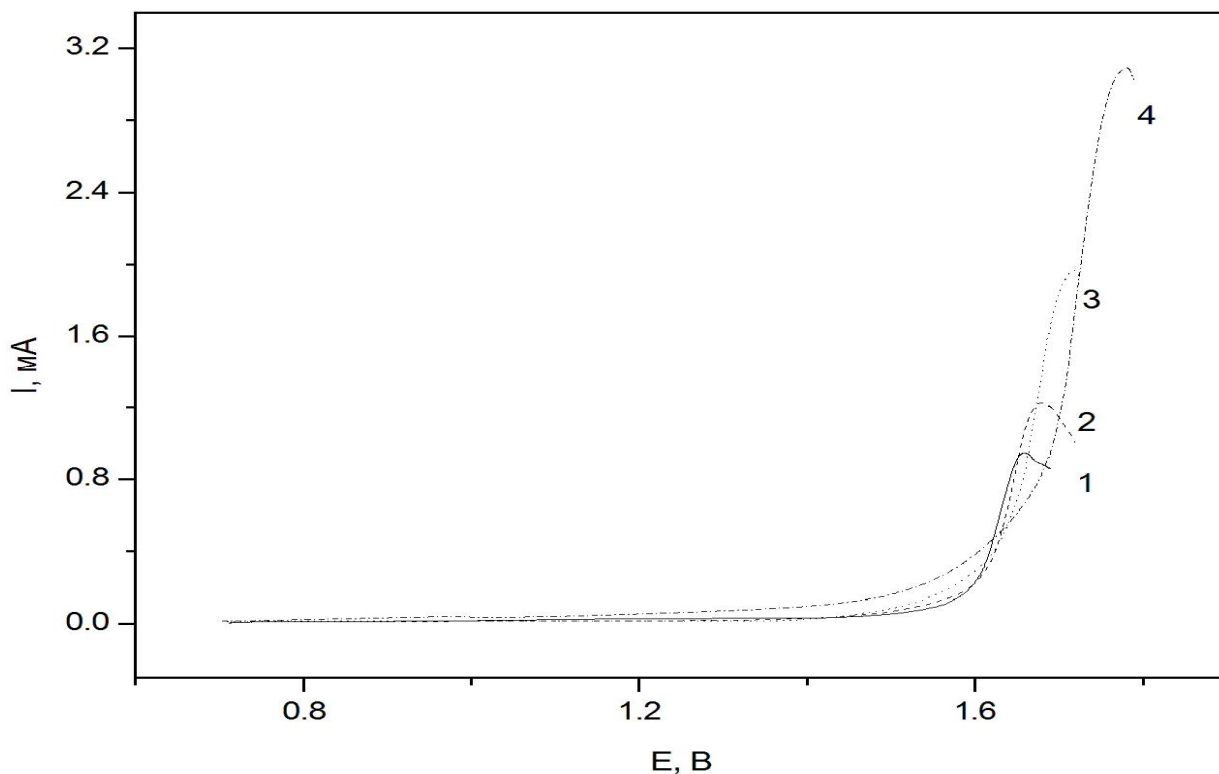


Рис. 5.6. Анодні вольтамперограми на Pt дисковому електроді в  $0,01 \text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 1 \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 0,01 \text{ M Sn}^{4+}$  при різних швидкостях розгорнення потенціалу, мВ/с: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 50; 4 – 100

У всіх випадках число електронів у лімітуючій стадії дорівнює одиниці. Це підтверджує стадійність перенесення заряду і існування двох окремих одноелектронних стадій реакції утворення  $\text{PbO}_2$ , як показано в кінетичній схемі (4.1) – (4.4).

Гетерогенні константи швидкостей процесу електроокиснення  $\text{Pb(II)}$  були розраховані за рівнянням Каутеску-Левіча [20, 46, 54, 280, 329] із залежностей  $1/I$  від  $1/\omega^{1/2}$ . Як впливає з одержаних даних, присутність в електроліті осадження іонів  $\text{Bi}^{3+}$  приводить до значного зменшення константи

швидкості від  $14,9 \times 10^{-4}$  м/с до  $8,6 \times 10^{-4}$  м/с при збільшенні концентрації  $\text{Bi}^{3+}$  від 0 до 0,01М (табл. 5.1). Характер зміни констант швидкостей перебуває в задовільній згоді з даними вольтамперометрії (рис. 5.3).

Як впливає з табл. 5.1, відчутне інгібування процесу спостерігається тільки при наявності катіонних добавок Бісмуту і Церію, у той час як для комплексних іонів Нікелю і Стануму константи швидкості майже не відрізняються від значень, одержаних у базовому електроліті. Аналогічний ефект виявлений і для іонів Стануму.

Таблиця 5.1

Вплив добавок на електроосадження  $\text{PbO}_2$  на Pt–ОДЕ ( $E = 1,7$  В)

| Електроліт осадження                                                                    | Константа швидкості гетерогенної реакції, $k \cdot 10^4$ , м/с |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| 0,01 М $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 1$ М $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (X) | 14,9                                                           |
| (X) + 0,01 М $[\text{NiF}_6]^{2-}$                                                      | 13,9                                                           |
| (X) + 0,01 М $[\text{SnF}_6]^{2-}$                                                      | 13,6                                                           |
| (X) + 0,01 М $\text{Sn}^{4+}$                                                           | 13,4                                                           |
| (X) + 0,001 М $\text{Ce}^{3+}$                                                          | 10,4                                                           |
| (X) + 0,01 М $\text{Bi}^{3+}$                                                           | 8,6                                                            |

Інгібування процесу електроокиснення  $\text{Pb}(\text{II})$  у присутності іонних добавок відбувається також і у метансульфонатних електролітах іншого базового складу, у якому концентрація метансульфонової кислоти знижена на порядок, що вказує на загальний характер спостережуваних явищ. Як впливає з одержаних даних, введення в електроліт модифікуючої добавки приводить до зниження константи швидкості від  $45 \times 10^{-4}$  до  $17 \times 10^{-4}$  м/с при підвищенні концентрації іонів Церію в електроліті від 0 до 0,003 моль/дм<sup>3</sup> (табл. 5.2). Константи швидкості реакції електроокиснення  $\text{Pb}(\text{II})$  у таких електролітах

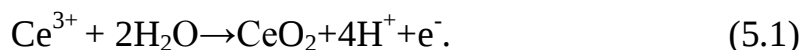
трохи вищі, але підвищення вмісту модифікуючого іона в електроліті осадження також приводить до інгібування реакції.

Таблиця 5.2

Вплив Ce(III) на електроосадження PbO<sub>2</sub> на Pt–ОДЕ (E= 1,55 В)

| Електроліт осадження                                                                                                           | Константа швидкості гетерогенної реакції, $k \cdot 10^4$ , м/с |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| 0,01 М Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 0,11 М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H                            | 44,8                                                           |
| 0,01 М Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 0,11 М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H + 0,001 М Ce <sup>3+</sup> | 29,8                                                           |
| 0,01 М Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 0,11 М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H + 0,002 М Ce <sup>3+</sup> | 20,7                                                           |
| 0,01 М Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 0,11 М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H + 0,003 М Ce <sup>3+</sup> | 17,3                                                           |

Зниження швидкості реакції утворення плюмбум(IV) оксиду при наявності іонів Ce<sup>3+</sup> спостерігалось і раніше в нітратних розчинах, хоча це явище і не одержало пояснення [342]. Швидше за все, як і у випадку іонів металів групи Феруму [57, 190, 191], гальмування процесу обумовлене адсорбцією Ce<sup>3+</sup> на поверхні електрода, яка надалі може супроводжуватися перебіганням реакції утворення церій(IV) оксиду:



Оскільки реакція (5.1) також може перебігати за участю оксигенвмісних радикалів, що утворюються в стадії (4.1), її реалізація неминуче приведе до зменшення числа активних центрів на поверхні електрода. Адсорбція іонів Ce<sup>3+</sup> на поверхні де утворюється PbO<sub>2</sub> буде також супроводжуватися ефектом блокування, як це спостерігалось у випадку іонів металів групи Феруму, оксидів вентильних металів, поверхнево-активних речовин і поліелектролітів [46, 59, 60, 190, 191, 156, 237, 342].

При збільшенні швидкості обертання електрода спостерігається падіння піка катодного відновлення плюмбум(IV) оксида і анодного струму. Згідно з кінетичною схемою (4.1) – (4.4), запропонованої для метансульфонатних електролітів (Розділ 4), даний ефект вказує на утворення проміжного продукту, незакріпленого на поверхні електрода і здатного до подальших електрохімічних перетворень із перенесенням другого електрона та утворенням плюмбум(IV) оксида. При цьому стадія перенесення другого електрона, є вповільненою при низьких анодних поляризаціях, що приводить до зниження анодного струму зі збільшенням швидкості обертання електрода за рахунок відводу електроактивного проміжного продукту із зони реакції в об'єм розчину.

При збільшенні анодної поляризації (ділянка II, рис. 5.5) на стаціонарній поляризаційній кривій спостерігається граничний струм осадження плюмбум(IV) оксиду. У досліджуваному діапазоні потенціалів значення вимірюваних парціальних струмів електроосадження плюмбум(IV) оксиду залежать від швидкості обертання електрода, підкоряючись рівнянню Левіча (рис. 5.7, фактор кореляції  $r=0,99$ ).

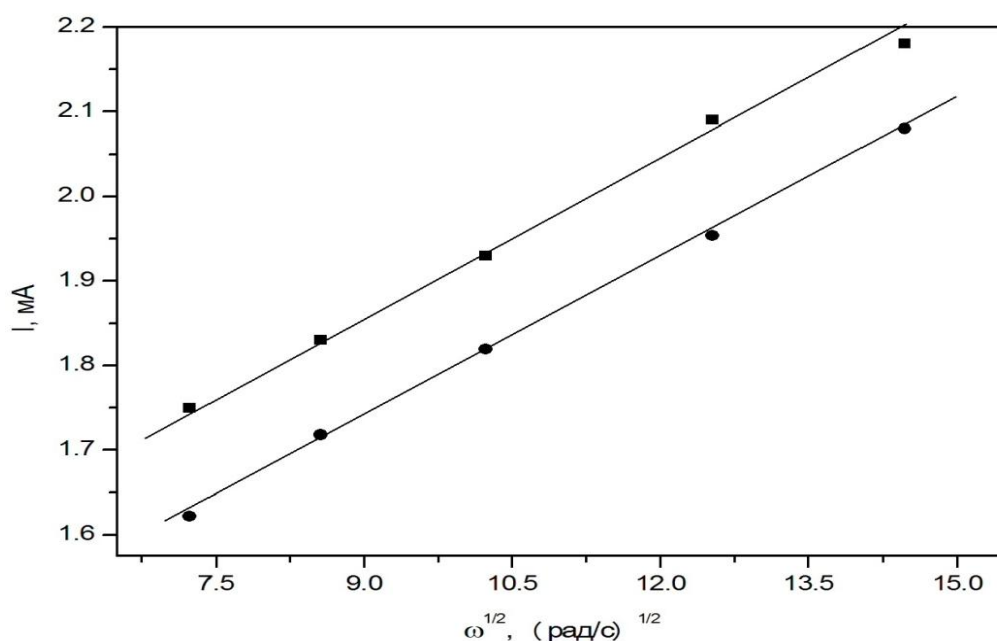


Рис. 5.7. Залежність величини анодного струму ( $E=1,8$  В) від кореня квадратного зі швидкості обертання Pt-ОДЕ в розчинах:  $0,01$  М  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 1$  М  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  (1) і (1) +  $0,001$  М  $\text{Bi}^{3+}$  (2)

Одержані дані вказують на дифузійний контроль процесу при високих анодних поляризаціях [280].

Як впливає з одержаних експериментальних даних, введення в метансульфонатний електроліт іонних добавок не впливає на механізм процесу, однак трохи знижує швидкість стадії перенесення заряду (4.3).

Оскільки процес утворення плюмбум(IV) оксиду перебігає разом з реакцією виділення кисню була отримана залежність виходу за струмом  $\text{PbO}_2$  від потенціалу електроосадження (рис. 5.8).

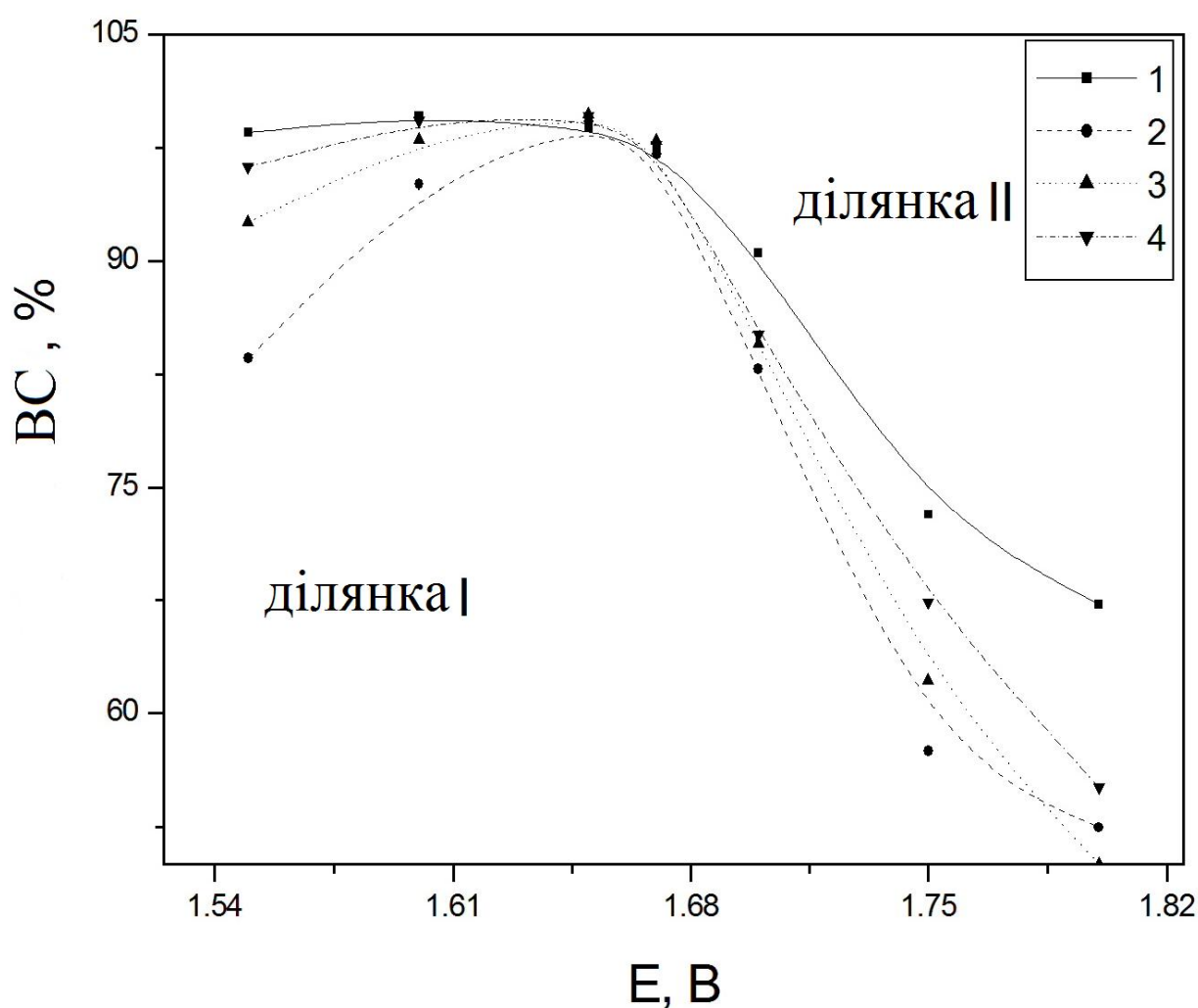


Рис. 5.8. Залежність виходу за струмом  $\text{PbO}_2$  від потенціалу електроосадження з електроліту складу  $0,01 \text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 1 \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  (1); (1) +  $0,01 \text{ M Bi}^{3+}$  (2); (1) +  $0,001 \text{ M Ce}^{3+}$  (3); (1) +  $0,01 \text{ M Sn}^{4+}$  (4)

В області низьких поляризацій (ділянка I) вихід за струмом  $\text{PbO}_2$  може залишатися практично незмінним, близьким до 100% (у базовому електроліті або у тому, що вміщує іонні добавки, які не проявляють власної електрохімічної активності –  $\text{Sn}^{4+}$ ) або зростає до максимально можливого при наявності добавок іонів, здатних до подальшого окиснення ( $\text{Bi}^{3+}$  і  $\text{Ce}^{3+}$ ) зі збільшенням анодної густини струму. У даній області процес осадження контролюється кінетичними стадіями. Якщо добавка практично не інгібує осадження плюмбум(IV) оксиду, то вихід за струмом близький до 100% і практично не залежить від густини струму. У випадку помітного гальмування процесу окиснення іонів  $\text{Pb}^{2+}$  за рахунок адсорбції іонної добавки, яка проявляє власну електрохімічну активність, вихід за струмом зростає зі збільшенням густини струму, поступово наближаючись до 100%. В області II вихід за струмом знижується за рахунок збільшення швидкості реакції виділення кисню при досягненні граничного струму електроосадження оксиду (дифузійний контроль).

Таким чином, спостережувані ефекти впливу іонних добавок на кінетику електроосадження плюмбум(IV) оксиду в метансульфонатних електролітах значною мірою обумовлені природою і концентрацією цих сполук. В основі поверхневих ефектів лежить адсорбція метансульфонат- або фторид-іонів на поверхні діоксидносвинцевого електрода. В області низьких поляризацій, коли процес контролюється стадією перенесення заряду, у загальному вигляді вплив адсорбції на швидкість реакції може бути описаний наступним рівнянням [343]:

$$\frac{i_{\theta}}{i_{\theta=0}} = (1 - \theta) \exp(-S\theta) \exp\left[-\frac{(z + \beta n)F\Delta\psi'(\theta)}{RT}\right] \quad (5.2)$$

Згідно з наведеним рівнянням, адсорбція на електроді метансульфонат- і фторид-іонів може впливати на швидкість стадії розряду-іонізації. Цей вплив обумовлений низкою факторів, які приводять до зміни концентрації реагуючих

часточок у поверхневому шарі і енергії активації електродного процесу. Оскільки величина  $Z$  завжди позитивна, то зменшення значення потенціалу в площині локалізації активованого комплексу  $\psi'$  приведе до збільшення швидкості стадії перенесення заряду, що і спостерігається при дослідженнях в розчинах, що містять метансульфонатні комплекси Плюмбуму або фторидні комплекси Нікелю і Стануму. При адсорбції комплексів або лігандів, що звільнилися після їх іонізації, на поверхні електрода значення  $\psi'$  може не тільки значно зменшитися, але навіть стати негативним за рахунок перезарядження подвійного електричного шару. Зворотний ефект викличе адсорбція катіонів на поверхні оксиду, що приводить до збільшення значення  $\psi'$  і, відповідно, зниженню швидкості стадії перенесення заряду.

Параметр інгібування  $S$ , який входить до рівняння, включає в себе як електростатичну, так і хімічну взаємодію активованого комплексу з адсорбційним шаром, що приводить до збільшення енергії активації стадії перенесення заряду. Збільшення об'ємної концентрації добавки в електроліті приводить до зростання ступеня заповнення  $\theta$  поверхні електрода, що викличе зменшення швидкості стадії перенесення заряду внаслідок блокування активних центрів на поверхні електрода [343].

У випадку комплексних іонів, що мають негативний заряд, в яких як ліганди можуть виступати фторид-іони, здатні до закріплення на поверхні за рахунок утворення хімічних сполук ( $PbF_2$ ), параметри  $\psi'$  і  $S$  будуть діяти в протилежних напрямках, а спостережуваний ефект визначається природою адсорбованих речовин. Так, для комплексів Плюмбуму, Церію, Стануму і Нікелю, в яких у якості лігандів можуть виступати метансульфонат- і фторид-іони залежно від концентрації добавки може проявлятися як ефект прискорення за рахунок зниження  $\psi'$ , так і ефект інгібування, обумовлений блокуванням поверхні адсорбованим комплексом. Для катіонних добавок, що не утворюють комплексів з аніонами, параметри  $\psi'$  і  $S$  будуть діяти в однаковому напрямку (в бік інгібування процесу). Цим і пояснюється істотне зниження швидкості

процесу електроокиснення Pb(II) при наявності в електроліті осадження іонів Бісмуту.

При наявності в електроліті осадження іонних добавок, деяка їх кількість здатна включатися в зростаючий осад, при цьому фізико-хімічні властивості і електрокаталітична активність одержуваних осадів буде залежати від вмісту цих елементів в оксиді. На жаль, у більшості публікацій відомості про вміст добавки в покриття відсутні, що не дозволяє шляхом спрямованого електрохімічного синтезу одержувати оксиди заданого складу. Швидше за все, як і у випадку металевих покриттів, вміст добавки в оксиді буде залежати від її концентрації в електроліті.

У табл. 5.3 надані дані про вплив умов осадження на вміст модифікуючих елементів у плюмбум(IV) оксиді.

Таблиця 5.3

Вплив складу електроліту на вміст модифікуючих елементів  
у діоксидносвинцевому покритті

| Електроліт осадження                                                                                                                    | Вміст добавки,<br>мас. %                     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 0,1 М Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +1 М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H+0,0004 М Bi <sup>3+</sup>                | 0,24                                         |
| 0,1 М Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +1 М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H+0,0008 М Bi <sup>3+</sup>                | 0,36                                         |
| 0,1 М Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +1 М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H+0,001 М Bi <sup>3+</sup>                 | 0,52                                         |
| 0,1 М Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +1 М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H+0,01 М Bi <sup>3+</sup>                  | 1,81                                         |
| 0,1 М Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +1 М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H+0,0005 М Ce <sup>3+</sup>                | 0,017                                        |
| 0,1 М Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +1 М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H+0,001 М Ce <sup>3+</sup>                 | 0,023                                        |
| 0,1 М Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +1 М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H+0,005 М Sn <sup>4+</sup>                 | 0,34                                         |
| 0,1 М Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +1 М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H+0,008 М Sn <sup>4+</sup>                 | 0,48                                         |
| 0,1 М Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +1 М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H+0,01 М Sn <sup>4+</sup>                  | 1,87                                         |
| 0,1 М Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +1 М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H+0,01 М [SnF <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> | 1,56 Sn <sup>4+</sup> /0,04 F <sup>-</sup>   |
| 0,1 М Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +1 М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H+0,01 М Ni <sup>2+</sup>                  | 0,023                                        |
| 0,1 М Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +1 М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H+0,01 М [NiF <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> | 0,042 Ni <sup>4+</sup> /0,043 F <sup>-</sup> |

Як випливає з одержаних даних (табл. 5.3), збільшення концентрації іонних добавок в електроліті осадження у всіх випадках веде до зростання вмісту модифікуючого елемента у плюмбум(IV) оксиді. Максимальний вміст Стануму в оксиді обумовлений, імовірно, його здатністю впроваджуватися в плюмбум(IV) оксид у вузлах кристалічної решітки, а не по місцях катіонних вакансій, як у випадку дво- і тризарядних іонів.

Слід зазначити, що спільна присутність катіонних добавок і фторид-іонів в електроліті приводить до зростання вмісту  $\text{Ni}^{2+}$  в осадах  $\text{PbO}_2\text{-}[\text{NiF}_6]^{2-}$ , а у випадку Стануму до зменшення кількості останнього в  $\text{PbO}_2\text{-}[\text{SnF}_6]^{2-}$ , оскільки в цьому випадку фторид-іон ускладнює впровадження катіона в решітку через зміну координації в підрешітці кисню (заміна  $\text{O}^{2-}$  на F-).

## 5.2. Фізико-хімічні властивості модифікованого іонними добавками плюмбум(IV) оксиду

### 5.2.1 Морфологія і рельєф поверхні

Мікрофотографії  $\text{PbO}_2$ , одержані методом скануючої електронної мікроскопії (рис. 5.9), вказують на істотні відмінності в морфології осадів, одержаних з електролітів різного складу.

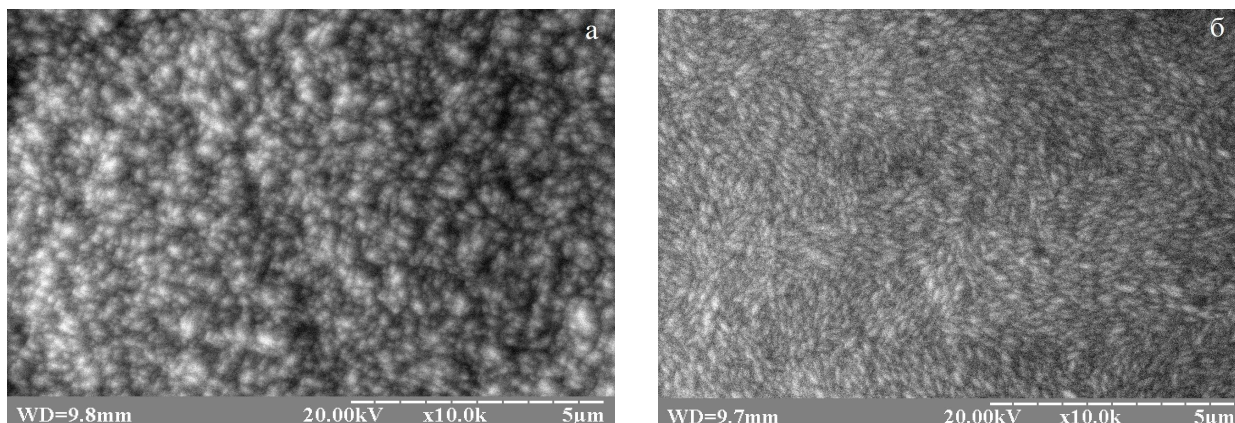


Рис. 5.9. Мікрофотографії поверхні  $\text{PbO}_2$ -покриттів, одержаних при  $j_a = 10 \text{ mA/cm}^2$  з електроліту складу:  $0,1 \text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 1 \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H} + X \text{ M Bi}(\text{NO}_3)_3$ , де  $X=0$  (а);  $X=0,01$  (б);  $\times 10000$

Так, плюмбум(IV) оксид, осаджений з метансульфонатних електролітів, зазвичай являє собою агрегати хаотично орієнтованих кристалів субмікронних і нанорозмірів (рис. 5.9а). При введенні в розчин іонів Бісмуту, спостерігається значна зміна морфології поверхні, яка являє собою веретеноподібні зерна однакового розміру і агрегати величиною  $< 2 \mu\text{м}$  (рис. 5.9б). Така морфологія може бути пояснена тим, що процес осадження оксиду перебігає через моношарове утворення ядра нової фази і лише потім зростання кристалів. Коли поверхня електрода повністю покривається невеликою кількістю оксиду, що осаджується, відбувається ущільнення шарів з утворенням макроскопічного осаду.

Мікрофотографії для немодифікованого і модифікованого Церієм  $\text{PbO}_2$ , представлені на рис. 5.10 показують, що морфологія  $\text{PbO}_2\text{-Ce}$  більш упорядкована, поверхня складається із кристалів з вираженою орієнтацією граней. У структурі поверхні  $\text{PbO}_2\text{-Ce}$  (рис. 5.10б) спостерігаються більш виражені агрегати. Орієнтація кристалітів міняється за рахунок зміни текстури осаду.

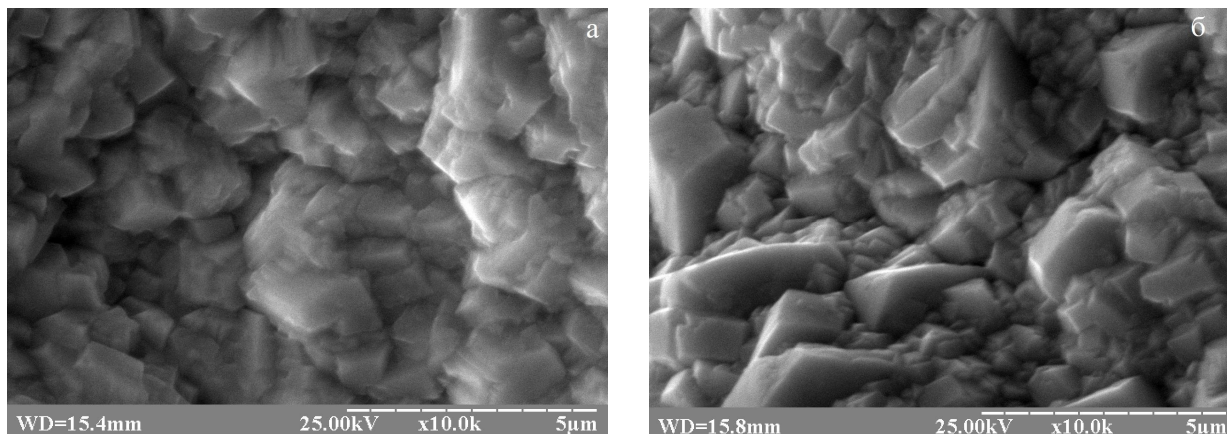


Рис. 5.10. Мікрофотографії поверхні  $\text{PbO}_2$ -покриттів, одержаних при  $j_a = 10 \text{ мА/см}^2$  з електроліту складу:  $0,1 \text{ М Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,11 \text{ М CH}_3\text{SO}_3\text{H} + X \text{ М Ce}(\text{NO}_3)_3$ , де  $X=0$  (а);  $X=0,003$  (б);  $\times 10000$

Мікрофотографії поверхні  $\text{PbO}_2\text{-Sn}$ , осадженого при  $5 \text{ мА/см}^2$ , показали, що осад складається із круглих кристалів схожих розмірів і агрегатів величиною  $<0,5 \text{ мкм}$  (рис. 5.11а). Тоді як покриття, осаджене з електроліту з більш низьким рН при  $10 \text{ мА/см}^2$  (рис. 5.11б), має схожу морфологію з осадами, що містять Бісмут або Церій, що одержані за аналогічних умов.

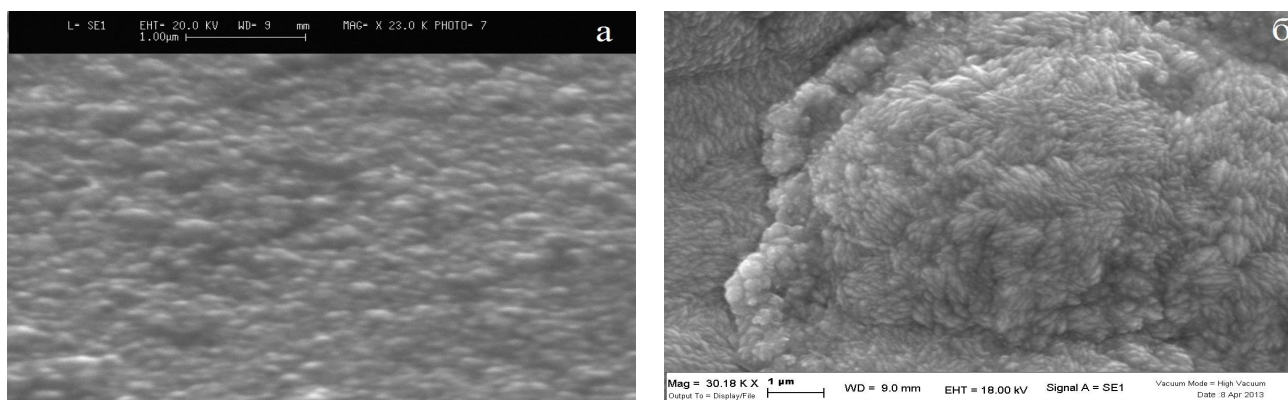


Рис. 5.11. Мікрофотографії поверхні  $\text{PbO}_2$ -покриттів, одержаних з електроліту складу:  $0,1 \text{ М Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + X \text{ М CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 0,01 \text{ М Sn}^{4+}$ , де  $X=0,1$  (а) і 1 (б);  $\times 10000$

Покриття  $\text{PbO}_2\text{-[NiF}_6\text{]}^{2-}$ , отримане при  $5 \text{ мА/см}^2$  (рис. 5.12а), характеризується морфологією, відмінною від описаних раніше: осад складається з ромбічних кристалів з розмірами в діапазоні  $0,4 - 2 \text{ мкм}$ .

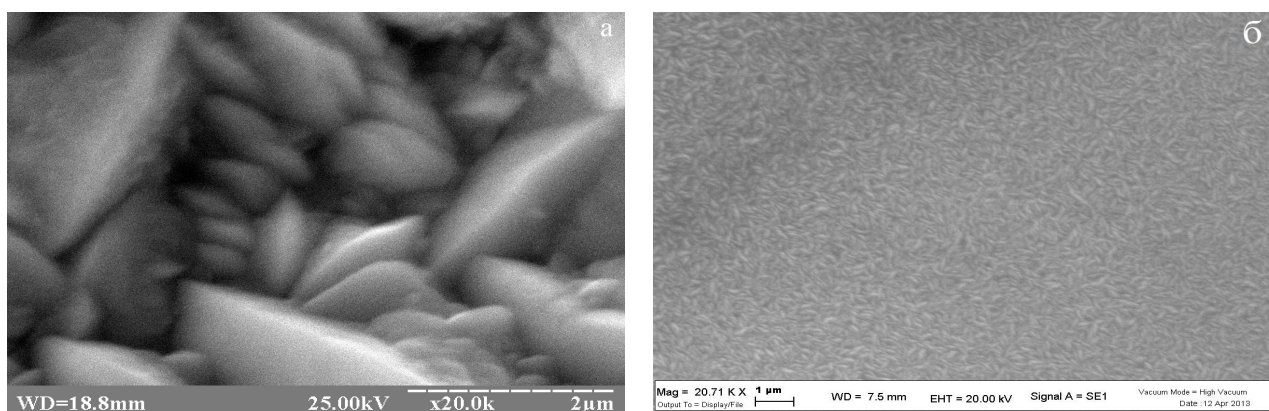


Рис. 5.12. Мікрофотографії поверхні  $\text{PbO}_2$ -покриттів, одержаних з електроліту складу:  $0,1 \text{ М Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + X \text{ М CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 0,01 \text{ М [NiF}_6\text{]}^{2-}$ , де  $X=0,1$  (а) і 1 (б);  $\times 20000$

Покриття, отримане осадженням з розчину з концентрацією кислоти 1 моль/дм<sup>3</sup> при 10 мА/см<sup>2</sup> (рис. 5.12б), має аналогічну морфологію з покриттями, описаними вище.

Поверхня плюмбум(IV) оксиду, модифікованого комплексним іоном  $[\text{SnF}_6]^{2-}$ , являє собою невеликого розміру круглі кристали і видимі агрегати, утворені цими кристалами (рис. 5.13).

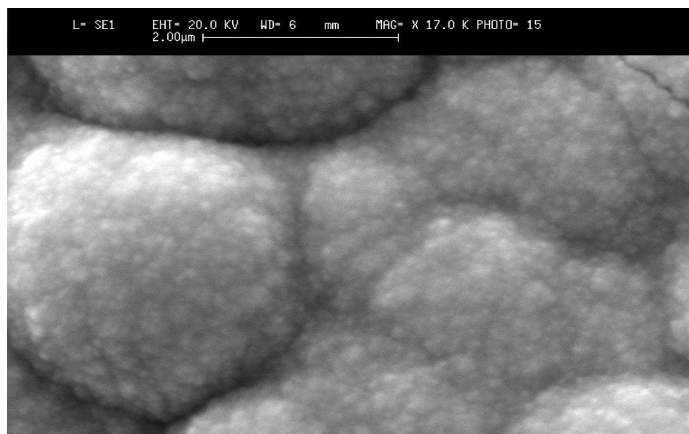


Рис. 5.13. Мікрофотографія поверхні  $\text{PbO}_2$ -покриття, одержаного при  $j_a = 10$  мА/см<sup>2</sup> з електроліту складу: 0,1 М  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$  + 0,11 М  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  + 0.01 М  $[\text{SnF}_6]^{2-}$ ;  $\times 20000$

Слід зазначити, що після використання  $\text{PbO}_2$  у якості анода, на поверхні осаду, одержаного з азотнокислого електроліту утворюється аморфний шар, що накриває кристалічні зони (рис. 5.14а), тоді як на покритті, отриманому з метансульфонатного розчину, такий шар не утворюється (рис. 5.14б), що вказує на більшу стабільність останніх.

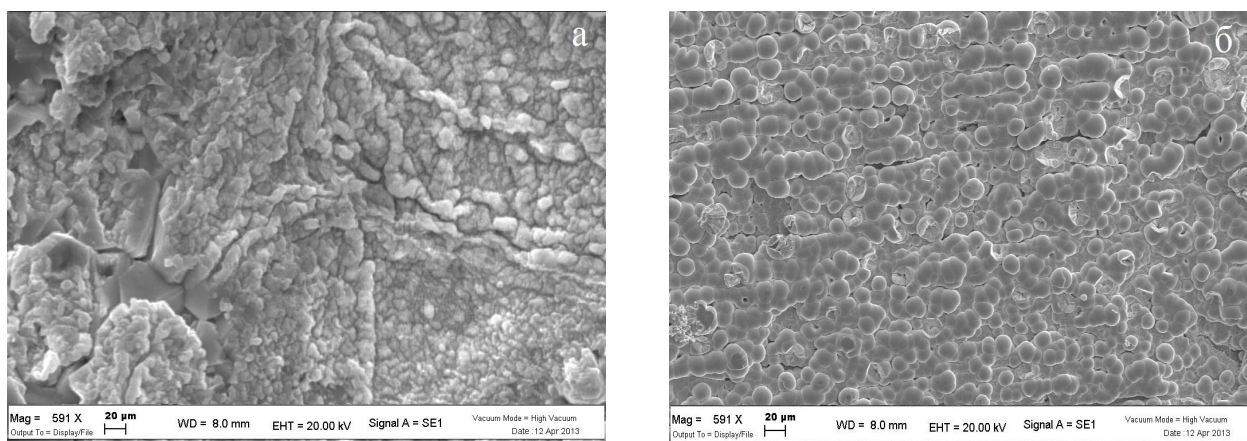


Рис. 5.14. Мікрофотографії поверхні  $\text{PbO}_2$ -покриттів після роботи в якості анодів. Покриття одержані з нітратного (а) і метансульфонатного (б) розчинів при  $j_a = 10 \text{ mA/cm}^2$ ;  $\times 20000$

Структурні властивості, такі як поруватість, розмір зерна, і його геометрія, а також питома поверхня можуть суттєво вплинути на властивості одержуваних осадів. У зв'язку із цим методом атомно-силової мікроскопії були вивчені мікроструктура і структурна топографія еволюції зерна (рис. 5.15). Тривимірне зображення рельєфу поверхні показує, що покриття має шорсткувату поверхню в діапазоні 90 – 200 нм. Поверхня представлена добре орієнтованими діагональними рядами, що складаються із хаотично орієнтованих здіймань.

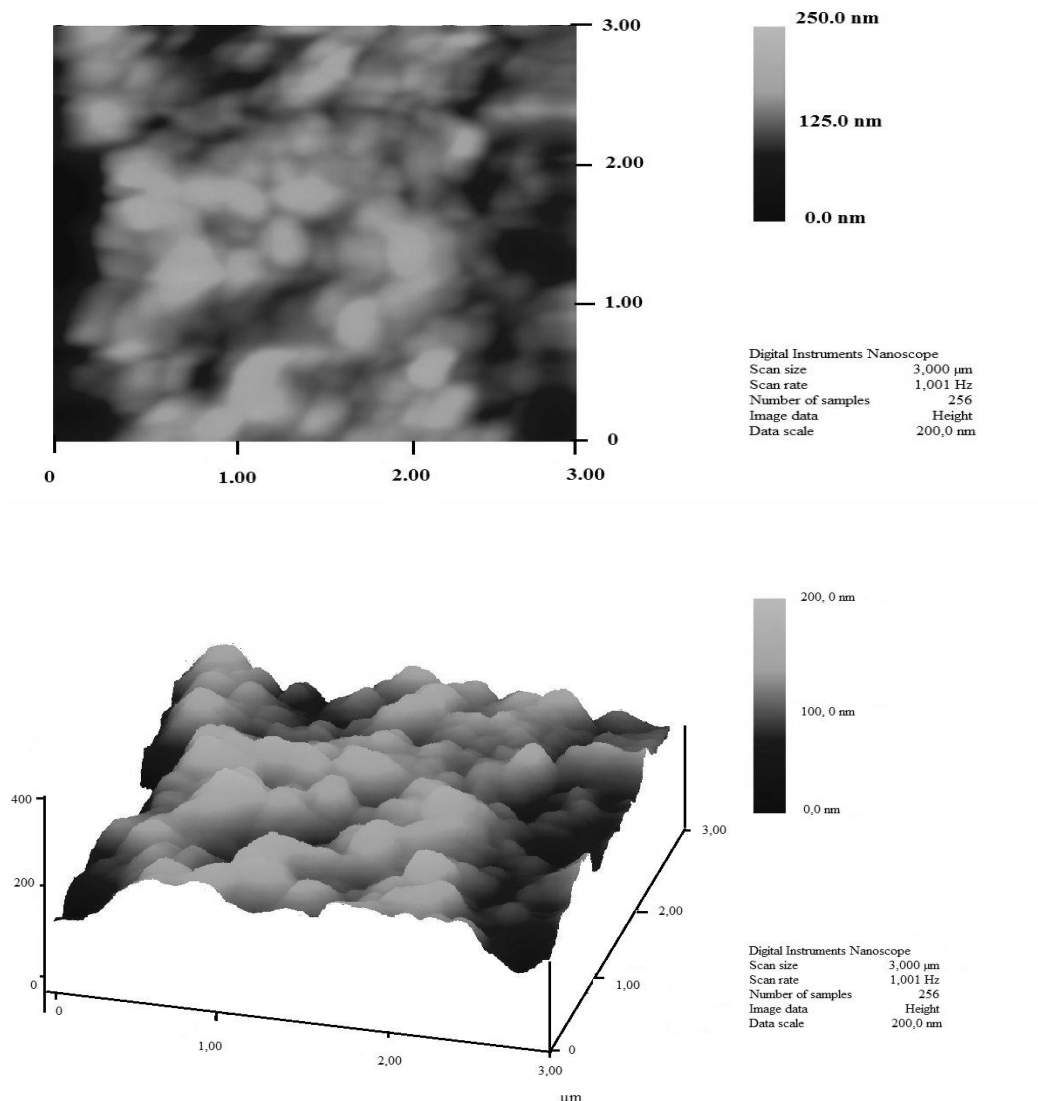


Рис. 5.15. Мікрофотографії поверхні плюмбум(IV) оксиду, одержаного з  $0,1 \text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H})_2 + 0,11 \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 0,01 \text{ M Sn}^{4+}$ ,  $j_a = 5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$

### 5.2.2 Текстура і фазовий склад

Згідно з літературними даними [20, 154, 158, 329, 344], плюмбум(IV) оксид, одержаний з кислих електролітів, як правило, являє собою суміш  $\alpha$ - і  $\beta$ -фаз із різними кристалографічними орієнтаціями і перевагою останньої фази для нітратних і метансульфонатних ( $0,1 \text{ моль/дм}^3$  за вмістом кислоти) розчинів. При цьому збільшення вмісту метансульфонової кислоти до  $1 \text{ моль/дм}^3$  робить переважаючою  $\alpha$ -фазу, яку утворюють кристали з орторомбічною решіткою, у той час як  $\beta$ -фазу – з тетрагональною кристалічною решіткою рутильного типу.

Зіставлення рентгенівських дифрактограм, представлених на рис. 5.16, показало, що модифікування Бісмутом викликає виражені зміни в текстурі  $\text{PbO}_2$ -покриття.

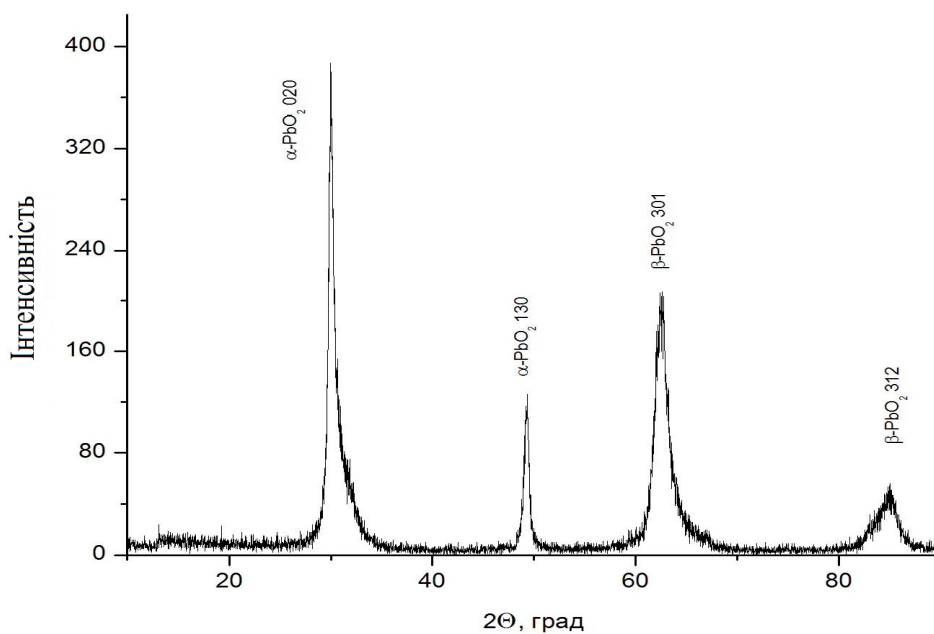
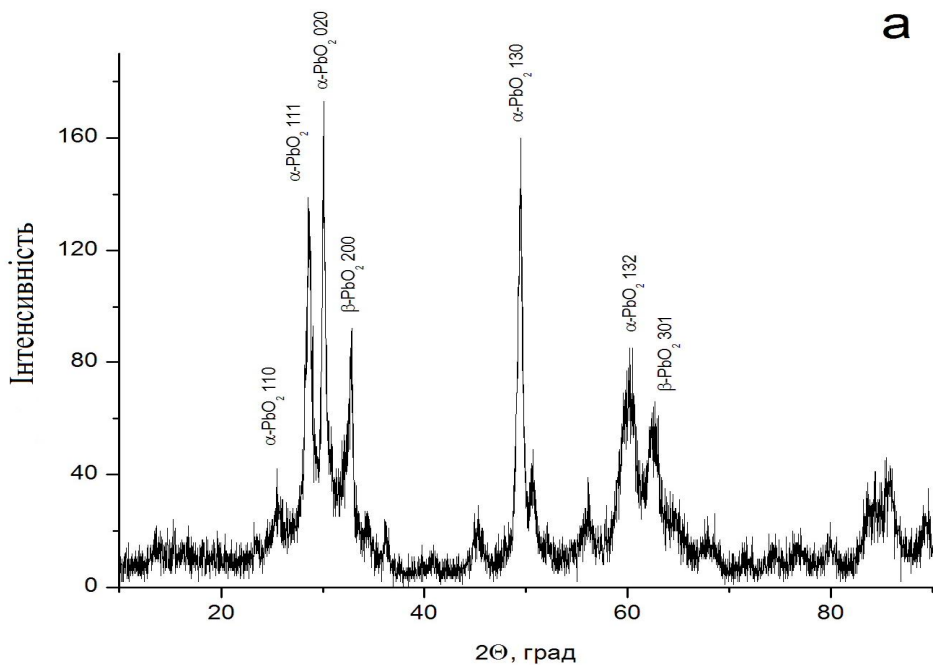


Рис. 5.16. Рентгенівські дифрактограми поверхні діоксидносвинцевих покриттів, одержаних при  $j_a=10 \text{ мА/см}^2$  з наступних розчинів:  $0,1 \text{ М Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 1 \text{ М CH}_3\text{SO}_3\text{H} + X \text{ М Bi}(\text{NO}_3)_3$ , де  $X=0$  (а);  $X=0,01$  (б)

Як випливає з наведених даних, осади складаються із суміші  $\alpha$ -і  $\beta$ -фаз  $\text{PbO}_2$ , при цьому досить багато рефлексів зникло в спектрі модифікованого осаду. Інтенсивності піків досить низькі. Відомо [345], що ширина дифракційного піка обернено пропорційна розміру кристалів, і ширина піка на половині висоти може бути використана для встановлення згаданого розміру кристалів за рівнянням Шеррера:

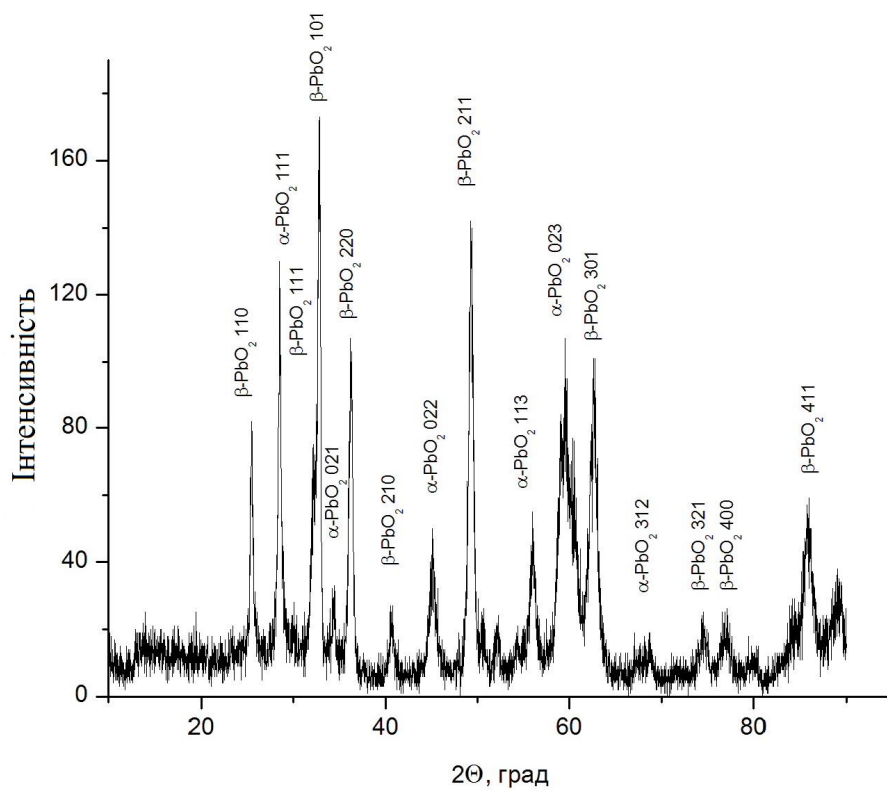
$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\cos \theta \cdot \beta}, \quad (5.3)$$

де  $\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання,  $\theta$  – кут дифракції і  $\beta$  – повна ширина піка на половині висоти,  $k$  – константа Шеррера, що дорівнює 0,9.

Для найбільш інтенсивного  $\alpha$  (020) піка, розрахунки показали розміри кристалітів 21,8 і 13,3 нм для немодифікованого  $\text{PbO}_2$  і для модифікованого Бісмутом, відповідно, що перебуває у повній відповідності з даними СЕМ.

Зіставлення рентгенівських дифрактограм, наведених на рис. 5.17, показує, що модифікування Церієм також приводить до помітних змін у текстурі діоксидносвинцевого покриття.

а



б

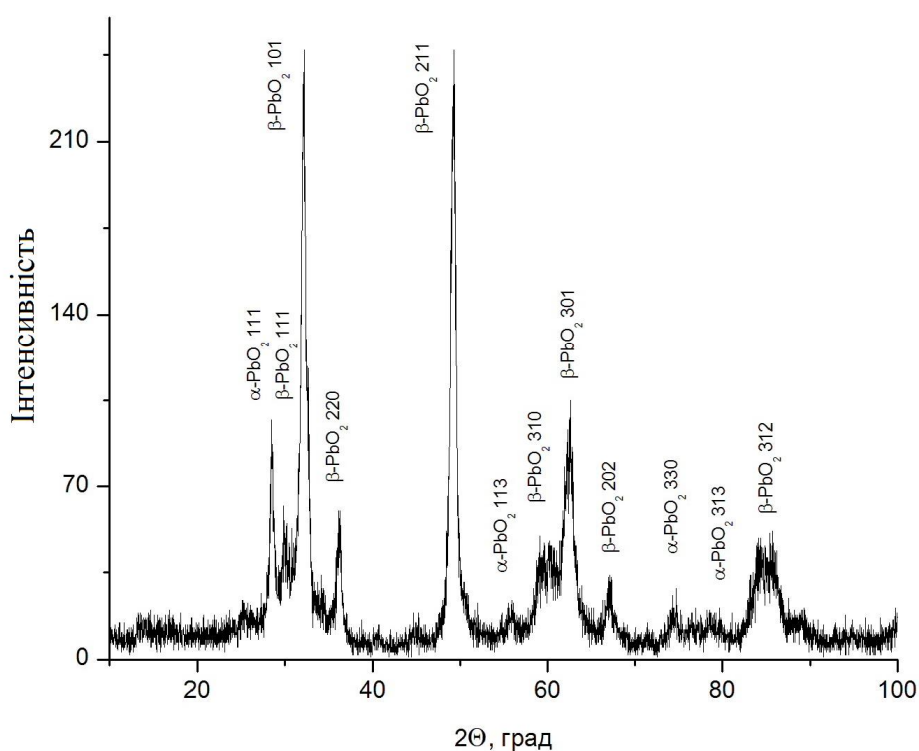


Рис. 5.17. Рентгенівські дифрактограми поверхні діоксидносвинцевих покриттів, одержаних при  $j_a=10 \text{ мА/см}^2$  з наступних розчинів: 0,1 М  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$  + 0,11 М  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  + X М  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , де X=0 (а); X=0,003 (б)

Для немодифікованого  $\text{PbO}_2$  спостерігаються піки низької інтенсивності для  $\beta$  (101),  $\beta$  (211) площин і високої інтенсивності для  $\beta$  (220) площини, домінуючим є рефлекс (101) фази рутилу, тоді як для  $\text{PbO}_2\text{-Ce}$  покриття домінували рефлекси (101) і (211) площин. У модифікованих Церієм зразках спостерігається збільшення півширини рефлексів, що свідчить про незначне зменшення області когерентного розсіювання (зниження кристалічності).

При зниженні рН електроліту осадження текстура покриття змінюється, у складі осаду, що утворюється, переважає  $\alpha$ -фаза  $\text{PbO}_2$  (рис. 5.18).

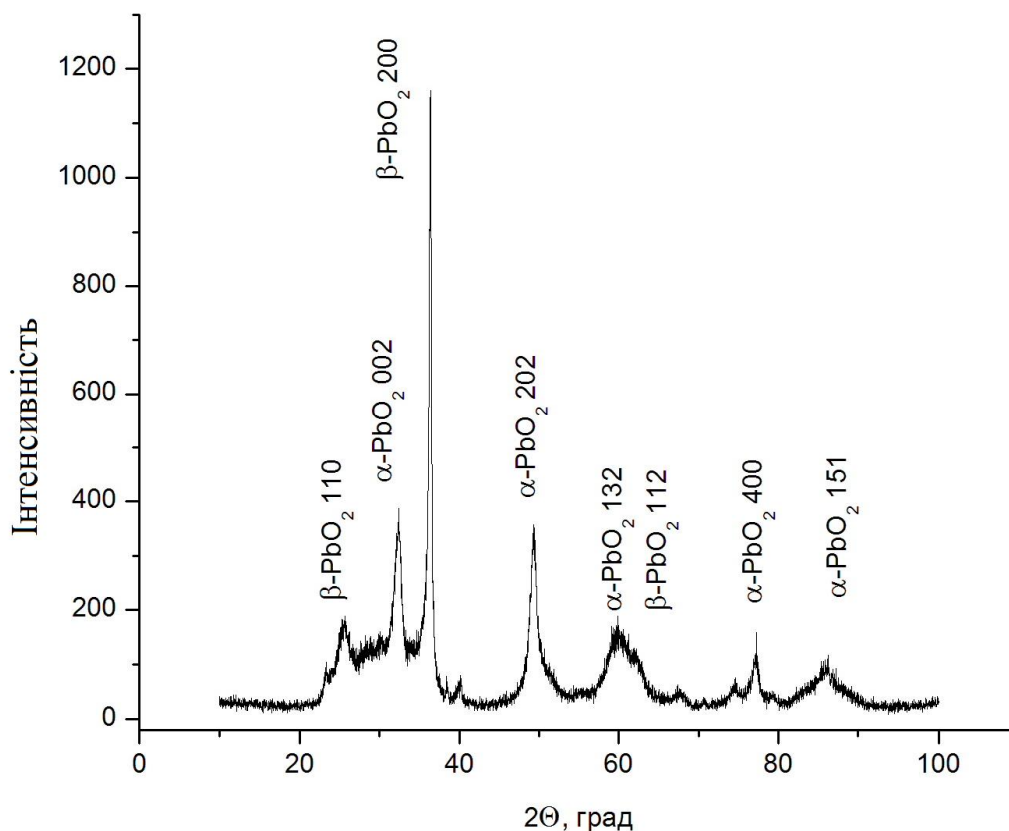
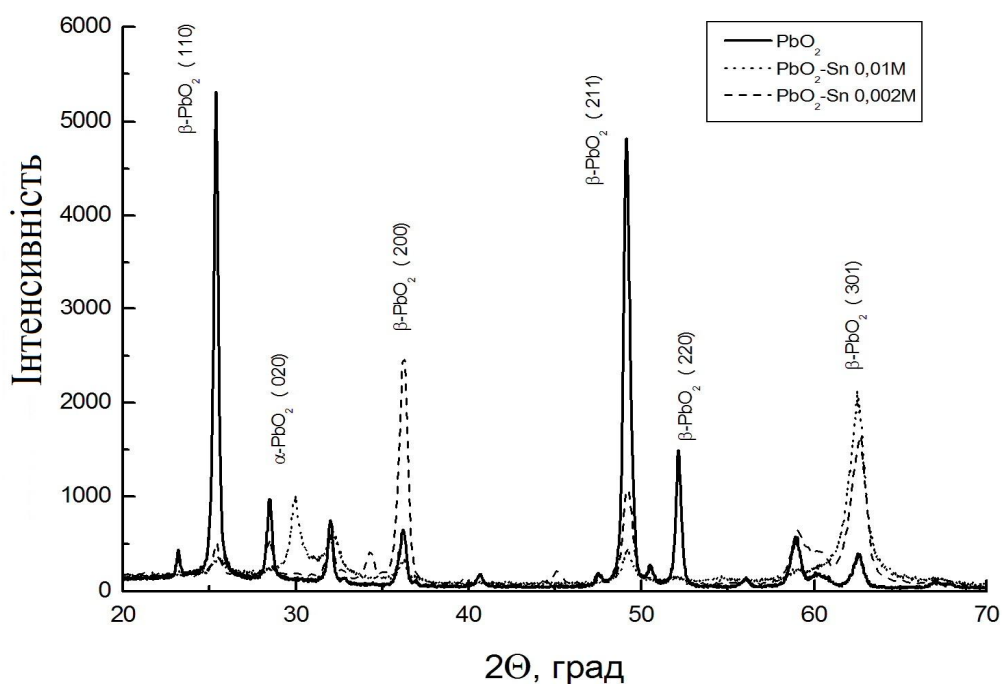


Рис. 5.18. Рентгенівська дифрактограма поверхні діоксидносвинцевого покриття, одержаного при  $j_a=10 \text{ мА/см}^2$  з розчину –  $0,1 \text{ М Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 1 \text{ М CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 0,001 \text{ М Ce}(\text{NO}_3)_3$

Модифікування Станумом також приводить до змін у текстурі  $\text{PbO}_2$  покриттів (рис. 5.19). При цьому всі досліджені осад склалися із двох фаз:  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  і  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  з різними переважаючими орієнтаціями залежно від типу

добавки. Відмінність спостерігалася тільки в співвідношенні цих фаз і в ступені кристалічності покриття.

а



б

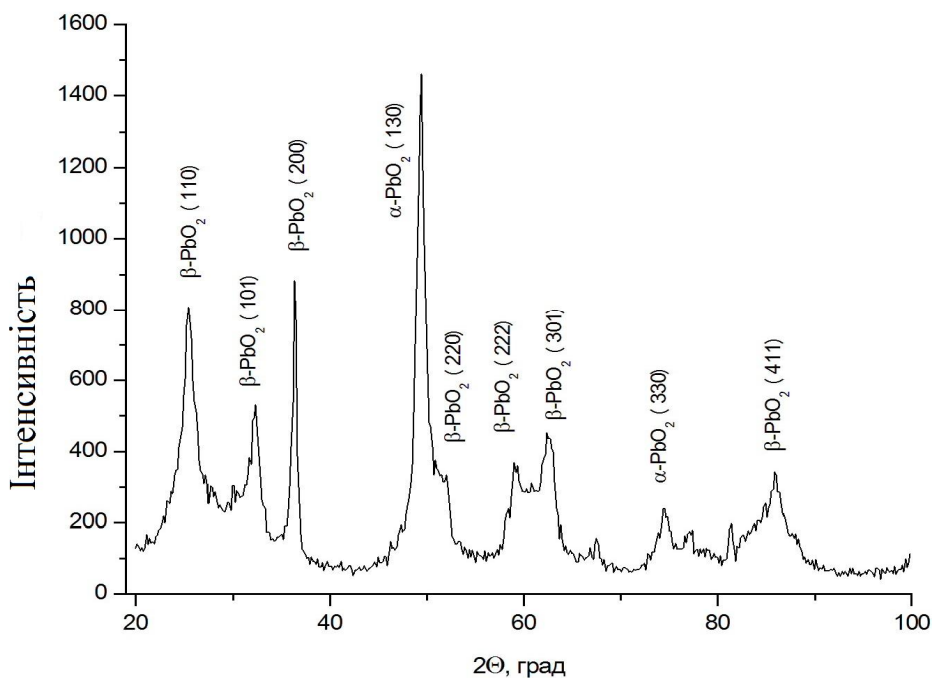
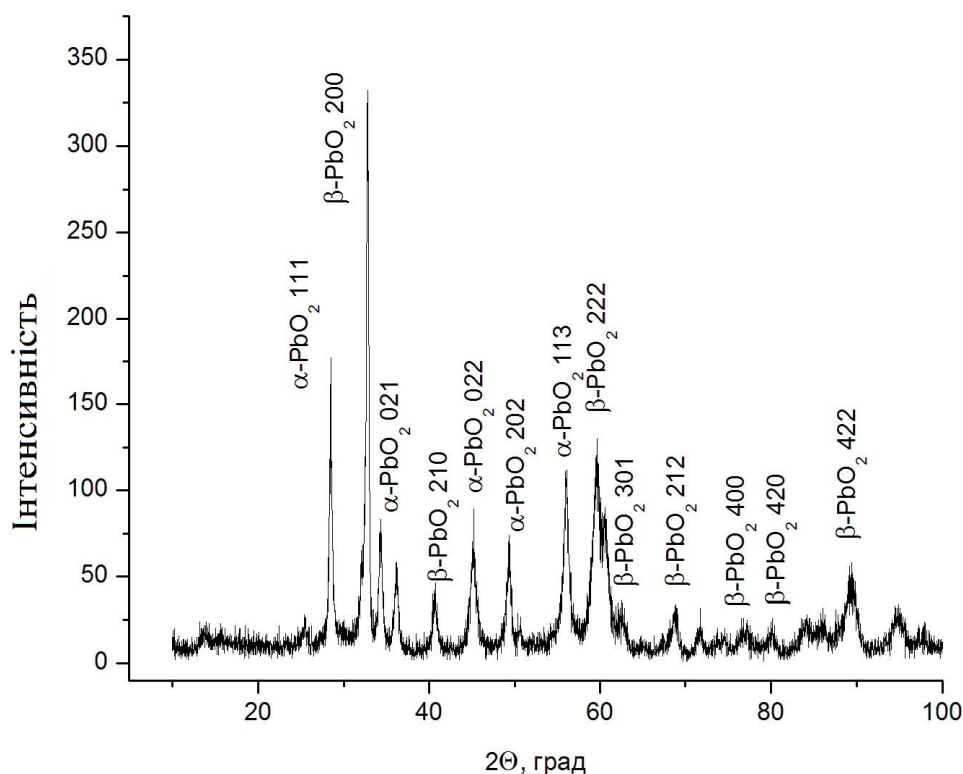


Рис. 5.19. Рентгенівські дифрактограми поверхні діоксидносвинцевих покриттів, одержаних при  $j_a = 5 \text{ mA/cm}^2$  з наступних розчинів:  $0,1 \text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,11 \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H} + \text{X}$ , де X: а –  $0,002 \text{ M Sn}^{4+}$ ;  $0,01 \text{ M Sn}^{4+}$ ; б –  $0,01\text{M } [\text{SnF}_6]^{2-}$

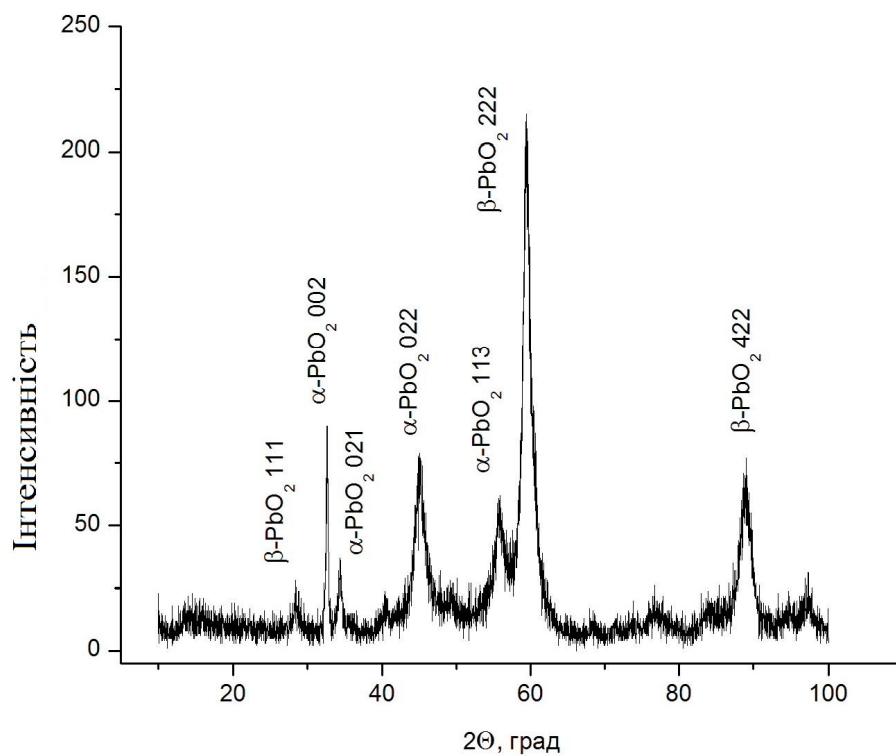
Необхідно відзначити, що на дифрактограмах, одержаних для осадів, модифікованих комплексними іонами (рис. 5.19б) з'являються деякі нові піки. У цілому, інтенсивності піків досить низькі. Для немодифікованого  $\text{PbO}_2$  спостерігалися піки низької інтенсивності для  $\beta$  (220) площини і більш високі за інтенсивністю для  $\beta$  (110) і  $\beta$  (211) площин домінуючим рефлексом фази з тетрагональною кристалічною решіткою був (110), тоді як для модифікованих зразків переважали  $\beta$  (200) і  $\beta$  (301) (див. рис. 5.19а).

На рис. 5.20 представлені рентгенівські дифрактограми, одержані для модифікованих діоксидносвинцевих покриттів у тому випадку, коли в розчині в якості добавок були іони  $\text{Ni}^{2+}$  (а),  $\text{F}^-$  (б) окремо і також комплексний іон  $[\text{NiF}_6]^{2-}$  (в) зі спільною наявністю цих модифікуючих елементів.

а



б



в

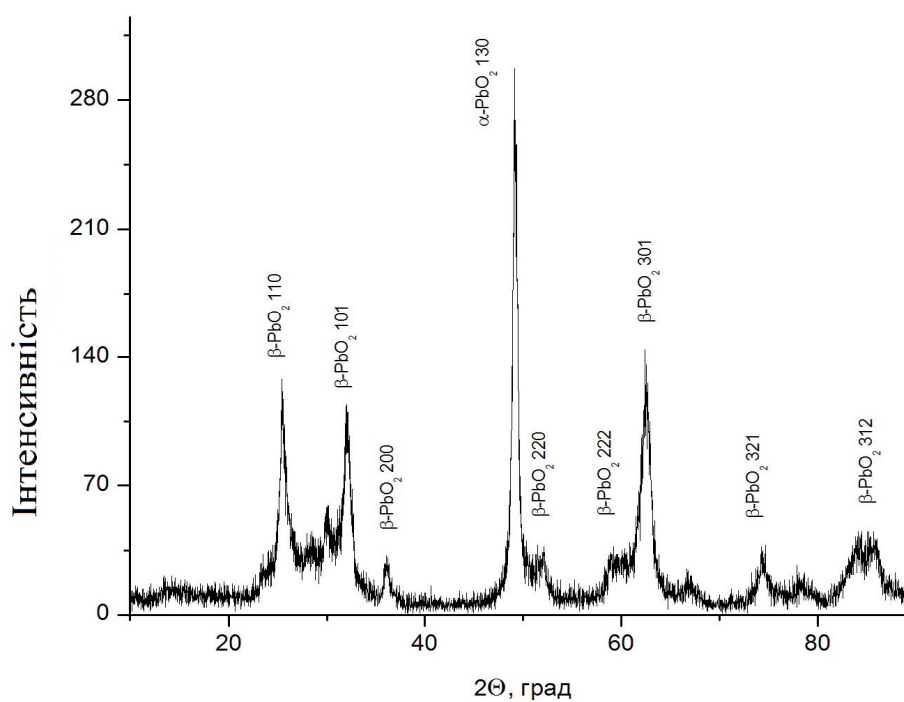


Рис. 5.20. Рентгенівські дифрактограми поверхні діоксидносвинцевих покриттів, одержаних при  $j_a=5 \text{ mA/cm}^2$  з наступних розчинів:  $0,1 \text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,11 \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 0,01 \text{ M X}$ , де X: а –  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H})_2$ ; б –  $\text{NaF}$ ; в –  $[\text{NiF}_6]^{2-}$

В осадах, модифікованих комплексними іонами (рис. 5.19б і 5.20в) домінуючими піками були (301) для  $\beta$ -фази і (130) для  $\alpha$ -фази.

На рис. 5.21 представлена рентгенівська дифрактограма, отримана для модифікованого комплексним іоном  $[\text{NiF}_6]^{2-}$  діоксидносвинцевого покриття при більш високій густині струму та іншому рН електроліту осадження.

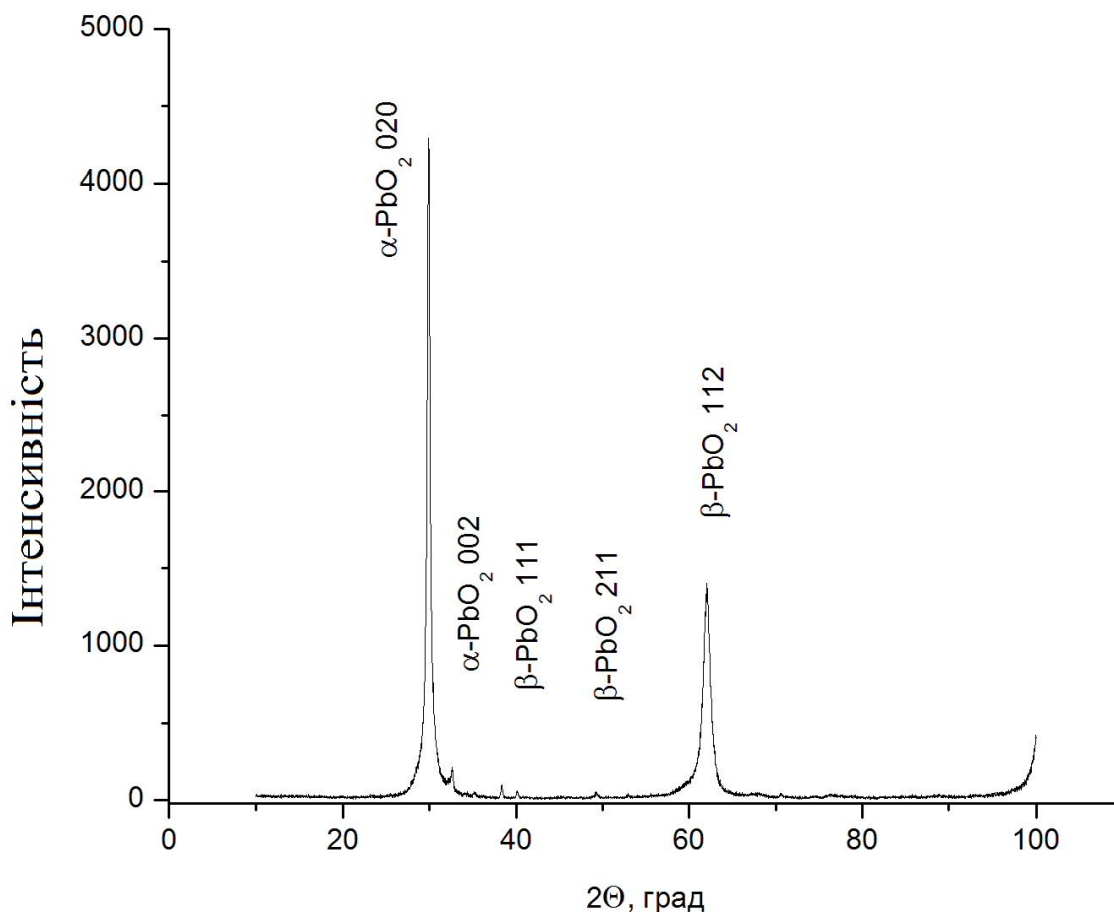


Рис. 5.21. Рентгенівська дифрактограма поверхні діоксидносвинцевого покриття, одержаного при  $j_a=10 \text{ mA/cm}^2$  з розчину –  $0,1 \text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 1 \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 0,01 \text{ M } [\text{NiF}_6]^{2-}$

У цьому випадку також спостерігається досить низька інтенсивність піків, що вказує, імовірно, на зменшення розмірів кристалів плюмбум(IV) оксиду, що формуються при більш високих густинах струму. Однак слід також врахувати, що аналогічний ефект можливий при захопленні води поруватою структурою плюмбум(IV) оксиду, як було показано в роботі [344].

Як показали результати рентгенівської порошкової дифракції, усі досліджені зразки містили дві фази:  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> (структурний тип Fe<sub>2</sub>N<sub>0.94</sub>, просторова група *Pbcn*) і  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> (структурний тип TiO<sub>2</sub> рутилу, просторова група *P42/mnm*). Відмінності спостерігалися тільки в співвідношенні цих двох фаз і в ступені кристалічності осадів (табл. 5.4).

Таблиця 5.4

Фазовий склад діоксидносвинцевих покриттів при різних умовах одержання

| №<br>п/п | Умови одержання зразка                                                                                                                                                        | Склад (мас.%)<br>$\alpha$ -PbO <sub>2</sub> / $\beta$ -PbO <sub>2</sub> |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| 1        | 0,1 М Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +1 М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H<br>T=25 °C; j=10 мА/см <sup>2</sup>                                            | 90/10                                                                   |
| 2        | 0,1 М Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +1 М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H +0,001 М Bi <sup>3+</sup><br>T =9 °C; j=10 мА/см <sup>2</sup>                  | 65/35                                                                   |
| 3        | 0,1 М Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +1 М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H +0,01 М Bi <sup>3+</sup><br>T =9 °C; j=10 мА/см <sup>2</sup>                   | 5/95                                                                    |
| 4        | 0,1 М Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +1 М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H +0,001 М Ce <sup>3+</sup><br>T =25 °C; j=10 мА/см <sup>2</sup>                 | 83/17                                                                   |
| 5        | 0,1 М Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +1 М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H +0,003 М Ce <sup>3+</sup><br>T =25 °C; j=10 мА/см <sup>2</sup>                 | 19/81                                                                   |
| 6        | 0,1 М Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +1 М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H +0,01 М Sn <sup>4+</sup><br>T =25 °C; j=10 мА/см <sup>2</sup>                  | 44/56                                                                   |
| 7        | 0,1 М Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +1 М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H +0,01 М [SnF <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup><br>T =25 °C; j=10 мА/см <sup>2</sup> | 0/100                                                                   |
| 8        | 0,1 М Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +1 М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H +0,01 М [NiF <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup><br>T =25 °C; j=10 мА/см <sup>2</sup> | 38/62                                                                   |

У жодному з досліджуваних зразків нами не були виявлені окремі фази, що містять сполуки модифікуючих елементів. Враховуючи незначний вміст їх в

осаді навіть у випадку утворення таких фаз, їх кількість була б явно недостатньою для виявлення методом рентгенівської дифракції. Разом з тим, низка непрямих даних, зокрема, відмінності фазового складу і кристалографічної орієнтації окремих граней, вказує на можливість включення іонних добавок не тільки по місцях катіонних вакансій замість  $\text{Pb}^{2+}$ , але також і у вузли кристалічної решітки замість  $\text{Pb}^{4+}$ .

Як впливає з наведених експериментальних даних, склад електроліту осадження значно впливає на фазовий склад діоксидносвинцевих покриттів і кристалографічні орієнтації окремих граней. При цьому, іонні добавки, зазвичай, приводять до значного збільшення вмісту  $\beta$ -фази в осаді (рис. 5.22, табл 5.4).

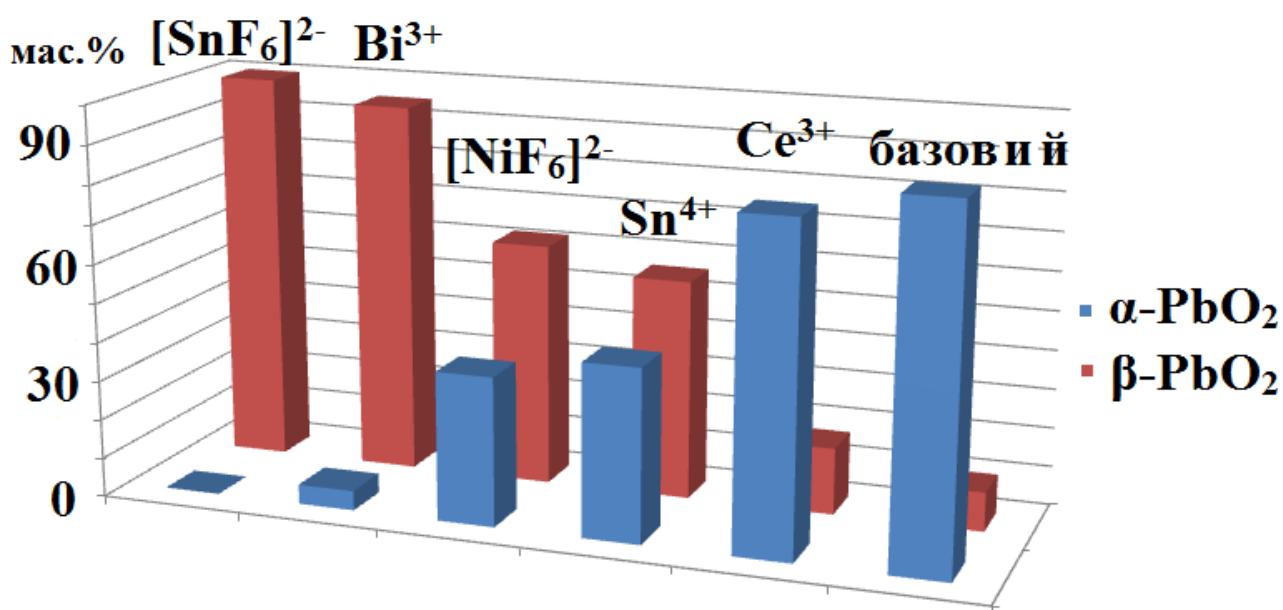


Рис. 5.22. Фазовий склад плюмбум(IV) оксиду при використанні іонних добавок різної природи

У зв'язку із таким різним фазовим складом при однакових умовах одержання значний інтерес представляє зіставлення кінетичних параметрів зародкоутворення модифікованого плюмбум(IV) оксиду і вмісту  $\alpha$ -фази в покриттях.

Як впливає з одержаних даних, спостерігається задовільна кореляція між фазовим складом матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду і кінетикою його кристалізації розрахованої в рамках обраної моделі (Розділ 3), що вказує як на адекватність застосування даної моделі, так і можливість використання транз'єнтів струму кристалізації для прогнозування фазового складу одержуваних осадів з електролітів різного складу. У зв'язку із цим були проаналізовані ділянки хроноамперограм (розділ 3), відповідні до раннього зростання ядер (2Д нуклеація) у вигляді окремих центрів, що не перекриваються, коли відбувається так зване двомірне зростання кристалів [19].

Оскільки конфігурації піків на хроноамперограмах (Розділ 3) відрізняються між собою, то доцільніше оцінювати не струм кристалізації, а кількість електрики, що витрачається на утворення кристалів при початкових стадіях зростання (рис. 5.23).

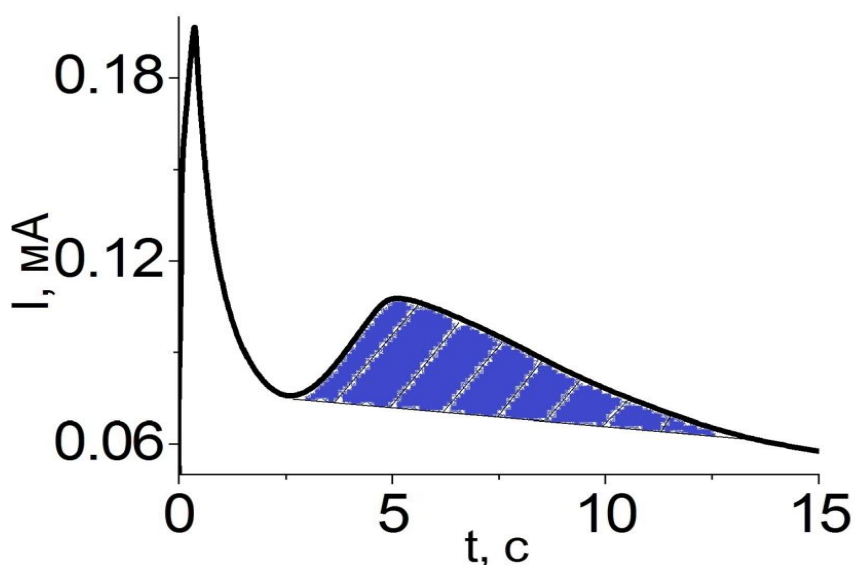


Рис. 5.23. Типовий транз'єнт струму при електрокристалізації  $\text{PbO}_2$

Одержані результати показують, що цей параметр може бути використаний як кореляційний критерій при прогнозуванні фазового складу одержаних покриттів. Необхідно відзначити, що вміст кристалів з орторомбічною решіткою ( $\alpha\text{-PbO}_2$ ) пропорційний кількості електрики, що витрачається на утворення двомірних зародків (рис. 5.24).

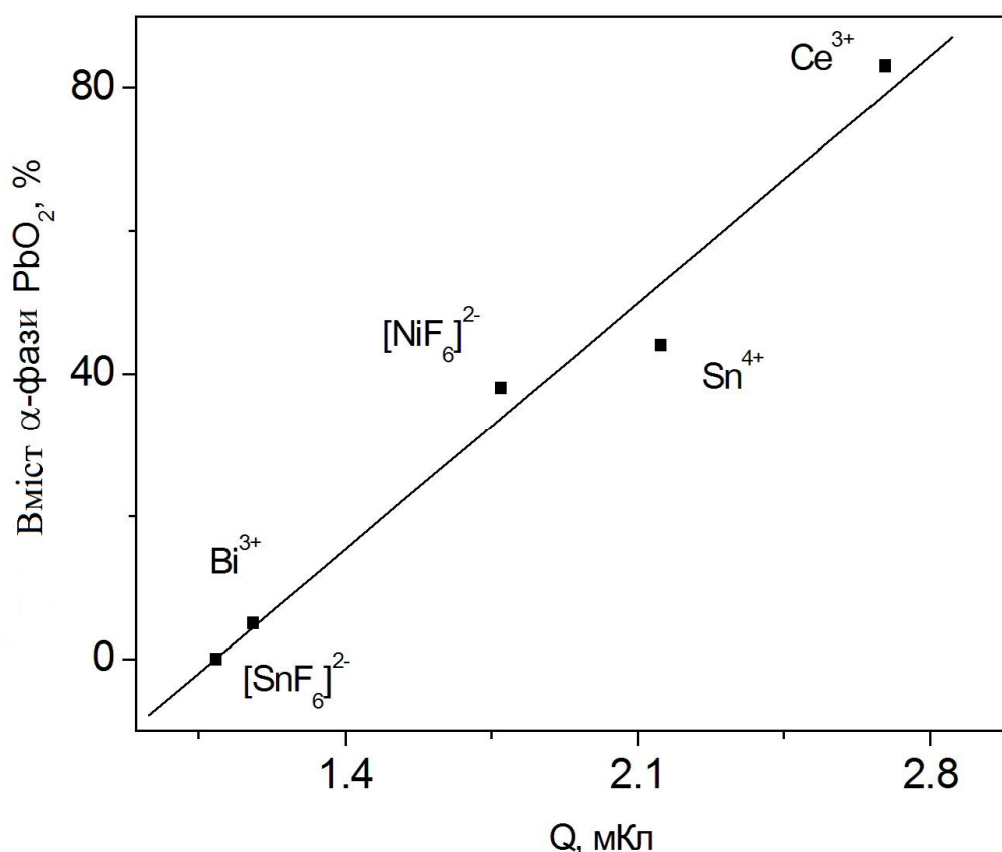


Рис. 5.24. Графік залежності вмісту  $\alpha$ -фази  $\text{PbO}_2$  у покриттях від кількості електрики, що витрачається на утворення двовірних кристалів при початкових стадіях кристалізації і зростання оксиду (2Д нуклеація)

В цілому аналогічна тенденція зберігається і для немодифікованих матеріалів. Адже такий кореляційний критерій враховує не тільки закономірності початкових стадій кристалізації, а і 3Д нуклеацію.

Згідно з літературними даними (табл. 5.5), термодинамічний потенціал утворення  $\alpha$ -фази  $\text{PbO}_2$  нижче, ніж для  $\beta$ -фази, отже при фіксованому потенціалі осадження утворення двовірних кластерів з орторомбічною решіткою термодинамічно більш вигідно. Це перебуває в задовільній згоді з даними з електрокристалізації плюмбум(IV) оксиду (Розділ 3), в якому формування плюмбум(IV) оксиду починається зі зростання  $\alpha$ -фази, а потім уже до неї приєднується  $\beta$ -фаза.

Стандартні термодинамічні величини для Pb(IV) оксидів

| Показник                      | $\alpha\text{-PbO}_2$ | $\beta\text{-PbO}_2$ |
|-------------------------------|-----------------------|----------------------|
| $\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль | -276,0                | -276,6               |
| $\Delta G_{298}^0$ , кДж/моль | -297,4                | -218,3               |

Це у свою чергу свідчить про те, що на фазовий склад більшою мірою впливає не природа підложки, а кінетичні ускладнення при початкових стадіях кристалізації залежно від складу електроліту осадження.

### 5.2.3 Хімічний склад поверхні матеріалів на основі PbO<sub>2</sub>

Дослідження методом рентгенівського мікроаналізу (SEM/EDAX) були проведені для оцінювання кількості і розподілу добавок в електроосадженому PbO<sub>2</sub>. Аналіз плюмбум(IV) оксида, модифікованого Бісмутом, показав, що Бісмут рівномірно розподілений у покритті, а його вміст становить ~ 2% від Плюмбуму. Ця величина була підтверджена фотометричними вимірами після хімічного розчинення шару PbO<sub>2</sub>. У той же час середнє O/Pb співвідношення було 2,15 і  $3,3 \pm 0,01$  у відсутності і при наявності Бісмуту, відповідно. Цей незвичайний факт буде прокоментований нижче в даному підрозділі.

Визначити кількість Церію методом EDAX не вдалося через його низький вміст у покритті. Середнє O/Pb співвідношення в зразку, що містить 0,023 мас.% Церію становило  $2,43 \pm 0,01$ . Середнє O/Pb співвідношення становило 2,71 при наявності Стануму,  $2,75 \pm 0,01$  при наявності  $[\text{SnF}_6]^{2-}$  і  $[\text{NiF}_6]^{2-}$ , відповідно.

Щоб одержати більш докладну інформацію про вплив іонних добавок на хімічний склад електроосаджених покриттів, були досліджені поверхневі шари методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС) (рис. 5.25). РФС спектри Bi-PbO<sub>2</sub>, одержаного з нітратного розчину, детально обговорювався в

роботі [347, 348], однак дані для метансульфонатних електролітів у літературі повністю відсутні. На РФС спектрах, при наявності і відсутності Бісмуту в покритті (рис. 5.25а), положення піків Pb 4f<sub>7/2</sub> і Pb 4f<sub>5/2</sub>, енергії зв'язку і поділ піків в ~ 5 еВ вказує на те, що Плюмбум перебуває у вигляді Pb(IV) в PbO<sub>2</sub> [348].

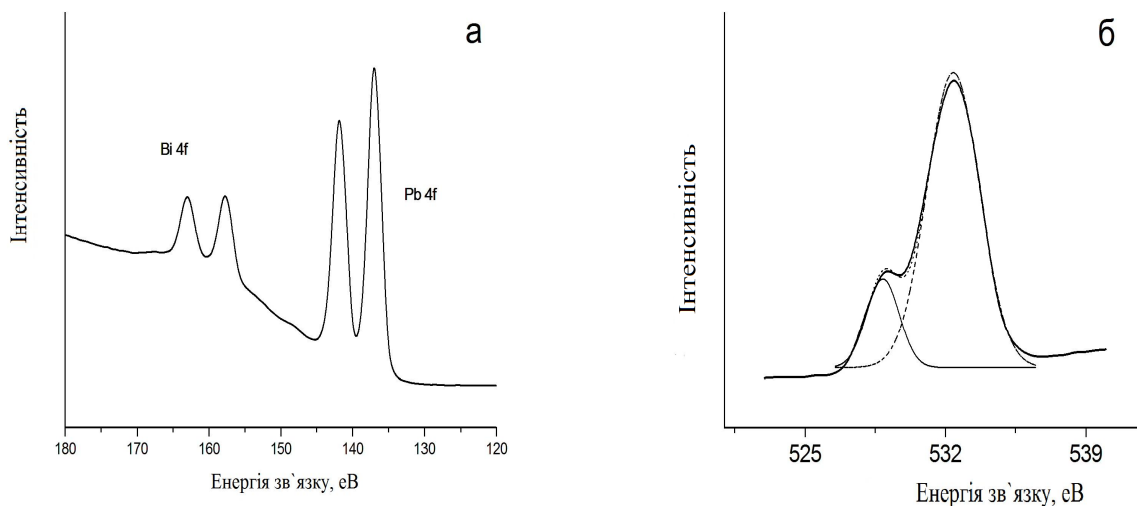


Рис. 5.25. Структура Pb 4f і Bi 4f (а) і змодельованого O1s (б) рівнів в PbO<sub>2</sub>, що містить 1,81 мас.% Ві. Покриття одержано при  $j_a=10$  мА/см<sup>2</sup>

Аналіз Bi<sub>4f</sub> області дозволяє заключити, що Бісмут у покритті перебуває в тривалентній формі ( $E(4f_{7/2})=158,0$  еВ). Одержані дані перебувають у відповідності з результатами, одержаними в роботах [349]. Як було зазначено раніше в публікаціях [115–126], середній ступінь окиснення Бісмуту в PbO<sub>2</sub> становить 5, що повинно привести до появи піка при більш високій енергії зв'язку (~ 159 еВ), ніж спостерігається в реальності (рис. 5.25). З іншого боку, пізніші дослідження, представлені в літературі, підтверджують той факт, що Бісмут вбудовується в покриття в тривалентній формі [347].

Цікаво відзначити, що кількість Бісмуту на поверхні становить 20 ат.% від Плюмбуму, тоді як його всього 2 ат.% у товщині покриття, як згадувалося раніше. Таким чином, має місце значна сегрегація Бісмуту на поверхні, що також перебуває в задовільній згоді з результатами, одержаними в роботі [347].

Попередні роботи з дослідження  $\text{PbO}_2$  методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії [98] показали значимість розгляду  $\text{O}1s$  області, оскільки це надає інформацію про гідратацію поверхні. Зокрема, наявність сполук Нікелю приводить до сильного акумулювання Оксигену стосовно стехіометрії  $\text{PbO}_2$  [98]. В області РФС спекта  $\text{O}1s$  (рис. 5.25б) проявляються піки при 529,1 і 532,4 еВ, що відповідає Оксигену кристалічної решітки і гідроксильованим часткам гідратованої зони, відповідно. Інтенсивність останнього піка вище в 1,5 рази, але при цьому досить складно врахувати забруднення поверхні карбонатами, тому отриманий результат носять якісний характер. Разом з тим, результати SEM/EDAX, наведені вище, також показали більш високе співвідношення  $\text{O/Pb}$  у вазі зразка для модифікованого Бісмуту електрода, що, більш за все, пов'язане з ефектом включення Бісмуту в покриття.

Ступінь окиснення Бісмуту в  $\text{PbO}_2\text{-Bi}$  дуже довгий час була приводом для дискусій. Згідно з роботами Джонсона [115–118, 126] Бісмут включається в покриття як  $\text{Bi(V)}$ , тоді як Ротенберг і співавт. [347] віддають перевагу  $\text{Bi(III)}$ , хоча вони і не виключають присутність  $\text{Bi(V)}$ . Дані, наведені на рис. 5.25, при осадженні плюмбум(IV) оксида з метансульфонатних електролітів іонною добавкою Бісмуту однозначно вказують на його впровадження в незмінному стані і може бути пояснене виходячи з підходу Рючі до будови плюмбум(IV) оксида. Запропонована модель заснована на відхиленні від ідеальної стехіометрії  $\text{PbO}_2$  за рахунок неупорядкованості по катіонах Плюмбуму з існуванням катіонних вакансій у кристалографічній структурі шару, що формуються (внутрішня поверхня) між кристалографічно орієнтованими площинами [270]. Дефіцит кожного  $\text{Pb}^{4+}$  іона компенсується  $\text{Pb}^{2+}$  і  $\text{OH}^-$  іонами, і хімічний склад описується формулою  $\text{Pb}^{4+}_{(1-x-y)}\text{Pb}^{2+}_y\text{O}^{2-}_{(2-4x-2y)}\text{OH}^-_{(4x+2y)}$ . У випадку електрохімічно одержаних покриттів коефіцієнти  $x$  і  $y$  можуть досягати високих значень [348].

Існують дві потенційні можливості для компенсації надлишкового заряду модифікуючих катіонів коли іони Плюмбуму заміщаються  $\text{Bi}^{3+}$  згідно з іонно-обмінним механізмом [192, 193, 341, 342]: а) заміщення  $\text{Pb}^{2+}$  у

гідратованій зоні по місцях катіонних вакансій і б)  $\text{Pb}^{4+}$  у вузлах кристалічної решітки. Перший випадок, за аналогією з плюмбум(IV) оксидом, модифікованим  $\text{Fe}^{3+}$  іонами [190], видається енергетично більш вигідним, виходячи з обліку іонних радіусів  $\text{Pb(II)}$  (1,19 Å) і  $\text{Bi(III)}$  (1,03 Å). З іншого боку, заміщення  $\text{Pb}^{4+}$  (іонний радіус 0,775 Å) [348] на  $\text{Bi(III)}$  у вузлах кристалічної решітки зажадало б значних витрат енергії, необхідної для реорганізації кристалічної решітки. Таке заміщення не враховувалося в роботах Джонсона [119]. При окисненні  $\text{Bi(III)}$  до  $\text{Bi(V)}$  (іонний радіус 0,76 Å) [350] заміщення  $\text{Pb(IV)}$  було б найбільше енергетично вигідним. У метансульфонатних розчинах такі переходи спостерігаються при потенціалах утворення плюмбум(IV) оксиду [351].

Якщо вищевикладене припущення коректне, то в осаді одночасно будуть перебувати  $\text{Bi(III)}$  і  $\text{Bi(V)}$ , займаючи різні позиції в структурі. Така будова характерна, наприклад, для  $\text{BaPb}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{O}_3$ , [352]. Автори роботи також стверджують, що у випадку спільного існування  $\text{Bi}$  і  $\text{Pb}$  атомів у різних валентних станах, буде мати місце окисно-відновна реакція  $\text{Pb}^{\text{II}} + \text{Bi}^{\text{V}} = \text{Pb}^{\text{IV}} + \text{Bi}^{\text{III}}$ . Це твердження пояснює існування Бісмуту переважно в тривалентній формі через велику кількість дефектів плюмбум(IV) оксиду.

Поверхневі шари діоксидносвинцевого покриття, модифікованого Церієм, також були досліджені за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. На фотоелектронних спектрах при наявності і відсутності  $\text{Ce}$  піки  $\text{Pb } 4f_{7/2}$  і  $\text{Pb } 4f_{5/2}$ , виходячи з величин енергій зв'язку і поділу піків  $\sim 5$  eV, можуть бути віднесені до  $\text{Pb(IV)}$  [348] (рис. 5.26а). Оскільки для  $\text{Ce}$  характерно два стабільні ступені окиснення (III і IV), його фотоелектронний спектр досить складний. Звичайно аналізують спектри 3d оболонки  $\text{Ce}$  [352–354]. Як і  $\text{Ce(III)}$ , так і  $\text{Ce(IV)}$  дають  $3d_{5/2}$  і  $3d_{3/2}$  мультиплети. Однак в  $\text{Ce(IV)}$ , кожний мультиплет складається із трьох субпіків, на відміну від двох субпіків, характерних для  $\text{Ce(III)}$  [355]. Якщо ж  $\text{Ce}$  у покритті присутній в обох ступенях окиснення, то дуже складно розділити мультиплетні піки 3d оболонок [356]. На фотоелектроному спектрі одержаних зразків досить складно виділити  $\text{Ce}$  через

його малий вміст і рівномірного розподілу усередині покриття. Інтерпретація фотоелектронного спектра була, в основному, сфальцьована на детальному аналізі стану Оксигену в покритті (рис. 5.26б). В O1s області спектра присутні два піки при 528,7 і 531,1 еВ, що відносяться, відповідно, до Оксигену решітки і слабкозв'язаним оксигенвмісним частинкам: адсорбовані  $\text{OH}^-$  і вода [191] зі співвідношенням з інтенсивності 1,3:1.

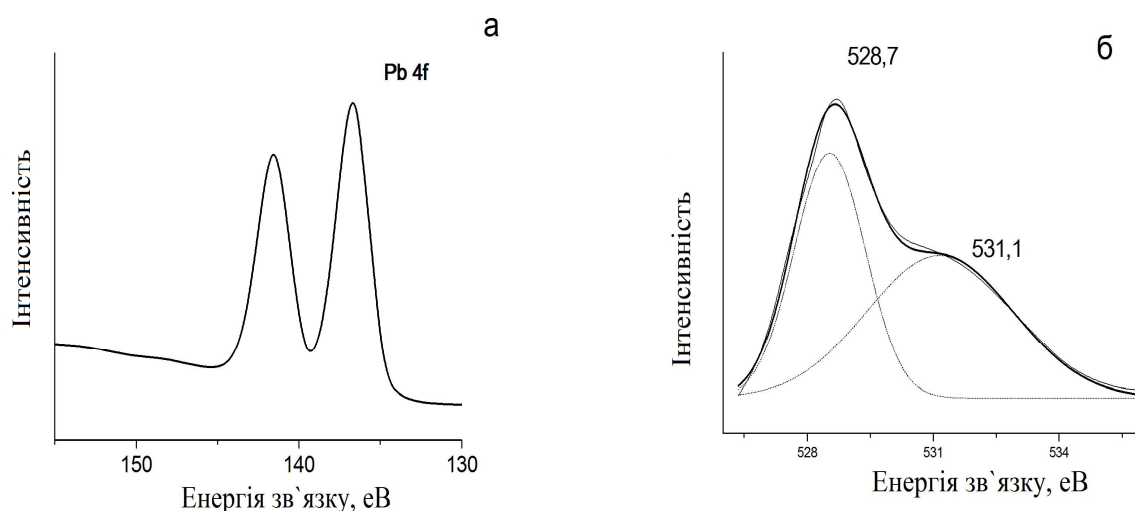


Рис. 5.26. Структура Pb 4f (а) і змодельованого O1s рівня в  $\text{PbO}_2\text{-Ce}$

За аналогією з моделлю, запропонованою для Бісмуту, у випадку модифікування Церієм також існують дві потенційні можливості для компенсації надлишкового заряду при заміщенні іонів Плюмбуму на  $\text{Ce}^{3+}$  за механізмом іонного обміну [192, 193, 340, 341]: а) заміщення  $\text{Pb}^{2+}$  у гідратованій зоні по місцях катіонних вакансій і б)  $\text{Pb}^{4+}$  у вузлах кристалічної решітки. Перший спосіб виглядає більш вигідним, якщо брати до уваги іонні радіуси  $\text{Pb(II)}$  (1,19 Å) і  $\text{Ce(III)}$  (1,02 Å) [350]. З іншого боку, заміщення  $\text{Pb}^{4+}$  (іонний радіус 0,775 Å) на  $\text{Ce(III)}$  у вузлах кристалічної решітки вимагає значних витрат енергії, необхідної для реорганізації кристалічної решітки. У випадку окиснення  $\text{Ce(III)}$  до  $\text{Ce(IV)}$  (іонний радіус 0,87 Å) заміщення  $\text{Pb(IV)}$  буде енергетично найбільш вигідним. Як було відзначено вище, у

метансульфонатних розчинах такі переходи термодинамічно можливі при потенціалах утворення плумбум(IV) оксиду [351].

На рис. 5.27 представлені рентгенівські фотоелектронні спектри діоксидносвинцевих покриттів, модифікованих  $\text{Sn}^{4+}$  і комплексним іоном  $[\text{SnF}_6]^{2-}$ .

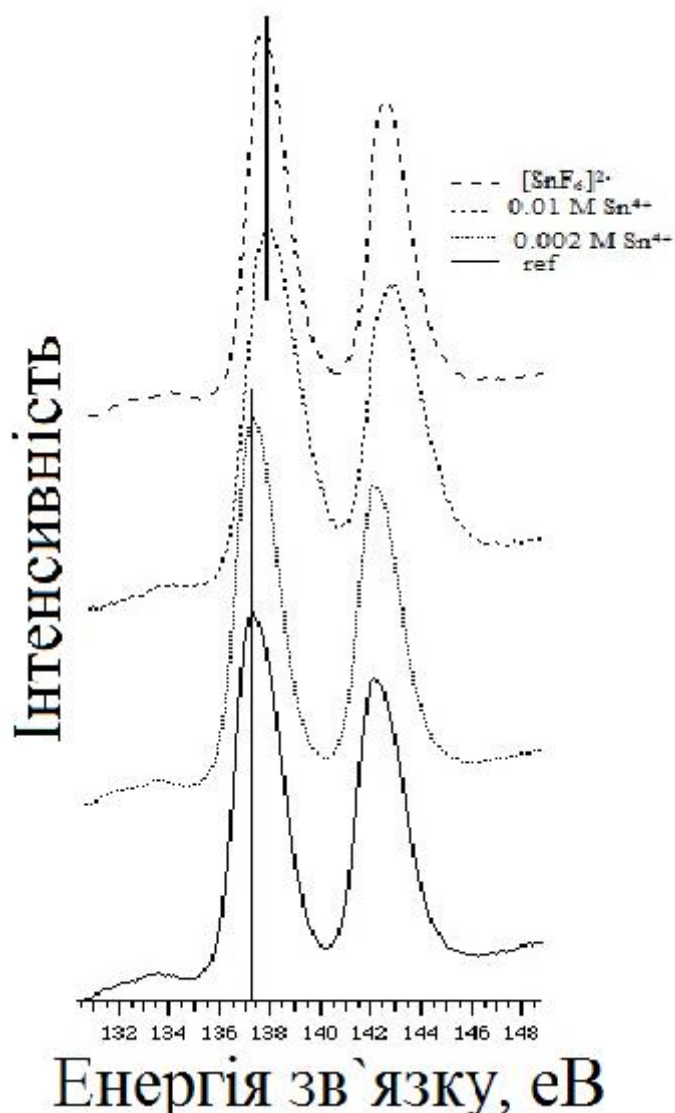


Рис. 5.27. Структура Pb 4f рівня в  $\text{PbO}_2$ , модифікованому Станумом

На фотоелектронних спектрах при наявності і відсутності добавок у покритті, положення піків Pb 4f<sub>7/2</sub> і Pb 4f<sub>5/2</sub>, енергії зв'язку і поділ піків в  $\sim 5$  eV вказує на те, що Плумбум перебуває у вигляді Pb(IV) в  $\text{PbO}_2$  [348]. Як видно зі спектрів, при наявності в розчині осадження 0,01 M  $\text{Sn}^{4+}$  і комплексного

модифікуючого іона приводить до зрушення енергій зв'язків убік більших значень. На жаль, рентгенфотоелектронний спектр для  $\text{PbO}_2\text{-}[\text{NiF}_6]^{2-}$  одержати не вдалося, але є всі підстави припустити, що в його спектрі Pb 4f піки будуть відповідати значенням енергій зв'язків, характерним для Pb 4f в  $\text{PbO}_2\text{-}[\text{SnF}_6]^{2-}$ , оскільки добавки характеризуються аналогічною структурою. У випадку легування комплексними аніонами взаємодія здійснюється і через катіон (Ni або Sn), і через аніон (F). Як було показано в роботі [56], саме  $\text{F}^-$  аніон викликає значне зрушення енергій зв'язків на всіх досліджених рівнях ядра. Розгляд позицій піків Pb 4f<sub>7/2</sub>, показує, що діапазон від 137,3 еВ ( $\text{PbO}_2$ ) до 137,8 еВ ( $\text{PbO}_{2/0}$ , 01 М  $[\text{SnF}_6]^{2-}$ ) свідчить про відсутність прямої взаємодії добавок з металевим центром. Насправді це привело б до зрушення положення Pb 4f<sub>7/2</sub> убік більш високих енергій зв'язків стосовно немодифікованого  $\text{PbO}_2$ , що і спостерігалось для відповідних Pb(II) систем [98]. Як показано в роботі [20], поява Плюмбуму у вигляді Pb(IV) в  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  привело б до збільшення енергії зв'язку до 137,9 еВ, а перехід до форм із нижчим ступенем окиснення також викличе збільшення енергії зв'язку, а саме Pb(II) в  $\text{PbO}$  – 138,8 еВ;  $\text{Pb(OH)}_2$  – 138,4 еВ;  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  – 138,9 еВ;  $\text{PbF}_2$  – 139,0 еВ [357]. Слід зазначити, що підвищення енергії зв'язку Плюмбуму зі зниженням його ступеня окиснення – досить незвичайний ефект для рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, оскільки звичайно зростання ступеня окиснення приводить до зростання енергії зв'язку. Спостережуване явище зв'язують із високою електропровідністю плюмбум(IV) оксида і її впливом на механізм атомної релаксації, що приводить до зворотної залежності енергії зв'язку від ступеня окиснення [357].

Деякий зсув Pb 4f<sub>7/2</sub> піка до більш високих значень енергії зв'язку для одержаних осадів вказує на збільшення кількості Pb(II) в  $\text{PbO}_2$  за рахунок збільшення числа катіонних вакансій і можливого утворення плюмбум фториду у випадку модифікування комплексними іонами.

З іншого боку, результати досліджень показали, що найбільші зміни спостерігалися в O1s області в спектрах усіх модифікованих зразків (рис. 5.28).

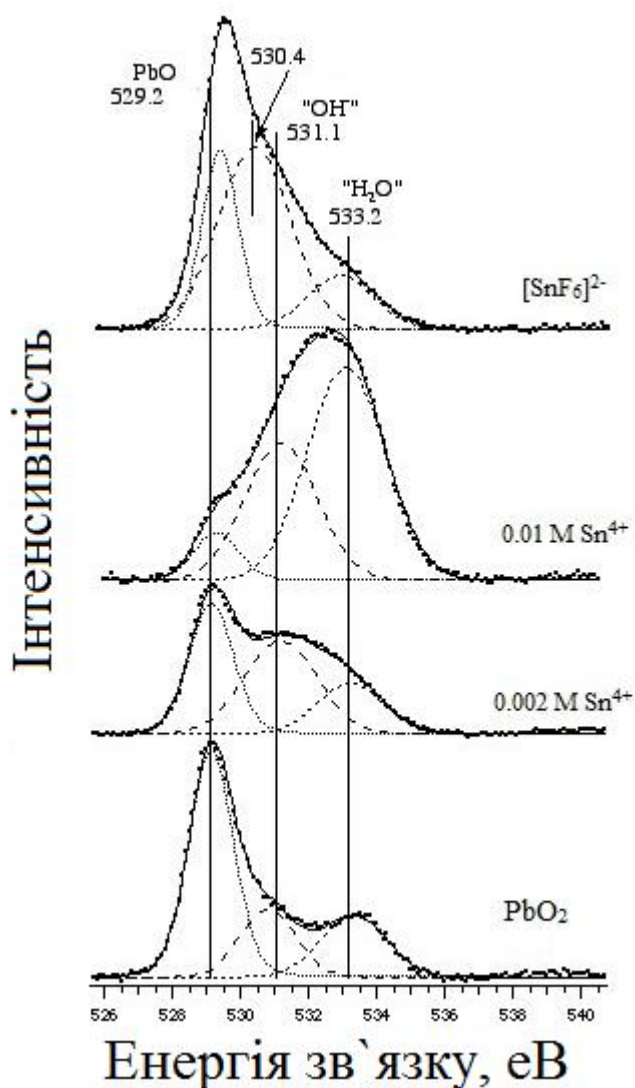


Рис. 5.28. Структура змодельованого O1s рівня в  $PbO_2$ , модифікованому Станумом

Одержані спектри характеризуються двома піками; один при більш низькій енергії зв'язку був віднесений до міцно зв'язаного кисню кристалічної решітки, тоді як ширший при високій енергії зв'язку був віднесений до слабо зв'язаних оксигенвмісних часточок: адсорбовані  $OH^-$  групи і вода [190, 191], під цим мається на увазі взаємодія з водою на зовнішніх рівнях. Аналогічно результатам, отриманим у роботі [98], було виявлене включення  $F^-$  в  $PbO_2$  покриття, що приводило до зменшення кількості адсорбованої води у всіх досліджених осадах. З іншого боку, катіонні добавки впливають на вміст води в оксиді в процесі його електроосадження. Зокрема, висока гідратація поверхні

спостерігалася в плюмбум(IV) оксиді, модифікованому 0,01 М  $\text{Sn}^{4+}$ , це також може пояснити величину енергії зв'язку  $\text{Pb } 4f_{7/2}$  (138,0 еВ) для цього зразка, оскільки метал може бути віднесений до Плюмбуму в структурі типу  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  [358]. Протилежний ефект виявлений для  $\text{PbO}_2$ , модифікованого комплексними іонами, у яких спостерігалася зменшення адсорбованих  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$  і акумулювання міцно зв'язаних оксигенвмісних часточок, це може бути пояснено можливим заміщенням гідроксильних груп на поверхні оксиду на адсорбовані комплексні і фторид-іони. Зміни в спектрах спостерігаються через перерозподіл енергії слабо зв'язаних оксигенвмісних часточок.

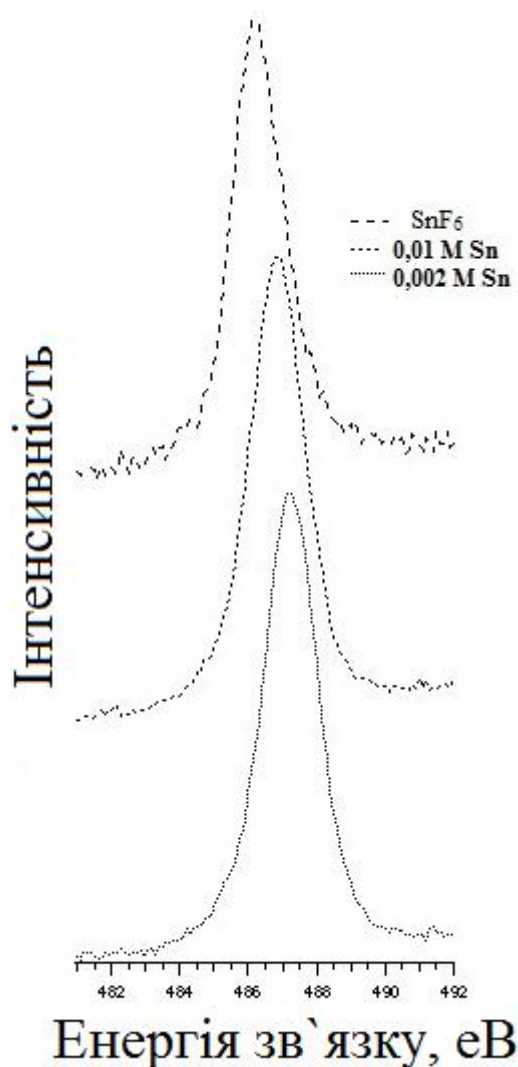


Рис. 5.29. Структура Sn 3d рівня в  $\text{PbO}_2$ , модифікованому Станумом

Як видно зі структури Sn 3d рівня (рис 5.29), спостерігається зсув величини енергії зв'язку залежно від природи і кількості добавки. Відповідно до даних, наведених у літературі, величини енергій зв'язку відповідають Sn(IV) [359–361] у зразках, модифікованих Станумом і Sn(II) [359, 361] в  $\text{PbO}_2\text{--}[\text{SnF}_6]^{2-}$  зразку. Пік F1s області спектра спостерігається при 684,3 еВ (рис. 5.30). Це вказує на те, що Флуор асоційований із Плюмбумом, оскільки виявлена величина енергії зв'язку близька до F1s в  $\text{PbF}_2$  [358].

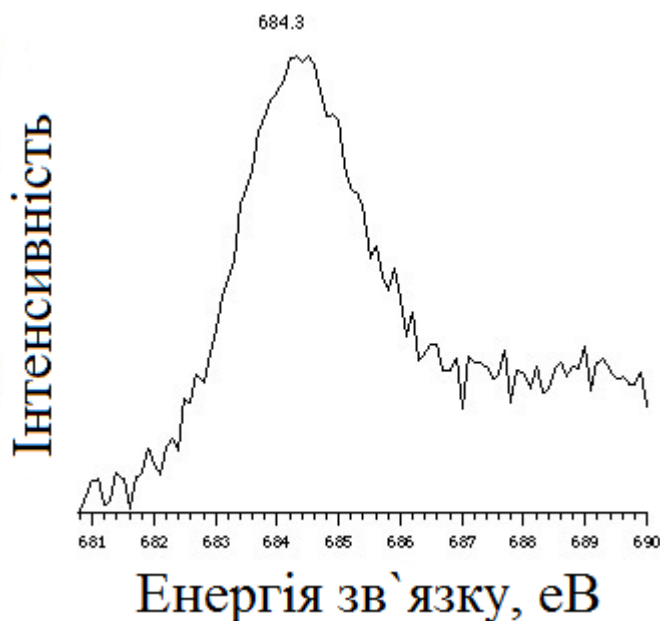


Рис. 5.30. Структура F 1s рівня в  $\text{PbO}_2\text{--}[\text{SnF}_6]^{2-}$

Таким чином, на основі одержаних даних був встановлений вплив складу електроліту і умов електролізу на хімічний і фазовий склад плюмбум(IV) оксиду. Модифікування  $\text{PbO}_2$  іонними добавками приводить до відмінностей у морфології поверхні одержуваних осадів. Необхідно відзначити, що  $\text{PbO}_2$  електроосаджений з метансульфонатних розчинів являє собою суміш  $\beta$ - і  $\alpha$ -фаз із перевагою останньої. Введення модифікуючих добавок в електроліт осадження приводить до зростання вмісту  $\beta$ -фази в покритті.

*Таким чином, на підставі наведених у даному розділі експериментальних даних можна зробити наступні висновки:*

*Введення в електроліт осадження іонних добавок впливає на кінетику електроосадження плюмбум(IV) оксиду, не змінюючи при цьому механізму процесу в цілому. Так, в області низьких поляризацій швидкість визначальною є кінетична стадія перенесення другого електрона, а високих – дифузійна стадія доставки іонів Плюмбуму до поверхні електрода. Введення модифікуючої добавки приводить до інгібування процесу електроосадження  $PbO_2$ , внаслідок зменшення числа активних центрів за рахунок адсорбції іонів на поверхні зростаючого осаду.*

*Зміна швидкості стадії перенесення заряду процесу електроосадження плюмбум(IV) оксиду при адсорбції добавок обумовлене зміною значення потенціалу в площині локалізації активованого комплексу  $\psi'$  і проявом блокувального ефекту. У випадку аніонних метансульфонатних і фторидних комплексів  $\psi'$  і параметр інгібування  $S$  будуть діяти в протилежних напрямках. Так, для комплексів Плюмбуму, Стануму і Нікелю, у яких в якості лігандів можуть виступати метансульфонат- і фторид-іони залежно від концентрації добавки може проявлятися як ефект прискорення за рахунок зниження  $\psi'$ , так і ефект інгібування, обумовлений блокуванням поверхні адсорбованим комплексом. Для катіонних добавок, що не утворюють комплексів з аніонами, параметри  $\psi'$  і  $S$  будуть діяти у бік інгібування процесу, чим і пояснюється істотне зниження швидкості процесу при наявності в електроліті осадження катіонів Бісмуту і Церію.*

*Іонні добавки в електроліт осадження включаються в зростаючий плюмбум(IV) оксид за механізмом іонного обміну як у гідратованій зоні в місцях катіонних вакансій заміняючи  $Pb^{2+}$ , так і в кристалічній замість  $Pb^{4+}$  (залежно від іонного радіуса добавки і заряду). При збільшенні концентрації модифікуючих іонів в електроліті осадження їх вміст в оксиді зростає.*

*Показано, що вміст кристалів з орторомбічною решіткою пропорційний кількості електрики (проінтегрована площа піка), що витрачається на утворення двомірних зародків. Цей параметр запропоновано*

використовувати в якості кореляційного при прогнозуванні фазового складу одержаних покриттів.

Виявлено, що модифікуючі іони впливають на хімічний склад поверхневого шару покриттів. Найбільші зміни на фотоелектронних спектрах спостерігали в  $O1s$  області. Одержані спектри характеризуються двома піками: один при більш низькій енергії зв'язку відноситься до міцно зв'язаного кисню кристалічної решітки, тоді як при більш високій енергії зв'язку був віднесений до слабо зв'язаних оксигенвмісних часточок (адсорбовані ОН групи і вода). Катіонні добавки впливають на ступінь гідроксильовання поверхневого шару оксиду. Зокрема, висока гідратація поверхні спостерігалася в зразках, модифікованих  $Bi^{3+}$  і  $Sn^{4+}$ , тоді як протилежний ефект виявлений для зразків, модифікованих комплексними іонами та іоном  $Ce^{3+}$ . В останньому випадку збільшення кількості міцно зв'язаних оксигенвмісних часточок, швидше за все, обумовлено заміщенням гідроксильних груп на поверхні оксиду на адсорбовані комплексні і фторид-іони.

Запропоновано спосіб керування фазовим складом  $PbO_2$  і хімічним складом поверхневого шару, за рахунок впровадження іонних добавок по місцям катіонних вакансій. Перевагу слід надавати іонним добавкам з зарядовим числом “3+”, що впроваджується як в гідратовану так і кристалічну зону оксиду, будуть змінювати координацію і міцність зв'язку оксигенвмісних часточок на поверхні електрода, які приймають участь в реакціях з перенесенням кисню.

Основні наукові результати даного розділу опубліковані в роботах автора [362-371].

## РОЗДІЛ 6

### ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПЛЮМБУМ(IV) ОКСИДУ ІЗ СУСПЕНЗІЙНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

#### 6.1. Колоїдно-хімічні властивості суспензійних електролітів

Як було показано раніше [142–144, 146, 148], при електроосадженні плюмбум(IV) оксиду із суспензійних електролітів формуються композиційні матеріали, які суттєво відрізняються від  $PbO_2$  за складом, фізико-хімічними властивостями і електрокаталітичною активністю. Разом з тим, питання спрямованого синтезу матеріалів даного типу залишається відкритим, оскільки недостатньо вивчений вплив різних факторів на склад і фізико-хімічні властивості одержуваних покриттів і дотепер не вдавалося створити суспензійні електроліти, що мають високу агрегативну стійкість. Седиментація часточок дисперсної фази суттєво ускладнює експлуатацію суспензійних електролітів, оскільки електроліз можна здійснювати тільки в умовах примусового перемішування. Однак, навіть у цьому випадку одержання покриттів постійного складу є проблематичним через наявність турбулентних потоків розчину в приелектродній зоні, що створює значні флуктуації у вмісті часточок дисперсної фази.

Основними характеристиками суспензійного електроліту є розмір часточок дисперсної фази та їх заряд. У якості часточок дисперсної фази переважніше всього використовувати оксиди вентильних металів, оскільки вони мають високу корозійну стійкість в умовах експлуатації і є типовим стабілізуючим компонентом активного шару МЗА. Дисперсійним середовищем слугували нітратні і метансульфонатні електроліти осадження плюмбум(IV) оксиду, які дозволяють одержувати якісні покриття плюмбум(IV) оксиду. При приготуванні суспензійних електролітів було використано 2 різних методичних підходи. У першому випадку в розчини вносили вже готові частки оксидів або металів, а в другому вони були одержані в електроліті за рахунок гідролізу відповідних сполук.

Спочатку розглянемо колоїдно-хімічні властивості суспензійних розчинів, одержаних першим способом. Для приготування електролітів були використані оксиди титану і цирконію початкових розмірів – 35 і 26 нм, відповідно. Згідно з даними потенціометричних вимірів у нітратних електролітах,  $pH_0$   $TiO_2$  дорівнює 6,36,  $ZrO_2$  – 6,82 (табл. 6.1), тому частки дисперсної фази в електролітах осадження  $PbO_2$ , що містять 0,1 М  $HNO_3$  мають позитивний заряд.

Таблиця 6.1

## Характеристики суспензійного електроліту

| Диспер-<br>сна<br>фаза | Розмір<br>часточок<br>$\varnothing$ , м | Склад розчину: 0,1 МКСІ + ...            | $pH_0$ заряду<br>оксиду |
|------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------|
| $TiO_2$                | $35 \cdot 10^{-9}$                      | ...+ 2 г/л $TiO_2$                       | 6,4                     |
|                        |                                         | ...+ 2 г/л $TiO_2$ + 0,01 М $Pb(NO_3)_2$ | 4,5                     |
|                        |                                         | ...+ 2 г/л $TiO_2$ + 0,0004 М ПАР        | 6,6                     |
| $ZrO_2$                | $26 \cdot 10^{-9}$                      | ...+2г/л $ZrO_2$                         | 6,8                     |
|                        |                                         | ...+ 2 г/л $ZrO_2$ + 0,01 М $Pb(NO_3)_2$ | 3,1                     |
|                        |                                         | + 2 г/л $ZrO_2$ + 0,0004 М ПАР           | 7,0                     |

Як впливає з табл. 6.1, на значення  $pH_0$  істотно впливають компоненти електроліту. В першу чергу необхідно відзначити, що при зміні природи електроліту з нітратного на метансульфонатний спостерігається зсув у кислотну ділянку на 0,3 одиниці. Більш значні зміни  $pH_0$  спостерігаються в присутності іонів Плюмбуму в електроліті (табл. 6.1). Для оцінювання природи впливу іонів  $Pb^{2+}$  на часточки дисперсної фази були проведені адсорбційні виміри, результати яких представлені на рис. 6.1.

Як видно з одержаних даних, адсорбція іонів Плюмбуму на частках дисперсної фази підкоряється емпіричному рівнянню Фрейндліха [372-374]:

$$\lg A = \lg \beta - \alpha \lg c, \quad (6.1)$$

де  $A$  – кількість речовини в мілімолях, адсорбованого грамом твердого адсорбенту;  $c$  – рівноважна концентрація, що встановилася після адсорбції, в молях на літр;  $\beta$  і  $\alpha$  – константи.

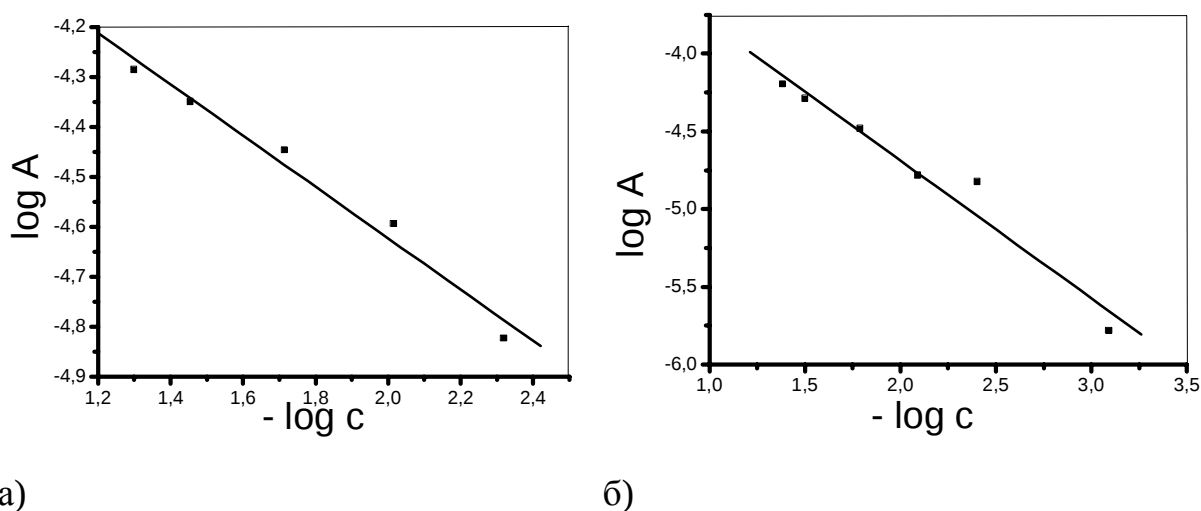


Рис. 6.1. Ізотерма адсорбції Фрейндліха в лінійних координатах іонів  $Pb^{2+}$  на а)  $ZrO_2$ ; б)  $TiO_2$

Згідно з [375], адсорбція має специфічний характер, якщо ізоелектрична крапка (ІЕК) оксиду в електроліті зсувається при додаванні досліджуваної речовини. Зсув  $pH_0$   $TiO_2$  і  $pH_0$   $ZrO_2$  у присутності іонів плюмбуму (табл. 6.1) і метансульфонат-іонів є експериментальним доказом специфічного характеру їх адсорбції на досліджуваних оксидах.

Як відомо добавки органічних речовин (найчастіше ПАР і ПЕ) впливають на електроосадження, склад і властивості оксидних матеріалів [332, 343]. Як добавка в електроліт осадження був обраний аніонний ПАР натрій додецилсульфат ( $C_{12}H_{25}SO_4Na$ ). Вибір даної речовини обумовлено відсутністю

власної електрохімічної активності, а також стійкості при високих анодних потенціалах, при яких проводиться процес електроокиснення іонів Плюмбуму.

Встановлено, що при введенні в електроліт осадження добавки ПАР, остання адсорбується на  $\text{TiO}_2$  (рис. 6.2).

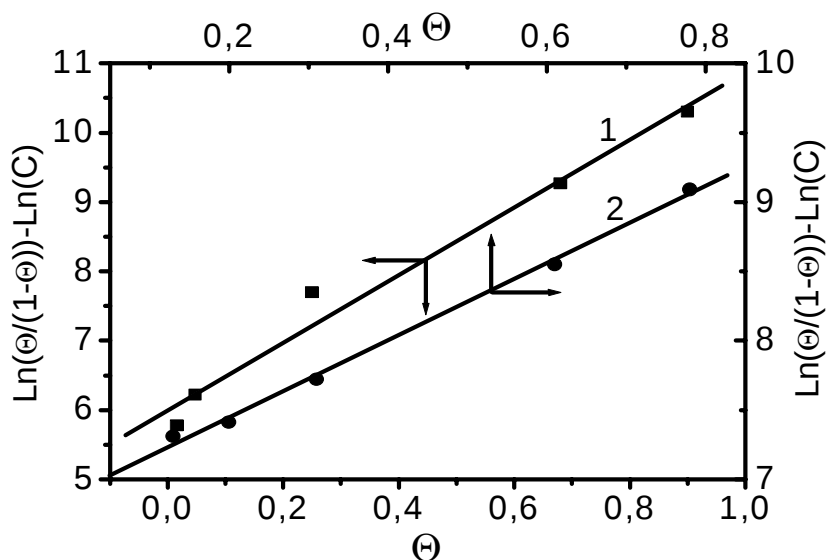


Рис. 6.2. Ізотерма адсорбції Фрумкіна в лінійних координатах натрій додецилсульфату на плюмбум(IV) оксиді: 1) крупнодисперсний  $\text{TiO}_2$ ; 2) мілкодисперсний  $\text{TiO}_2$

При цьому адсорбція задовільно описується ізотермою Фрумкіна. Аналогічні дані були одержані для цирконій(IV) оксиду і металевого титану. Ізотерми адсорбції були використані для розрахунків адсорбційних параметрів (табл. 6.2).

Таблиця 6.2.

#### Характеристики адсорбції

| Дисперсна фаза              | Гранична адсорбція, моль/г | Адсорбційна константа, $\text{дм}^3/\text{моль}$ | Енергія адсорбційної взаємодії, кДж/моль |
|-----------------------------|----------------------------|--------------------------------------------------|------------------------------------------|
| $\text{TiO}_2$ (крупнодис.) | $6,3 \cdot 10^{-6}$        | 288,14                                           | - 23,57                                  |
| $\text{TiO}_2$ (мілкодис.)  | $1,75 \cdot 10^{-5}$       | 673,81                                           | - 25,61                                  |
| $\text{ZrO}_2$              | $1,2 \cdot 10^{-5}$        | 132,9                                            | - 21,67                                  |
| Ti                          | $8,1 \cdot 10^{-5}$        | 85                                               | -20,58                                   |

Відмінність у значеннях граничної адсорбції обумовлено різною дисперсністю титан(IV) оксида. Адсорбція натрій додецилсульфата на частках  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  і металевому титані має слабкий специфічний характер, про що говорить невисоке значення енергії адсорбційної взаємодії [373-375].

При адсорбції ПАР на оксидах вентильних металлів спостерігається зсув рН нульового заряду оксиду в лужну ділянку (табл. 6.1), що підтверджує висновок про специфічний характер адсорбції додецилсульфата натрію на частках дисперсної фази.

Адсорбція ПАР на частках дисперсної фази може привести до перезарядження поверхні  $\text{TiO}_2$ , що у свою чергу викличе зміну напрямку електрофоретичного руху часточок [376]. Напрямок і швидкість міграції часточок дисперсної фази до поверхні анода буде визначатися, зокрема, знаком електрокінетичного потенціалу. В результаті вимірів встановлено, що електрокінетичний потенціал титан(IV) оксида в 0,1М  $\text{HNO}_3$  становить 0,064 В (табл. 6.3), а цирконій(IV) оксида 0,096 В. Одержані результати є додатковим доказом наявності позитивного заряду часточок у суспензійному електроліті. Настільки низькі значення  $\zeta$ -потенціалу обумовлені високою концентрацією фонового електроліту. При додаванні додецилсульфата натрію величина електрокінетичного потенціалу суттєво міняється і становить  $-0,18$  В для  $\text{TiO}_2$  і  $-0,24$  В для  $\text{ZrO}_2$  (табл. 6.3).

Таблиця 6.3.

Значення електрокінетичного потенціалу часточок дисперсної фази

| Диспер-<br>сна<br>фаза | Розмір<br>часточок<br>$\varnothing$ , м | Концентрація ел-та, г/л                                    | Електрокін.<br>потенціал<br>$\zeta$ , В |
|------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| $\text{TiO}_2$         | $35 \cdot 10^{-9}$                      | 0,1 М $\text{HNO}_3$ + 2 г/л $\text{TiO}_2$                | 0,064                                   |
|                        |                                         | 0,1 М $\text{HNO}_3$ + 2 г/л $\text{TiO}_2$ + 0,0006 М ПАР | $-0,18$                                 |
| $\text{ZrO}_2$         | $26 \cdot 10^{-9}$                      | 0,1 М $\text{HNO}_3$ + 2 г/л $\text{ZrO}_2$                | 0,096                                   |
|                        |                                         | 0,1 М $\text{HNO}_3$ + 2 г/л $\text{ZrO}_2$ + 0,0005 М ПАР | $-0,24$                                 |

Зміна знака і величини електрокінетичного потенціалу при додаванні додецилсульфату натрію, свідчить про перезарядження подвійного електричного шару часточок дисперсної фази через адсорбцію ПАР. У присутності аніонного ПАР в електроліті частки дисперсної фази здобувають негативний заряд і одержують можливість у процесі електролізу рухатися до позитивно зарядженої поверхні анода за рахунок електрофорезу.

Відомо, що на стійкість дисперсних систем можуть діяти термодинамічні і кінетичні фактори [377]:

- електростатичний;
- адсорбційно-сольватний;
- ентропійний;
- структурно-механічний;
- гідродинамічний;
- змішані фактори.

Також необхідно врахувати, що кожному факторові стійкості відповідає метод його нейтралізації. Так, дія електростатичного фактора значно знижується при введенні в систему електролітів, які стискають подвійний електричний шар. Сольватація при адсорбційно-сольватному факторові може бути виключена ліофобуванням часточок дисперсної фази за допомогою адсорбції відповідних речовин.

Ліофобні системи коагулюють при введенні в систему невеликих кількостей будь-яких електролітів [376] і характеризуються величиною, названою порогом коагуляції.

Відомо [378], що у вузьких прошарках між частками дисперсної фази можуть проявляти свою дію п'ять складових розклинювального тиску: молекулярна, іонно-електростатична, адсорбційна, структурна і стерична. Важливе значення має молекулярна складова, яка викликає адгезію. Злипанню часточок протидіють тепловий рух молекул дисперсійного середовища і сила земного тяжіння. Характеристикою агрегування є – коефіцієнт агрегування

порошків. Максимальна схильність часточок титан(IV) оксиду до агрегатування спостерігається в області радіусів часточок від 0,3 до 0,7 мкм [378].

Виходячи з одержаних даних можна припустити, що адсорбція іонів  $Pb^{2+}$  і  $C_{12}H_{25}SO_4^-$  на поверхні оксидів може привести не тільки до зміни заряду, але і розмірів часточок дисперсної фази. У зв'язку із цим нами були проведені седиментаційні виміри, спрямовані на з'ясування реальних розмірів часточок титан(IV) оксиду, що входить до складу електроліту. Диференціальні криві розподілу наведені на рис. 6.3.

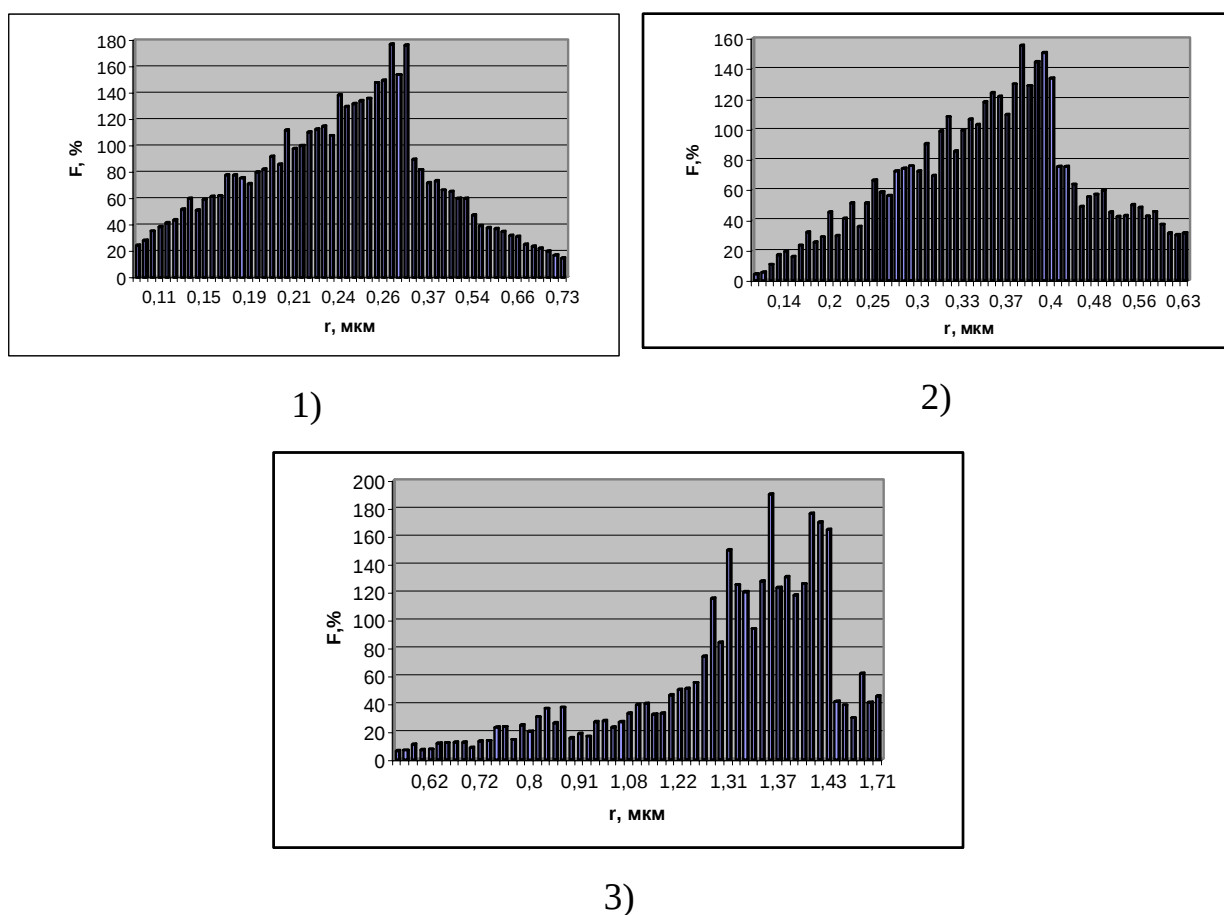


Рис. 6.3. Диференціальні криві розподілу  $TiO_2$  в електролітах різного складу:

- 1) 2 г/л  $TiO_2$  + 0,0003 М  $C_{12}H_{25}SO_4Na$  + 0,1 М  $HNO_3$ ;
- 2) 2 г/л  $TiO_2$  + 0,1 М  $HNO_3$  + 0,1 М  $Pb(NO_3)_2$ ;
- 3) 2 г/л  $TiO_2$  + 0,0003 М  $C_{12}H_{25}SO_4Na$  + 0,1 М  $Pb(NO_3)_2$  + 0,1 М  $HNO_3$

Як впливає з одержаних даних (рис. 6.3), система у всіх випадках є полідисперсною. При цьому склад розчину значно впливає на розмір часточок дисперсної фази, зокрема, в електролітах осадження  $\text{PbO}_2$  спостерігається агрегування, що супроводжується значним збільшенням розміру часточок. З диференціальних кривих розподілу були визначені радіуси часточок найбільшої фракції (табл. 6.4.).

Таблиця 6.4.

Залежність радіуса часточок дисперсної фази від складу електроліту

| № | Склад електроліту                                                                                                                         | Діаметр,<br>мкм |
|---|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| 1 | 2 г/л $\text{TiO}_2$ + 0,0003 М $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ + 0,1 М $\text{HNO}_3$                                   | 0,26            |
| 2 | 2 г/л $\text{TiO}_2$ + 0,1 М $\text{HNO}_3$ + 0,1 М $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$                                                            | 0,38            |
| 3 | 2 г/л $\text{TiO}_2$ + 0,0003 М $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ + 0,1 М $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,1М $\text{HNO}_3$ | 1,4             |

При додаванні плюмбум нітрату в розчин, що містить частки дисперсної фази, відбувається їх агрегація в агломерати більшого розміру, ніж самі частки (табл. 6.4). Це відповідно до теорії ДЛФО [377], пов'язане зі стиском подвійного електричного шару часточок (концентраційна коагуляція). Такі частки можуть підійти одна до одної на відстані, на яких переважають сили тяжіння. У присутності ПАР в електроліті без іонів плюмбуму, діаметр часточок дисперсної фази збільшується в 20 раз і становить приблизно 0,26 мкм. Однак розмір таких часточок все-таки менше, ніж при додаванні іонів плюмбуму. Очевидно, це обумовлено специфічною адсорбцією ПАР, які мають заряд, однойменний із зарядом протиіонів подвійного електричного шару ( $\text{OH}^-$  груп). Оскільки адсорбція супроводжується зміною заряду часточок дисперсної фази, така система може перейти в другу ділянку стійкості (нейтралізаційна коагуляція). Тому в розчині електроліту, без ПАР, титан(IV) оксид має ледве більший діаметр ніж  $\approx 0,38$  мкм. Тут агрегація йде з більшою силою, за рахунок

збільшення іонної сили розчину. При додаванні ПАР в електроліт, що містить плюмбум нітрат, відбувається збільшення розмірів часточок  $\text{TiO}_2$  приблизно до 1,4 мкм. Настільки значне зростання розмірів часточок дисперсної фази, може бути обумовлено як зміною заряду, так і збільшенням іонної сили.

Необхідно відзначити, що всі одержані вище закономірності спостерігаються також і в метансульфонатних електролітах. При цьому кількісні показники колоїдно-хімічних властивостей у метансульфонатних електролітах практично не відрізняються від уже описаних нітратних, тому не має сенсу їх проводити окремо.

Таким чином, виходячи з одержаних даних встановлено, що частки дисперсної фази заряджені позитивно і у присутності іонів плюмбуму схильні до агрегування. При введенні в розчин електроліту добавки натрій додецилсульфату, виникає перезарядження поверхні часточок дисперсної фази, що, однак, не перешкоджає додатковому агрегуванню. Перезарядження поверхні дисперсної фази відбувається за рахунок специфічної адсорбції ПАР на частках твердої фази, на що вказує зміна знаку і величини електрокінетичного потенціалу. Суспензійні електроліти, як на основі нітратних, так і метансульфонатних розчинів, одержані шляхом додавання часточок оксидів вентильних металів із середніми розмірами близько 30 нм не мають агрегативної стійкості і схильні до седиментації. Використання таких електролітів для отримання композитів можливе тільки в умовах примусового перемішування розчинів.

З метою створення електролітів з високою агрегативною стійкістю були вивчені колоїдно-хімічні властивості суспензійних розчинів, у яких частки дисперсної фази були одержані безпосередньо в розчині шляхом гідролізу  $\text{Ti(IV)}$ -ізопропилату. Як видно з табл. 6.5, розміри колоїдних часточок  $\text{TiO}_2$  в 0,1 моль/дм<sup>3</sup> нітратної і метансульфонової кислотах однакової концентрації практично не відрізняються, дорівнюючи близько 12 нм. При цьому їх розмір не змінюється в часі і розчини зберігають агрегативну стійкість протягом значного терміну випробувань (більш 3-х місяців).

Таблиця 6.5.

## Розмір часточок дисперсної фази

| Склад колоїдного розчину                                                                                                                   | Розмір часточок, нм |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 0,1 М $\text{HNO}_3$ + 5 г/л $\text{TiO}_2$                                                                                                | 12                  |
| 0,1 М $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ + 5 г/л $\text{TiO}_2$                                                                              | 12                  |
| 0,1 М $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,1 М $\text{HNO}_3$ + 5 г/л $\text{TiO}_2$                                                             | 14                  |
| 0,1 М $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ + 0,1 М $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ + 5 г/л $\text{TiO}_2$                                | 14                  |
| 0,1 М $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,1 М $\text{HNO}_3$ + 5 г/л $\text{TiO}_2$ + $7 \cdot 10^{-5}$ М ПАР                                   | 154                 |
| 0,1 М $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ + 0,1 М $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ +<br>+ 5 г/л $\text{TiO}_2$ + $7 \cdot 10^{-5}$ М ПАР | 154                 |

Згідно з даними потенціометричних вимірів  $\text{pH}_0$   $\text{TiO}_2$ , що отримано в такий спосіб, становить в нітратному середовищі 5,6, що значно менше ніж для часточок комерційного титан(IV) оксиду (6,4 з табл. 6.1), Одержані дані вказують на відмінність у властивостях одержаного гідролізом титан(IV) оксиду, їх менший розмір і заряд у розчині кислоти в порівнянні з комерційним матеріалом. При цьому, як і для останнього, у присутності метансульфонат-іонів  $\text{pH}_0$  зміщується в лужну галузь на 0,3 одиниці, що вказує на специфічний характер адсорбції  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ . Незалежно від природи кислоти при її концентрації 0,1 моль/дм<sup>3</sup> частки дисперсної фази є позитивно зарядженими. При цьому слід зазначити, що збільшення концентрації кислоти (як нітратної, так і метансульфонової) до 1 моль/дм<sup>3</sup> приводить до помітного збільшення розміру часточок з їх поступовою седиментацією за рахунок збільшення їх позитивного заряду. Такий розчин втрачає агрегативну стійкість і не становить інтерес для створення на його основі електроліту для осадження композиційних матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду.

Додавання в розчин плюмбум нітрату або метансульфонату в концентрації 0,1 моль/дм<sup>3</sup> приводить до збільшення розміру часточок дисперсної фази на 2 нм (табл. 6.5), який також не міняється в часі протягом тривалого періоду випробувань (системи зберігають агрегативну стійкість).

При цьому, подальше зростання концентрації іонів  $Pb^{2+}$  до 0,5 моль/дм<sup>3</sup> веде до руйнування колоїдних розчинів за рахунок збільшення їх розмірів і седиментації. Як було показано вище (рис. 6.1), останні сорбуються на часточках  $TiO_2$ , збільшуючи їх позитивний заряд, що і призводить до втрати агрегативної стійкості.

Слід також зазначити, істотне зростання розміру часточок (більш ніж на порядок) при додаванні в розчин натрій додецилсульфату (табл. 6.5). При цьому за першу добу випробувань розмір часточок ще збільшується, досягаючи 179 нм. Незважаючи на настільки значні збільшення розмірів часточок, розчини частково зберігають агрегативну стійкість протягом декількох діб. Як було зазначено вище, причиною спостережуваного ефекту є адсорбція натрій додецилсульфату на титан(IV) оксиді.

Таким чином, максимальний інтерес до одержання композиційних матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду представляють нітратні і метансульфонатні суспензійні електроліти з концентрацією кислоти і іонів  $Pb^{2+}$ , що дорівнює 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, які мають агрегативну стійкість, а розміри часточок дисперсної фази складають в середньому 14 нм.

## **6.2. Закономірності електроосадження плюмбум(IV) оксиду із суспензійних електролітів з нанорозмірними часточками $TiO_2$**

На ЦВА (ділянка сканування потенціалу 0 – 1,6 В) можна виділити кілька характерних ділянок (рис. 6.4), які вже були описані в попередніх розділах і якісно не відрізняються від раніше одержаних результатів.

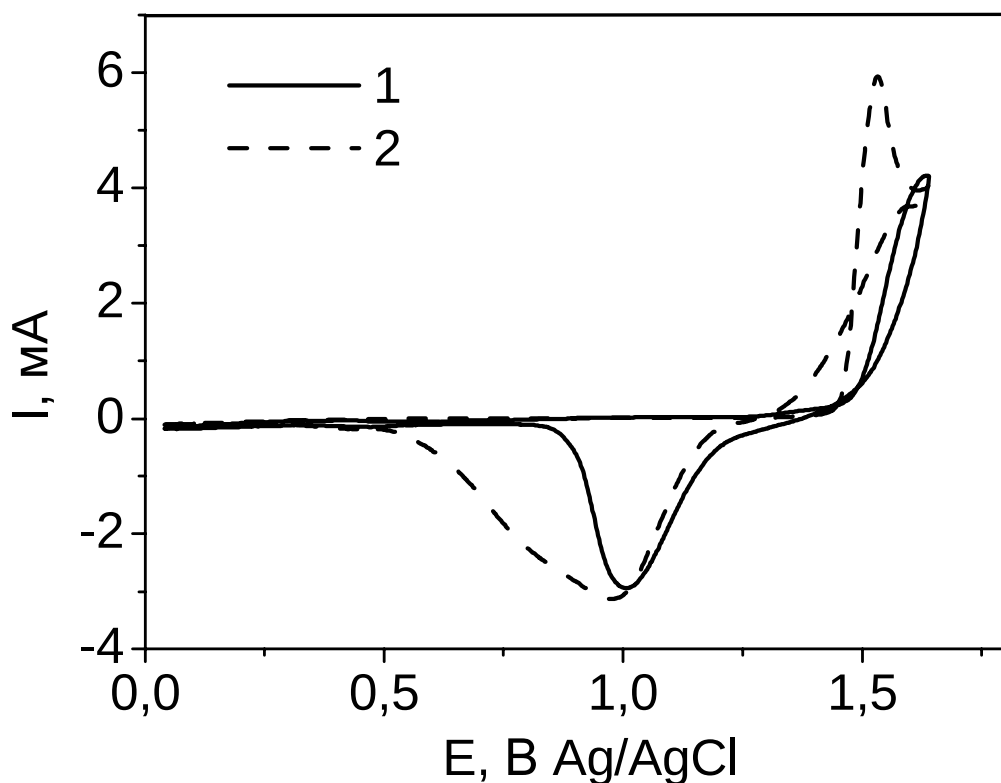


Рис. 6.4. Циклічні вольтамперограми на Pt електроді в розчинах: 1) 0,1 М  $\text{HNO}_3$  + 0,1 М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ; 2) 0,1 М  $\text{HNO}_3$  + 0,1 М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  + 5,0 г/дм<sup>3</sup>  $\text{TiO}_{2(\text{кол.})}$ ;  $V=100$  мВ/с; при потенціалах циклування від 0 до 1,6 В

Основними відмінностями між нітратними розчинами і суспензійними електролітами на їх основі є зменшення перенапруги анодного процесу, особливо сильно виражене на зворотному ході ЦВА, і істотне розширення катодного піка відновлення плюмбум(IV) оксида. Одержані дані обумовлені впливом наночастинок титан(IV) оксиду на закономірності електрокристалізації  $\text{PbO}_2$  і перебувають у задовільній згоді з результатами, наведеними в розділі 3. Зміна характеристик піка струму катодного відновлення, імовірно, викликана утворенням композиційного матеріалу на основі  $\text{PbO}_2$ , що містить деяку кількість  $\text{TiO}_2$ . Це також може свідчити про зміну фазового складу плюмбум(IV) оксиду.

Аналогічні залежності спостерігаються і у суспензійних метансульфонатних електролітах (рис. 6.5). Однак, на тлі більших струмів, обумовлених зміною заряду поверхні електрода і електроактивних часточок за

рахунок адсорбції метансульфонат-іонів і утворення комплексних сполук плюмбуму (розділ 4).

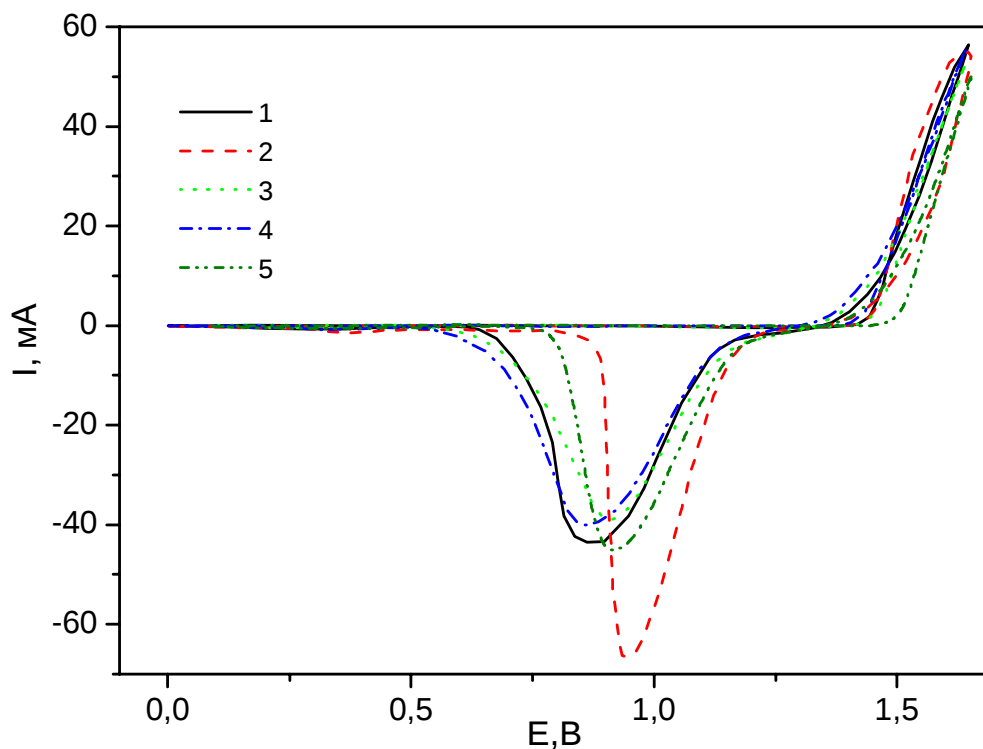
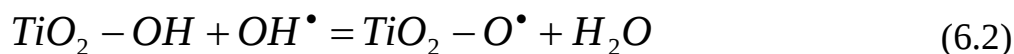


Рис. 6.5. Циклічні вольтамперограми на Pt електроді в суспензійному електроліті базового складу:  $0,1 \text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,1 \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H} + X \text{ г/л TiO}_2$ , що додатково містив частки дисперсної фази, г/л: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 2,0; 5 – 5,0.  $V=100 \text{ мВ/с}$ ; при потенціалах циклування від 0 до 1,6 В

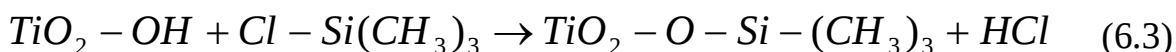
Як впливає з одержаних даних, кількість плюмбум(IV) оксиду, що утворився (кількість електрики в катодному піку на ЦВА), від вмісту часточок дисперсної фази, описується екстремальною залежністю з максимумом при 0,5 г/л  $\text{TiO}_2$ . При цьому необхідно відзначити, що аналогічна залежність була отримана для транз'єнтів струмів, що описують процес електрокристалізації плюмбум(IV) оксиду (розділ 3). Це дозволяє зробити висновок про те, що спостережуване збільшення струму обумовлене зростанням числа центрів кристалізації за рахунок адсорбції іонів плюмбуму на титан(IV) оксиді. У результаті з'являється додатковий механізм транспортування іонів  $\text{Pb}^{2+}$  до

поверхні електрода і кристалізація плюмбум(IV) оксиду відбувається в об'ємі приелектродної зони, що можливо формально вважати збільшенням площі поверхні електрода. При цьому слід прийняти до уваги, що незважаючи на відмінність природи підложки при початкових стадіях кристалізації (на поверхні – платина, в об'ємі – титан(IV) оксид), надалі в обох випадках процес продовжиться на плюмбум(IV) оксиді. Коли частки перебувають у зоні реакції, то наявність агломератів дисперсної фази з адсорбованими на них іонами приводить до збільшення поверхневої концентрації іонів плюмбуму.

Також слід прийняти до уваги можливість утворення додаткових реакційних центрів, що складаються із оксигенвмісних часточок типу  $\text{OH}^{\bullet}_{\text{адс.}}$ , які перебувають на поверхні  $\text{TiO}_2$  і можуть брати участь у процесі утворення  $\text{PbO}_2$  [146].



Для підтвердження існування таких реакційних центрів, був досліджений процес взаємодії  $\text{TiO}_2$  із триметил-хлорсіланом, який віддувається на поверхні оксиду:



При цьому групи  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  повинні блокувати реакційні центри на поверхні титан(IV) оксиду. Експеримент проводили в такий спосіб: суспензію наночасточок  $\text{TiO}_2$  висушували у вакуумному випарнику, потім 20 ммоль твердої речовини ресуспензували в сухому циклогексані, який вміщував 4,5 ммоль/дм<sup>3</sup>  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ . Після витримування протягом 6 годин отцентрифуговану суспензію промивали циклогексаном і безводним ацетоном, потім висушували в сушильній шафі при 80<sup>0</sup>С. Суспензія, що містить 5 г/дм<sup>3</sup> такого порошку в електроліті, залишається прозорою і не втрачає органічних речовин зі своєї

поверхні через можливий гідроліз зв'язків Ti-O-Si, що було встановлено методом HPLC (рідинна хроматографія).

Приготовлений у такий спосіб колоїд не флокується електролітом. За даними ЦВА видно, що раніше описані ефекти в присутності модифікованого  $\text{TiO}_2$  зникають через видалення поверхневих OH груп і інгібування адсорбції  $\text{Pb}^{2+}$  (рис. 6.6).

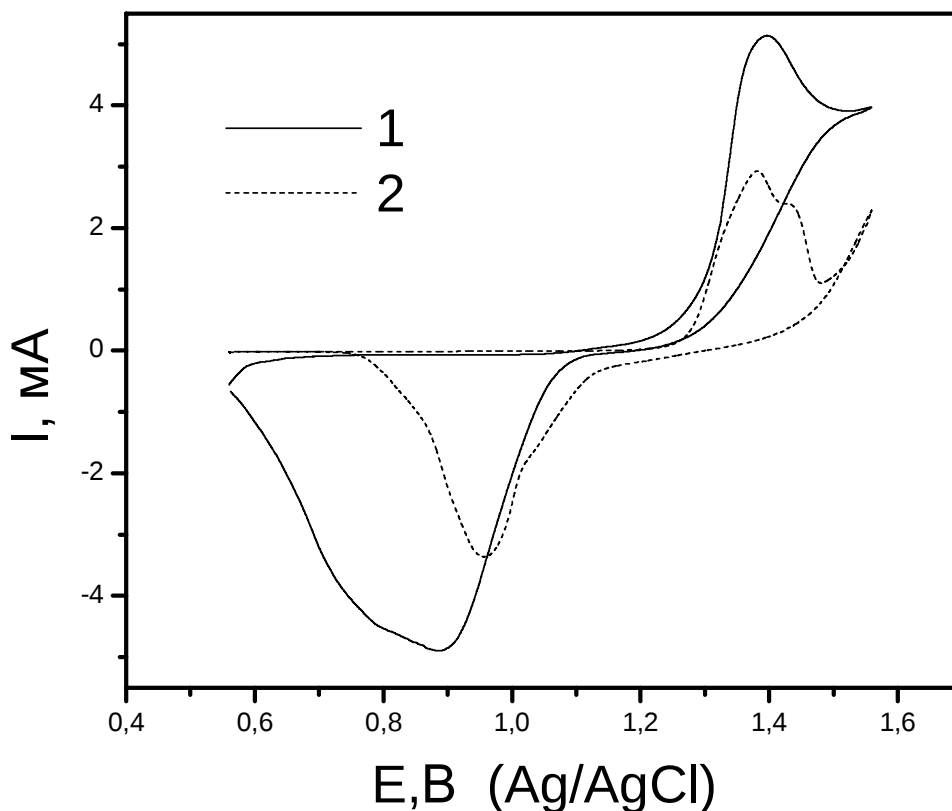


Рис. 6.6. Циклічні вольтамперограми на Pt в 0,1 М  $\text{HNO}_3$  + 0,1 М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , який додатково містить 5 г/л  $\text{TiO}_2$  наночасточок: 1) не модифікований  $\text{TiO}_2$ ; 2) модифікований  $\text{TiO}_2$ .  $V=20$  мВ/с

Для характеристики процесів, що перебігають при осадженні композиційних матеріалів, були одержані стаціонарні поляризаційні і, Е-криві для сумарного (рис. 6.7) і парціального струмів (рис. 6.8).

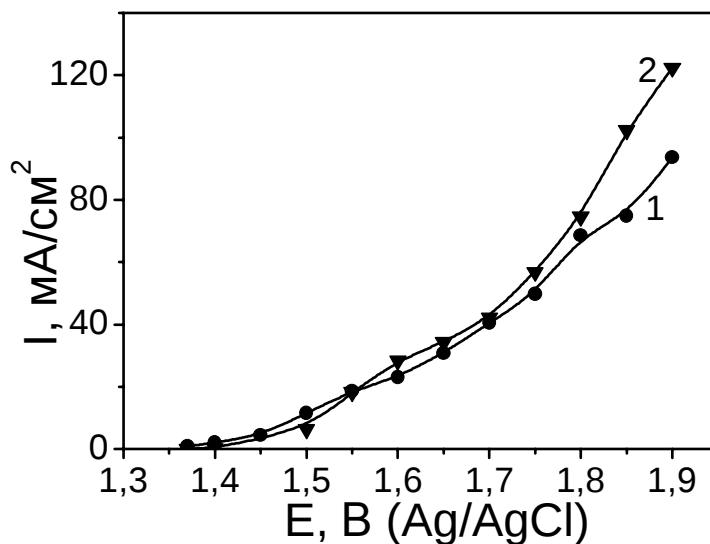


Рис. 6.7. Сумарні (1, 2) стаціонарні поляризаційні криві електроосадження плюмбум(IV) оксиду, одержані на Pt електроді з електролітів: 1 - 0,1 М  $\text{HNO}_3$  + 0,1 М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ; 2 - 0,1 М  $\text{HNO}_3$  + 0,1 М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  + 5 г/дм<sup>3</sup>  $\text{TiO}_2$

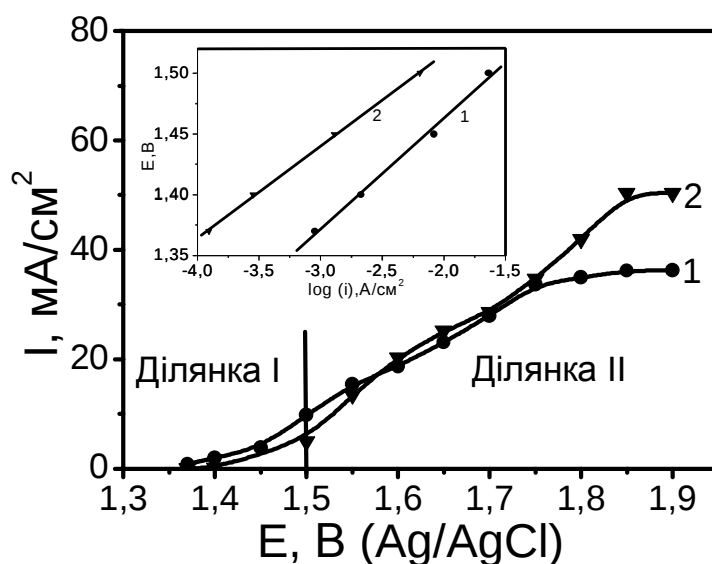


Рис. 6.8. Парціальні (1, 2) стаціонарні поляризаційні криві електроосадження плюмбум(IV) оксиду, одержані на Pt електроді з електролітів: 1 - 0,1 М  $\text{HNO}_3$  + 0,1 М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ; 2 - 0,1 М  $\text{HNO}_3$  + 0,1 М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  + 5 г/дм<sup>3</sup>  $\text{TiO}_2$

Стаціонарні поляризаційні криві в області низьких поляризацій (рис. 6.8, ділянка I), побудовані в Тафелевських координатах ( $E - \lg i$ ), мають лінійний вигляд (фактор кореляції дорівнює 0,99), що вказує на кінетичний контроль процесу електроосадження плюмбум(IV) оксиду [55, 56]. У присутності в електроліті часточок  $\text{TiO}_2$  зростає стаціонарний парціальний струм осаження плюмбум(IV) оксиду і знижується коефіцієнт  $b$  у рівнянні Тафеля з 0,091 В до 0,075 В. Як уже згадувалося вище, фактично процес перебігає не тільки на поверхні, але і в об'ємі електроліту, тобто спостерігається перехід від 2D до квазі 3D електрода.

Для визначення числа електронів, що брали участь у кінетичній стадії електроосадження  $\text{PbO}_2$ , використовували метод вольтамперометрії з лінійним розгорненням потенціалу [280]. Збільшення потенціалу піка зі зростанням швидкості розгорнення потенціалу вказує на необоротне перенесення електрона в кінетичній стадії (рис. 6.9), тому було використане рівняння Делахея для кінетичного аналізу [280].

Як показали розрахунки, число електронів в елементарній стадії дорівнює одиниці, що перебуває в добрій згоді з раніше одержаними даними як для нітратних, так і для метансульфонатних електролітів (розділ 4).

Необхідно відзначити, що в присутності часточок титан(IV) оксиду спостерігається незначне зниження коефіцієнта перенесення заряду  $\beta$  з 0,40 до 0,32. Останнє, імовірно, обумовлене включенням часточок титан(IV) оксиду в електрохімічно сформований матеріал на основі  $\text{PbO}_2$ .

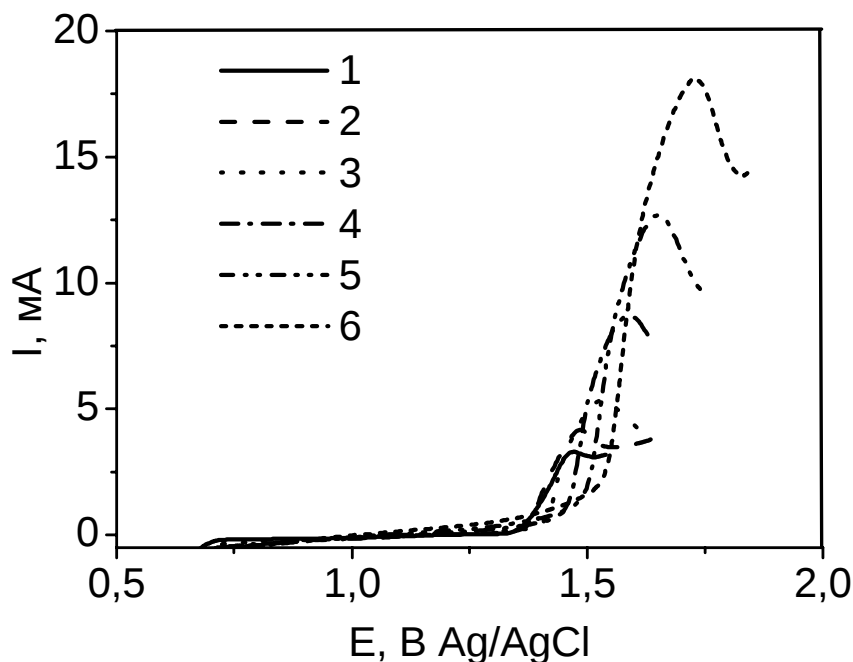


Рис. 6.9. Анодні галузі циклічних вольтамперограм в 0,1 М  $\text{HNO}_3$  + 0,1 М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  + 5,0 г/дм<sup>3</sup>  $\text{TiO}_2$  при різних швидкостях розгорнення потенціалу Pt електрода (мВ/с): 1 - 5; 2 - 10; 3 - 20; 4 - 50; 5 - 100; 6 - 200.  $W = 0$  об/хв

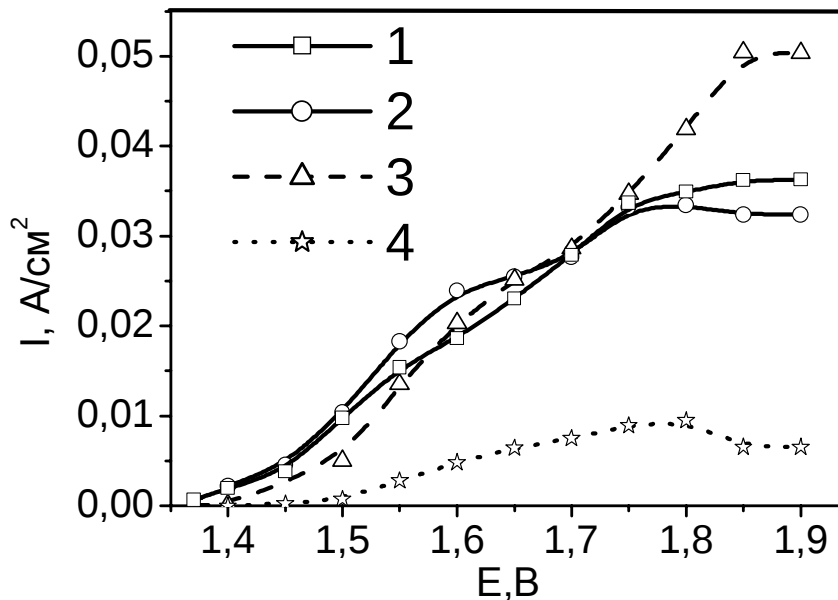
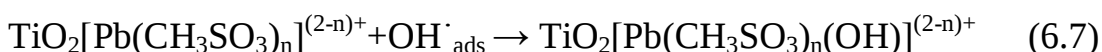
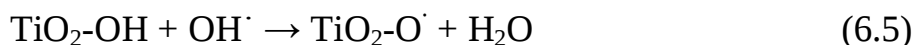


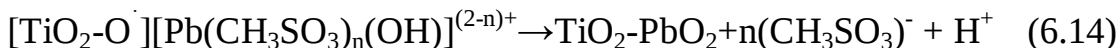
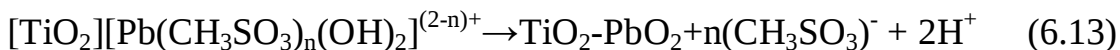
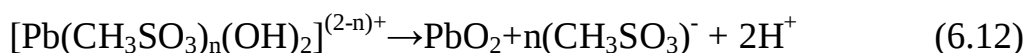
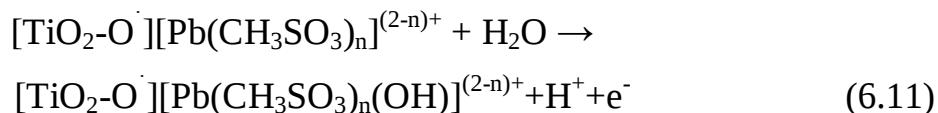
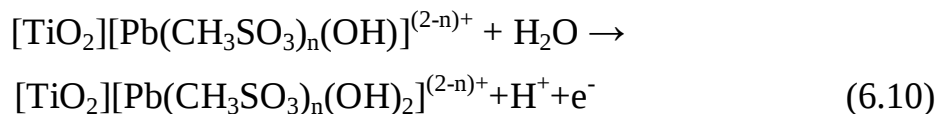
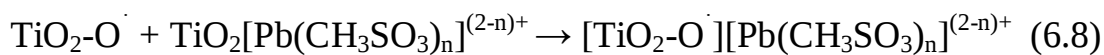
Рис. 6.10. Парціальні і сумарні стаціонарні поляризаційні криві електроосадження плюмбум(IV) оксиду, одержані на Pt електроді з різних електролітів: 2 - (1) + 0,0003 М  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ ; 3 - (1) + 5 г/дм<sup>3</sup>  $\text{TiO}_2$ ; 4 - (1) + 0,0003 М  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$  + 5 г/дм<sup>3</sup>  $\text{TiO}_2$ . В якості базового використовували (1) - 0,1 М  $\text{HNO}_3$  + 0,1 М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

При подальшому збільшенні анодної поляризації (рис. 6.8, ділянка II) на стаціонарній поляризаційній кривій електроосадження  $\text{PbO}_2$  спостерігається граничний струм осадження плюмбум(IV) оксиду, що зростає в присутності часточок колоїдного титан(IV) оксиду. Спостережуваний ефект, імовірно, пов'язаний як зі збільшенням кількості активних центрів на поверхні електрода і об'ємі розчину, тобто збільшенням реальної площі електрода.

У разі спільної присутності в електроліті часточок  $\text{TiO}_2$  і добавок ПАР (натрій додецилсульфат) спостерігається зниження струму на стаціонарних поляризаційних кривих електроосадження  $\text{PbO}_2$  (рис. 6.10). Це обумовлено конкуруючою адсорбцією ПАР як на поверхні електрода, так і на титан(IV) оксиді, що приводить до зниження концентрації електроактивних форм у реакційній зоні [332]. Крім цього адсорбція ПАР веде до значного збільшення розмірів часточок дисперсної фази (табл. 6.5), що полегшує екранування поверхні електрода агрегатами дисперсної фази.

Закономірності, аналогічні вищезгаданім для нітратних розчинів, спостерігаються і у метансульфонатних суспензійних електролітах, де введення в розчин наночасточок дисперсної фази приводить до збільшення швидкості осадження плюмбум(IV) оксиду як у кінетичній, так і в дифузійній області. Разом з тим, незважаючи на кількісні відмінності у швидкостях осадження і кристалізації, основні якісні закономірності процесу формування плюмбум(IV) оксиду не відрізняються від дійсних нітратних і метансульфонатних розчинів. Однак було б доцільним для суспензійних електролітів об'єднати процеси, що перебігають як на поверхні електрода за запропонованим в розділі 4 механізмом (4.1) – (4.4) і в об'ємі розчину часточках дисперсної фази. Об'єднану кінетичну схему процесу можна представити у такий спосіб:





Стадії (6.4), (6.6), (6.9) і (6.12) перебігають у дійсних метансульфонатних і нітратних (при  $n = 0$ ) розчинах без участі часточок дисперсної фази і реалізуються на поверхні електрода. Усі інші стадії реалізуються тільки в суспензійних електролітах, де на частках дисперсної фази можлива адсорбція іонів  $\text{Pb}^{2+}$  або їх комплексів. У цілому, всі перераховані вище стадії укладаються в запропоновану в розділі 4 кінетичну схему, що полягає з 4-х стадій. Першою стадією є перенесення електрона з формуванням на поверхні електрода або частках дисперсної фази оксигенвмісних радикалів типу  $\text{OH}^\cdot$  або  $\text{O}^\cdot$ , які утворюються шляхом анодної іонізації води (6.4) – (6.5). Потім у наступній хімічній стадії (6.6) – (6.8) ці частки реагують із іонами  $\text{Pb}^{2+}$  або метансульфонатними комплексами плюмбуму, утворюючи незакріплений на поверхні електрода оксигенвмісний проміжний продукт, який надалі (6.9) – (6.11) окисниться з перенесенням другого електрона. У результаті цієї реакції утворюються розчинні проміжні сполуки плюмбуму, що розпадаються в останній хімічній стадії (6.12) – (6.14) з утворенням плюмбум(IV) оксиду.

Лімітуюча стадія процесу електроосадження  $\text{PbO}_2$  значною мірою буде визначатися декількома факторами: потенціалом осадження (густиною струму) і станом поверхні електрода, концентрацією іонів  $\text{Pb}^{2+}$  у розчині, гідродинамічними умовами проведення процесу. При низьких анодних поляризаціях ( $E \leq 1,6$  В) зазвичай реалізується кінетичний контроль процесу.

При переході в ділянку високих анодних поляризацій ( $E \geq 1,6$  В) швидкість електроосадження лімітується стадією доставки Pb(II) до поверхні електрода.

Наведений механізм дозволяє не тільки задовільно описати одержані експериментальні результати з електроосадження плюмбум(IV) оксиду з нітратних і метансульфонатних суспензійних електролітів, але і дозволяє пояснити збільшення швидкості процесу в присутності часточок дисперсної фази, які не мають власної електрохімічної активності, наприклад, титан(IV) оксиду та інших оксидів вентильних металів. Одержані дані також дозволили розширити раніше запропонований колоїдно-електрохімічний механізм формування композиційних покриттів, в основі якого лежить утворення колоїдних часточок PbO<sub>2</sub> у приелектродній зоні [332].

### **6.3. Вплив умов електроосадження на склад композиційних матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду**

Оскільки процес утворення плюмбум(IV) оксиду перебігає разом з реакцією виділення кисню [59, 60], вихід за струмом PbO<sub>2</sub> буде визначатися співвідношенням двох електродних процесів. На рис. 6.11 представлена залежність ВС PbO<sub>2</sub> від потенціалу осаження в електроліті, що містить 5,0 г/дм<sup>3</sup> колоїдного TiO<sub>2</sub>. Вихід за струмом на Pt визначали кулонометричним методом у потенціостатичному режимі, на PbO<sub>2</sub> – за допомогою гравіметрії.

Як впливає з одержаних даних, характер залежності визначається матеріалом електрода. У випадку платинового електрода спостерігається екстремальна залежність із максимумом при  $E = 1,5$  В. На висхідній ділянці кривої збільшується ступінь заповнення поверхні електрода плюмбум(IV) оксидом, що з одного боку, зменшує ускладнення при кристалізації електрохімічно сформованого оксиду, а з іншого, приводить до зростання перенапруги виділення кисню. Обидва ефекти діють в одному напрямі, що і приводить до збільшення ВС PbO<sub>2</sub>. При потенціалах більш 1,5 В осаження

фактично відбувається на пористій плівці плюмбум(IV) оксиду, яка через більші швидкості формування оксиду швидко покриває платиновий електрод. Подальше збільшення потенціалу приводить до виходу осадження плюмбум(IV) оксиду на граничний струм і збільшення швидкості виділення кисню за експонентним законом, що закономірно веде до падіння ВС  $PbO_2$ . Підтвердженням запропонованої моделі є залежність виходу за струмом від потенціалу на діоксидносвинцевому електроді. У цьому випадку при низьких поляризаціях спостерігається майданчик практично 100% ВС через високу перенапругу виділення кисню. При потенціалі вище 1,7 В криві збігаються, оскільки в цьому випадку осадження відбувається на однаковому електроді -  $PbO_2$ .

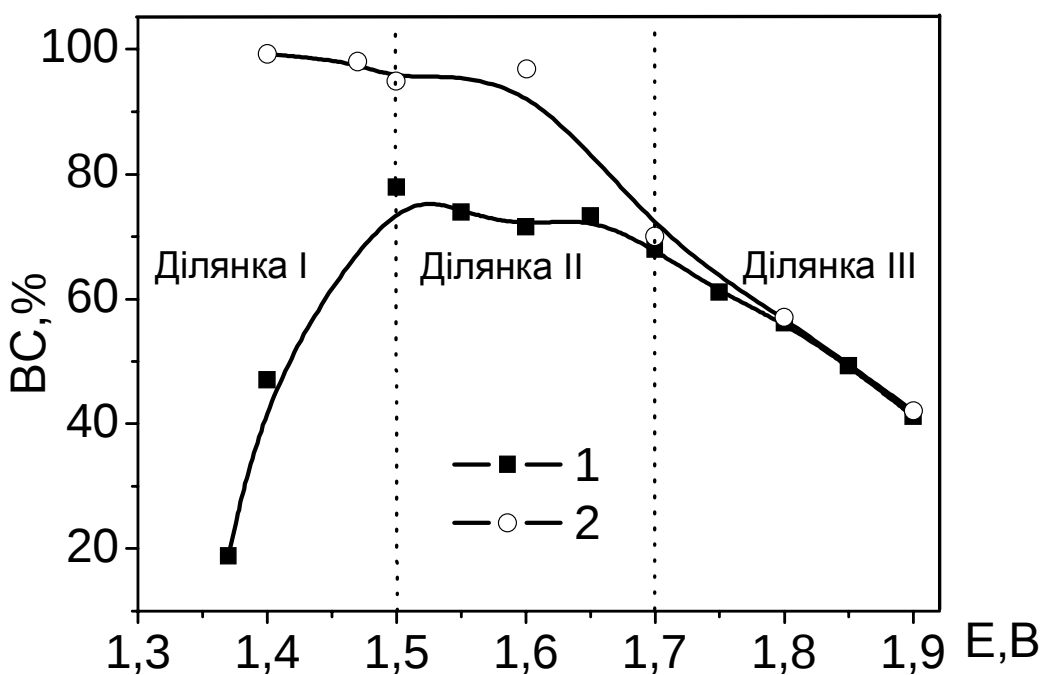


Рис. 6.11. Залежності виходу за струмом  $PbO_2$  від потенціалу електроосадження, одержані на 1 - Pt і 2 -  $PbO_2$  електродах з електроліту 0,1 М  $HNO_3$  + 0,1 М  $Pb(NO_3)_2$  + 5 г/дм<sup>3</sup>  $TiO_2$

Збільшення розмірів часточок вентиляльних металів приводить до зниження ВС у гальваностатичних умовах через екранування поверхні

електрода. Так, наприклад, при осадженні з дійсного нітратного розчину, що не містить часточок дисперсної фази (анодна густина струму  $5 \text{ мА/см}^2$ ), ВС  $\text{PbO}_2$  склав 98%. При додаванні цирконій(IV) оксиду (діаметр 0,6 мкм) в електроліт осадження ВС  $\text{PbO}_2$  знижується до 91%, а титан(IV) оксиду (діаметр 0,8 мкм) – до 85%. Якщо ж обрати титан(IV) оксид з розмірами часточок близько 20 мкм – до 60%. Як впливає з одержаних даних, збільшення розміру часточок дисперсної фази веде до зниження ВС  $\text{PbO}_2$ . При осадженні покриття частки дисперсної фази локалізуються на електроді, відбувається екранування поверхні матеріалу частками з низькою електропровідністю (напівпровідник n – типу), що веде до гальмування електрохімічних процесів.

Відповідно до запропонованої кінетичної схеми (6.4)-(6.14), що описує електроосадження плюмбум(IV) оксиду із суспензійних електролітів, існує висока ймовірність впровадження часточок дисперсної фази в зростаючий осад з утворенням композиційного матеріалу. Композит буде являти собою матрицю  $\text{PbO}_2$ , у якій дисперговані частки вентильних металів.

Моделі та механізми соосадження інертних диспергованих часточок в матрицю композиційного покриття (в більшості металічну) були розроблені для суспензійних електролітів, які вміщують часточки дисперсної фази мікронних розмірів [378-388]. Більшість теорій передбачають доставку часточок дисперсної фази до поверхні електрода і включення їх у композиційне покриття за рахунок одного з 4 можливих варіантів:

- електрофорезу;
- механічного захвату;
- адсорбції;
- конвективної дифузії.

Найбільше поширення здобула модель запропонована Гугліємі [378-382], і в подальшому вона зазнавала низку вдосконалень. Модель Гугліємі напівкількісно описує вплив концентрації часточок дисперсної фази в електроліті осадження і густини струму на їх впровадження в

композиційне покриття, але не розглядає вплив природи часточок і їх властивостей. Передбачається, що часточки не спроможні до власних електрохімічних перетворень. Процес оклюзії часточок перебігає як двостадійна адсорбція. На першій стадії часточки досягають поверхні в вихідному стані і перебувають в приелектродному шарі. При цьому вони слабко зв'язані з поверхнею. На другій стадії часточки перебудовуються і стають більш тривко зв'язаними. В подальшому Сімс [383-384] вдосконалив модель Гугліємі і довів, що основним фактором, який впливає на вміст часточок дисперсної фази в композиційному покритті є ефективна дифузія і вона пропорційна швидкості дифузії катіонів. Тому кількість часточок дисперсної фази в композиційному покритті збільшується в області перенесення заряду і зменшується при дифузійному контролі процесу. Хван [385-388] внес доповнення щодо включення електроактивних часточок дисперсної фази. В цьому випадку необхідно враховувати третю стадію, яка передбачає нерівноважне включення часточок завдяки відновленню адсорбованих іонів. Модель Гугліємі значною мірою розроблена для систем з електрохімічно інертними часточками дисперсної фази мікронних та субмікронних розмірів, адсорбція яких описується за допомогою теорії Ленгмюра. Також в цій моделі не враховується природа і властивості часточок дисперсної фази.

Було не так багато спроб отримати композиційні покриття на основі плюмбум(IV) оксида з суспензійних електролітів, які містили часточки дисперсної фази лише субмікронних та мікронних розмірів [378-384]. Такі суспензійні електроліти не були агрегатостійкими, тому осадження проводили в умовах конвективної дифузії. Незважаючи на те, що спробували описати одержані дані в рамках теорії Гугліємі та різних модифікацій цієї теорії іншими авторами, вона здалася не відповідною.

В деяких моделях [385-388], які вдосконалювали механізм Гугліємі, було враховано можливість адсорбції електроактивних часточок. Однак для

оксидів металів спроба застосування адсорбційної теорії Ленгмюра навряд чи є коректною в умовах іонобмінної адсорбції.

У першу чергу розглянемо системи, в яких суспензійні електроліти мають агрегативну стійкість і містять у якості часточок дисперсної фази нанорозмірний титан(IV) оксид. Вміст  $\text{TiO}_2$  у композиті буде визначатися як стадіями доставки часточок дисперсної фази з об'єму електроліту до поверхні електрода за рахунок дифузії й/або міграції, так і їх взаємодією з поверхнею анода. Оскільки значення потенціалу нульового заряду плюмбум(IV) оксиду в 0,1 М  $\text{HNO}_3$  становить  $0,91 \pm 0,1$  В (н.к.е.) [389] при потенціалах осадження (більш 1,5 В) заряд поверхні електрода буде позитивним. Незважаючи на позитивний заряд  $\text{TiO}_2$  в електроліті, частки дисперсної фази, включаються в зростаюче покриття, що може вказувати в цьому випадку на незначний внесок міграційної складової і сил електростатичного відштовхування в приелектродній зоні.

Криву, що описує вміст дисперсної фази в композиті від густини струму можливо умовно поділити на дві області (рис. 6.12). В першій, процес осадження плюмбум(IV) оксиду контролюється кінетичною стадією і зі зростанням потенціалу струм збільшується [166, 251, 261, 390], збільшується вірогідність захвату колоїдних часточок  $\text{TiO}_2$  і вміст інертного оксиду в композиті зростає (рис. 6.13, ділянка 1). У другій, як тільки швидкість осадження виходить на граничне значення в дифузійній області [166, 251, 261, 390], вміст  $\text{TiO}_2$  у покритті залишається практично постійним (рис. 6.12, ділянка 2). При цьому слід зазначити, що заміна нітратного електроліту на метансульфонатний веде до значного збільшення вмісту  $\text{TiO}_2$  за інших рівних умов (рис. 6.12). Спостережуваний ефект, швидше за все, обумовлений зниженням як заряду часточок, які розряджаються, так і поверхні електрода за рахунок комплексоутворення і адсорбції метансульфонат-іонів.

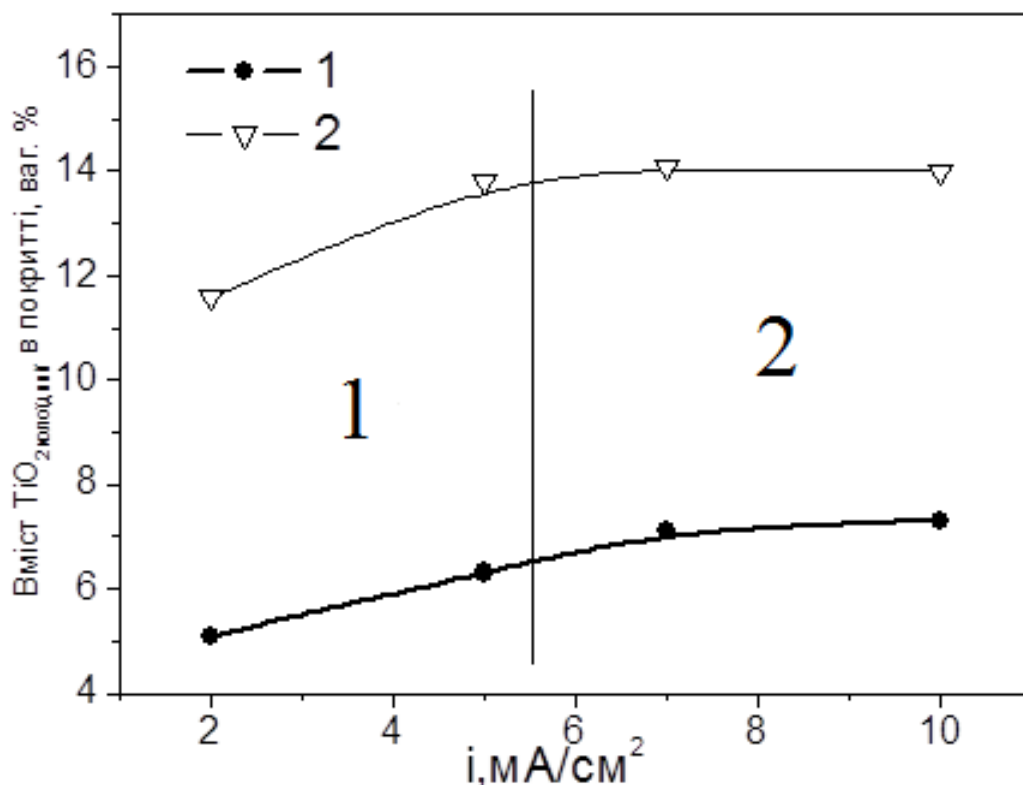


Рис. 6.12. Кількість  $\text{TiO}_2$  у композиційному покритті залежно від анодної густини струму, що отримано з електролітів: 1)  $0,1 \text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0,1 \text{ M HNO}_3 + 5,0 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_{2(\text{кол.})}$ ; 2)  $0,1 \text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,1 \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 5,0 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_{2(\text{кол.})}$

Аналогічний ефект, тільки виражений меншою мірою, спостерігається при введенні в нітратний суспензійний електроліт аніонного ПАР (натрій додецилсульфат). Як і у випадку метансульфонатних електролітів, адсорбція ПАР на поверхні електрода і частках дисперсної фази приводить до зниження позитивного заряду, що у свою чергу зменшує сили електростатичного відштовхування, що ускладнюють впровадження оксиду вентильного металу в композит. У цьому випадку негативно заряджені частки  $\text{TiO}_2$ –ПАР під дією електрофоретичних сил рухаються до позитивно зарядженого анода, де і відбувається їх включення в зростаюче покриття [391]. Вміст часточок інертного оксиду в композиційному матеріалі в присутності ПАР зі збільшенням густини струму також зростає (рис. 6.13), але концентрація титан(IV) оксиду в покритті не виходить на граничне значення. У цьому

випадку  $\text{TiO}_2$  доставляється не тільки за рахунок дифузії, але і міграції, швидкість якої безупинно зростає зі збільшенням поляризації.

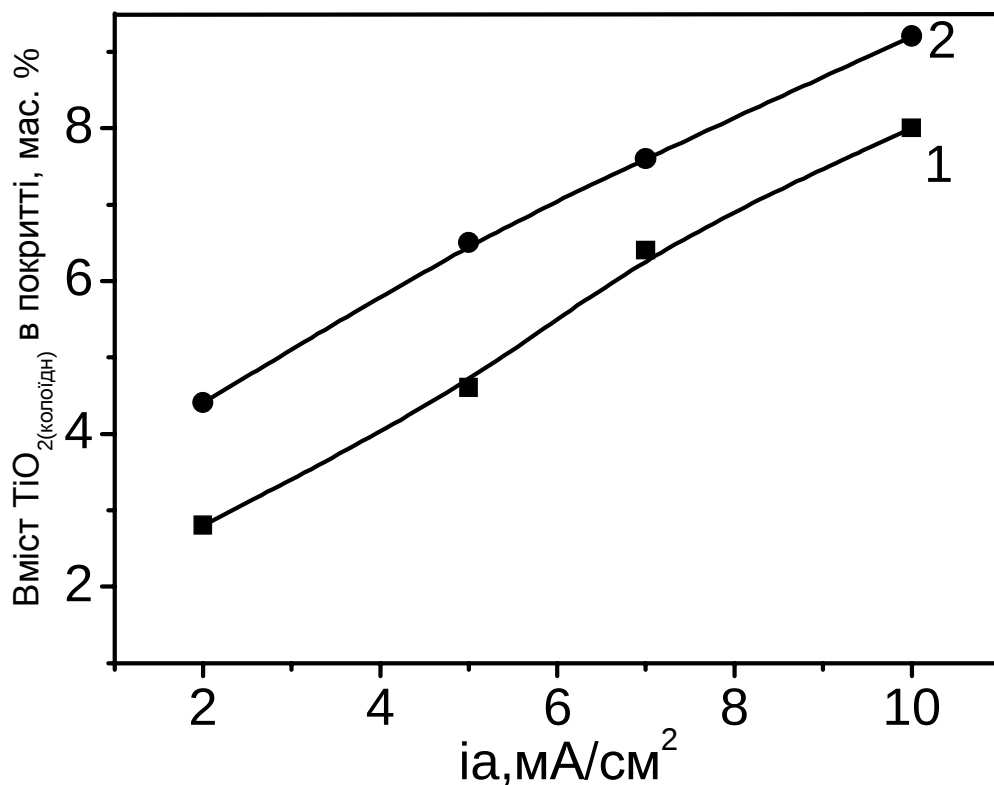


Рис. 6.13. Кількість  $\text{TiO}_{2(\text{кол.})}$  у композиційному покритті залежно від анодної густини струму. Склад електролітів осадження:

1)  $0.1 \text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0.1 \text{ M HNO}_3 + 2 \text{ г/л TiO}_{2(\text{кол.})} + 3 \cdot 10^{-4} \text{ M C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ ;

2)  $0.1 \text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0.1 \text{ M HNO}_3 + 5 \text{ г/л TiO}_{2(\text{кол.})} + 3 \cdot 10^{-4} \text{ M C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$

Як впливає з одержаних даних (рис. 6.13 і 6.14), при збільшенні концентрації титан(IV) оксиду в електроліті осадження його вміст у композиті також зростає. Спостережуваний ефект, імовірно, обумовлений збільшенням градієнта часткової концентрації оксиду дисперсної фази зі зростанням його вмісту в суспензійному електроліті. Аналогічна ситуація спостерігається і у метансульфонатних електролітах. Так, наприклад, при концентрації  $\text{TiO}_2$  в

електроліті 2 г/л його вміст у композиті становить 7%, у той час як при 5 г/л – 14% (анодна густина струму –  $10 \text{ мА/см}^2$ ).

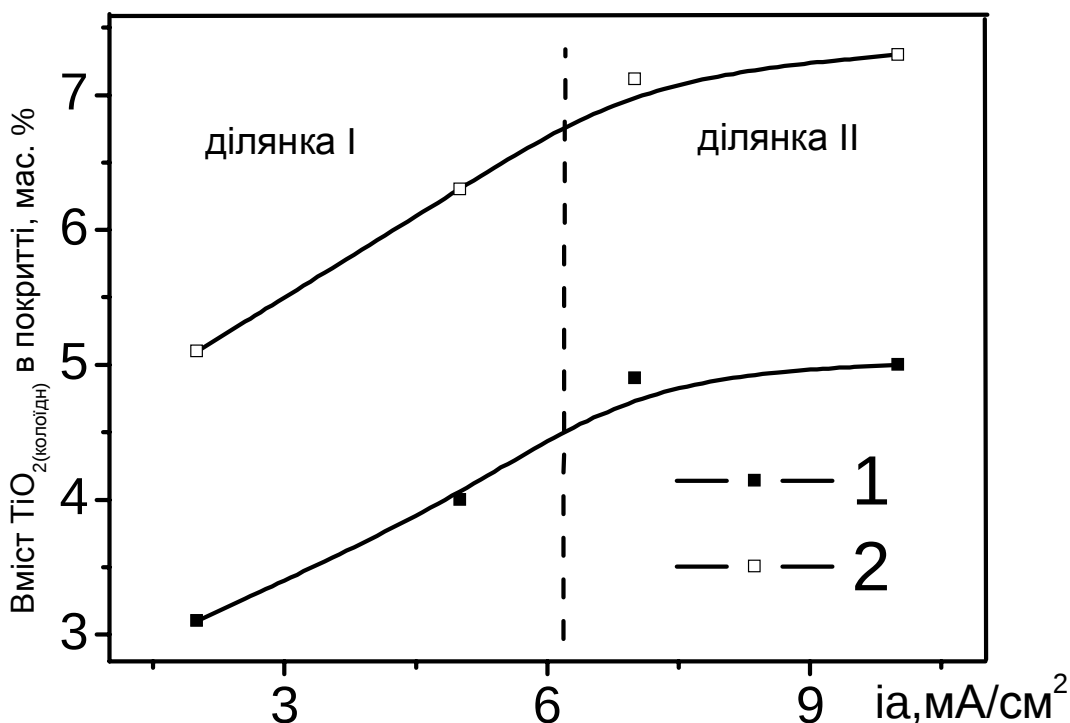


Рис. 6.14. Кількість  $\text{TiO}_{2(\text{кол.})}$  у композиційному покритті залежно від анодної густини струму. Склад електролітів осадження:

- 1)  $0,1 \text{ М Pb(NO}_3)_2 + 0,1 \text{ М HNO}_3 + 2,0 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2$ ;
- 2)  $0,1 \text{ М Pb(NO}_3)_2 + 0,1 \text{ М HNO}_3 + 5,0 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2$

Також спостерігається збільшення кількості часточок дисперсної фази в покритті при збільшенні температури розчину. Так, наприклад, при температурі  $55^\circ\text{C}$  вміст часточок дисперсної фази в композиті, що одержано з метансульфонатного електроліту становить 27%, у той час як з нітратного – тільки 15% (концентрація  $\text{TiO}_2$  у суспензійному електроліті  $5,0 \text{ г/дм}^3$ , анодна густина струму –  $10 \text{ мА/см}^2$ ). Спостережуваний ефект зростання вмісту титан(IV) оксиду в композиті зі зростанням температури обумовлений зменшенням в'язкості електроліту, що полегшує дифузію часточок дисперсної фази до поверхні електрода. Як впливає з одержаних даних, за інших рівних

умов вміст  $\text{TiO}_2$  у композитах, одержаних з метансульфонатних електролітів, суттєво перевищує значення, які можна одержати при використанні нітратних розчинів.

Як було показано в підрозділі 6.1, приготування електролітів шляхом введення часточок оксидів вентильних металів з початковим розміром близько 30 нм у розчини різного складу не дозволяє одержати суспензійні електроліти, що мають задовільну агрегативну стійкість в часі. У зв'язку із цим, щоб уникнути зміни складу електроліту в часі і для стандартизації умов осадження, одержання композиційних матеріалів із суспензійних електролітів проводили при перемішуванні.

При осадженні покриттів із суспензійних електролітів даного типу, вміст інертного оксиду в композиційному матеріалі при збільшенні густини струму також зростає (рис. 6.15, 6.16). Тип кривих, що описують вміст дисперсної фази в композиті від густини струму, залишається такий же, як і в попередньому випадку для суспензійних електролітів, що мають задовільну агрегативну стійкість.

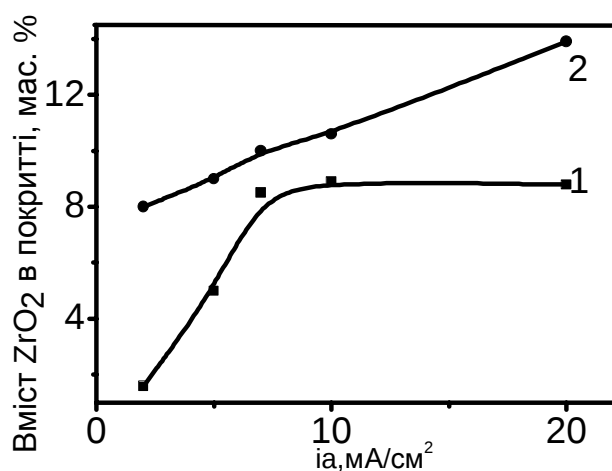


Рис. 6.15. Кількість  $\text{ZrO}_2$  у композиційному покритті залежно від анодної густини струму: 1) 0,1 М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  + 0,1 М  $\text{HNO}_3$  + 1,0 г/дм<sup>3</sup>  $\text{ZrO}_2$ ; 2) 0,1 М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  + 0,1 М  $\text{HNO}_3$  + 1,0 г/дм<sup>3</sup>  $\text{ZrO}_2$  +  $7 \cdot 10^{-4}$  М ПАР

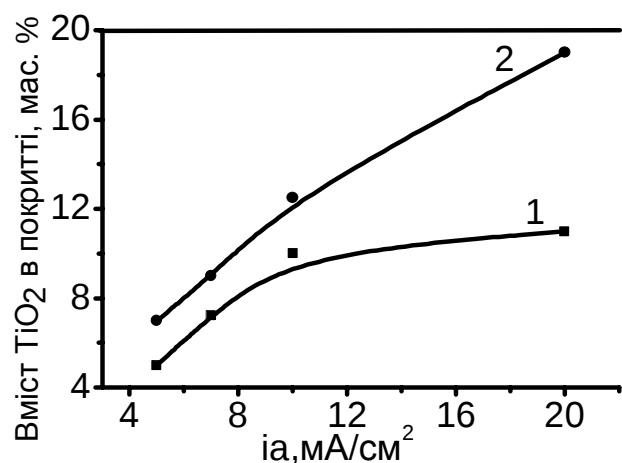


Рис. 6.16. Кількість  $\text{TiO}_2$  у композиційному покритті залежно від анодної густини струму: 1) 0,1 М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  + 0,1 М  $\text{HNO}_3$  + 2,0 г/дм<sup>3</sup>  $\text{TiO}_2$ ; 2) 0,1 М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  + 0,1 М  $\text{HNO}_3$  + 2,0 г/дм<sup>3</sup>  $\text{TiO}_2$  +  $7 \cdot 10^{-4}$  М ПАР

Введення ПАР в електроліт осадження приводить до перезарядження поверхні часточок дисперсної фази і збільшення вмісту цирконій(IV) оксиду в композиційному матеріалі до 14 мас.% (рис. 6.15 кр. 2), а титан(IV) оксиду – до 20 мас.% (рис. 6.16 кр. 2). Заряд часточок інертного оксиду буде мінятися до досягнення граничної адсорбції ( $>4 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>). При збільшенні вмісту ПАР в електроліті осадження до  $4 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> (рис. 6.17), спостерігається збільшення вмісту дисперсної фази в покритті. Надалі, коли заряд часточок не міняється, значення кількості  $\text{ZrO}_2$  в покритті залишається постійним.

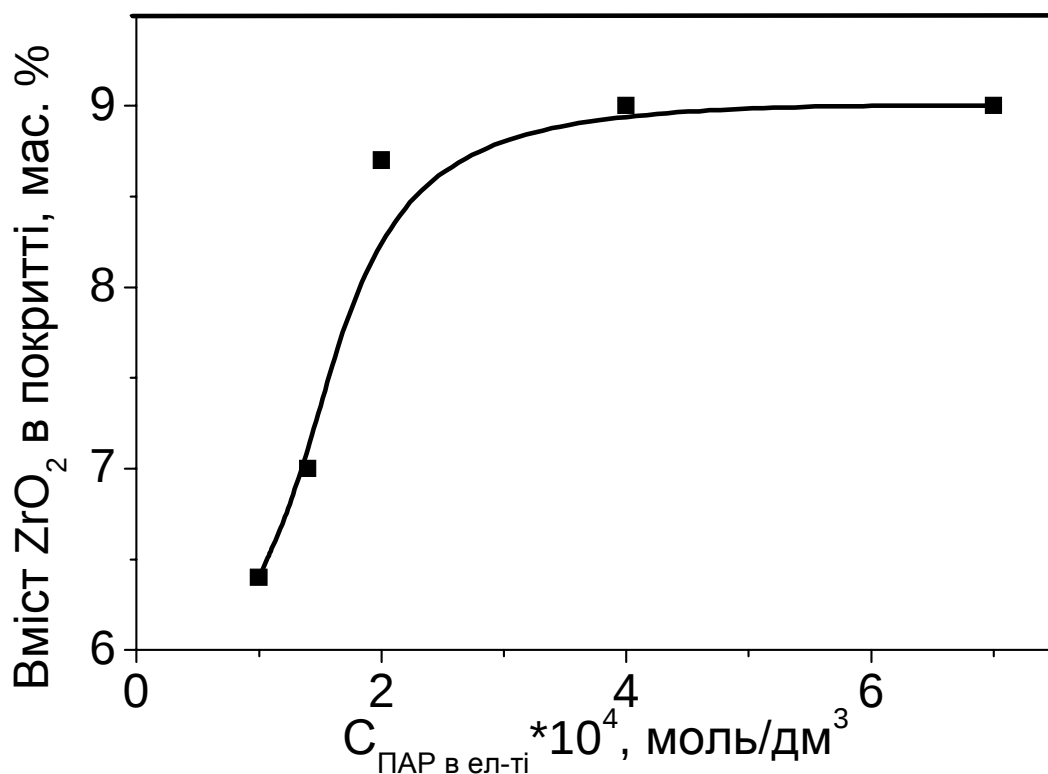


Рис. 6.17. Кількість  $\text{ZrO}_2$  у композиційному покритті залежно від концентрації ПАР в електроліті осадження ( $i_a=5$  мА/см<sup>2</sup>): 0,1 М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  + 0,1 М  $\text{HNO}_3$  + 1,0 г/дм<sup>3</sup>  $\text{ZrO}_2$  + x М ПАР

Збільшення вмісту дисперсної фази в електроліті осадження приводить до зростання кількості  $\text{ZrO}_2$  і  $\text{TiO}_2$  у композиційному матеріалі за рахунок збільшення внеску дифузійної складової. Як впливає з одержаних даних (рис.

6.18), при збільшенні вмісту часточок цирконій(IV) оксиду в електроліті осадження до  $3 \text{ г/дм}^3$  імовірність захоплення часточок зростаючим осадом збільшується, що приводить до збільшення кількості  $\text{ZrO}_2$  у композиційному матеріалі до 10 мас.%,  $\text{TiO}_2$  – до 5 мас.% .

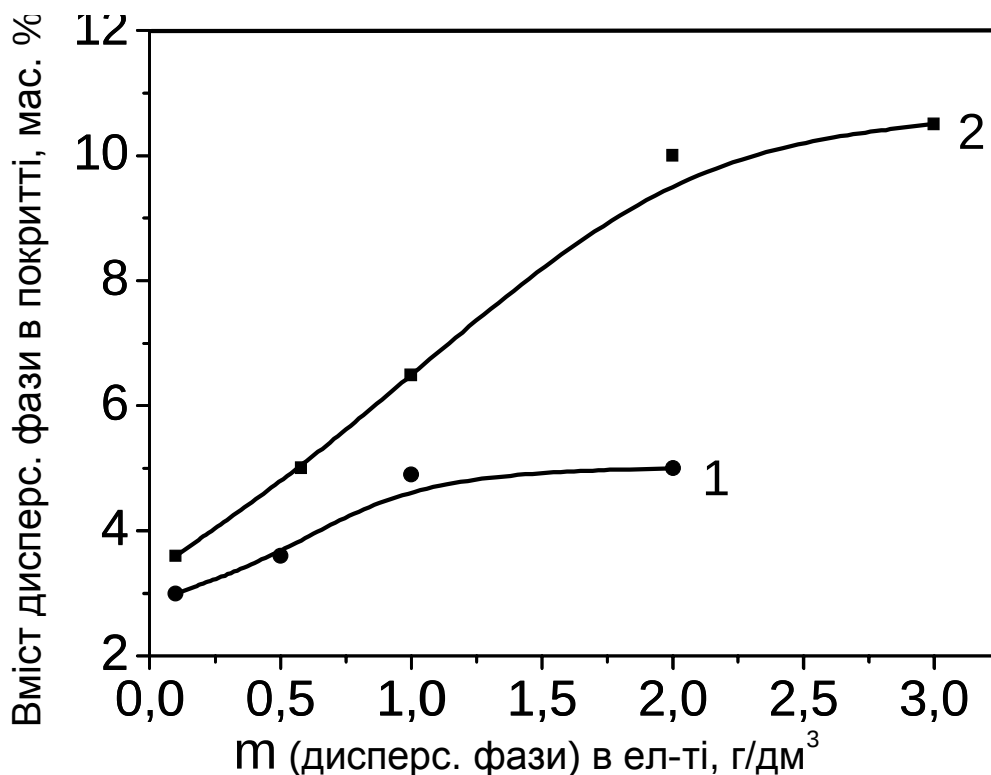


Рис. 6.18. Кількість  $\text{TiO}_2$  і  $\text{ZrO}_2$  у композиційному покритті залежно від вмісту дисперсної фази в електроліті осадження ( $i_a=5 \text{ мА/см}^2$ ): 1)  $0,1 \text{ М Pb(NO}_3)_2 + 0,1 \text{ М HNO}_3 + x \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2$ ; 2)  $0,1 \text{ М Pb(NO}_3)_2 + 0,1 \text{ М HNO}_3 + x \text{ г/дм}^3 \text{ ZrO}_2$

Як впливає з одержаних даних (рис. 6.19), вміст дисперсної фази в композиті залежить від температури електроліту. При збільшенні температури осадження вміст часточок дисперсної фази в покритті знижується, на відміну від електролітів, що мають агрегативну стійкість. У цьому випадку, зменшення в'язкості електроліту полегшує седиментацію, що, у свою чергу, сприяє зниженню часткової концентрації в суспензії [392]. Підвищення концентрації  $\text{HNO}_3$  сприяє зменшенню вмісту  $\text{ZrO}_2$  і  $\text{TiO}_2$  у покритті (рис. 6.20).

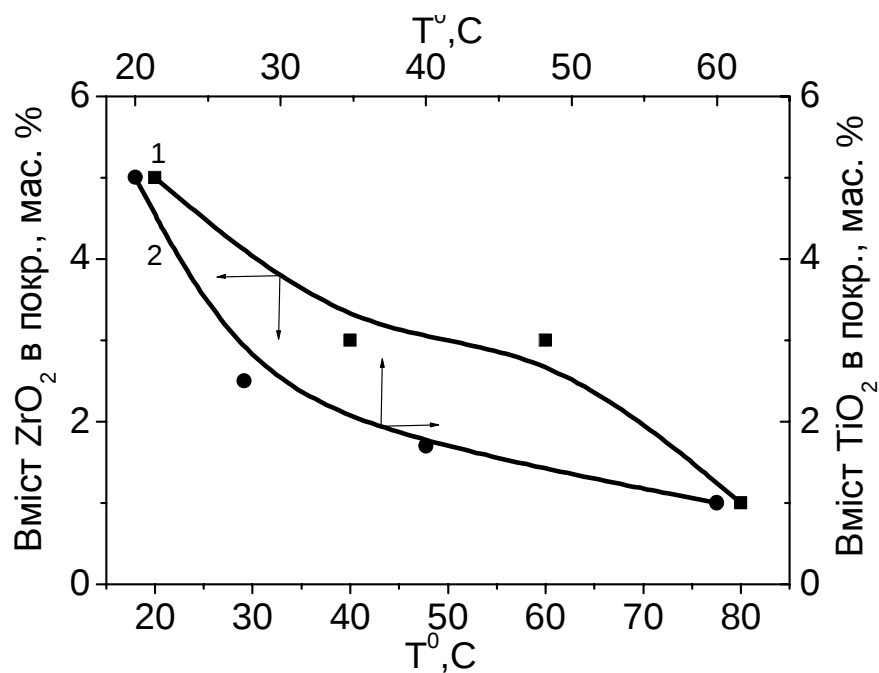


Рис. 6.19. Вміст  $\text{TiO}_2$  і  $\text{ZrO}_2$  у композиційному покритті залежно від температури електроліту осадження: 1)  $0,1 \text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0,1 \text{ M HNO}_3 + 1,0 \text{ г/дм}^3 \text{ ZrO}_2$ ; 2)  $0,1 \text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0,1 \text{ M HNO}_3 + 2,0 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2$

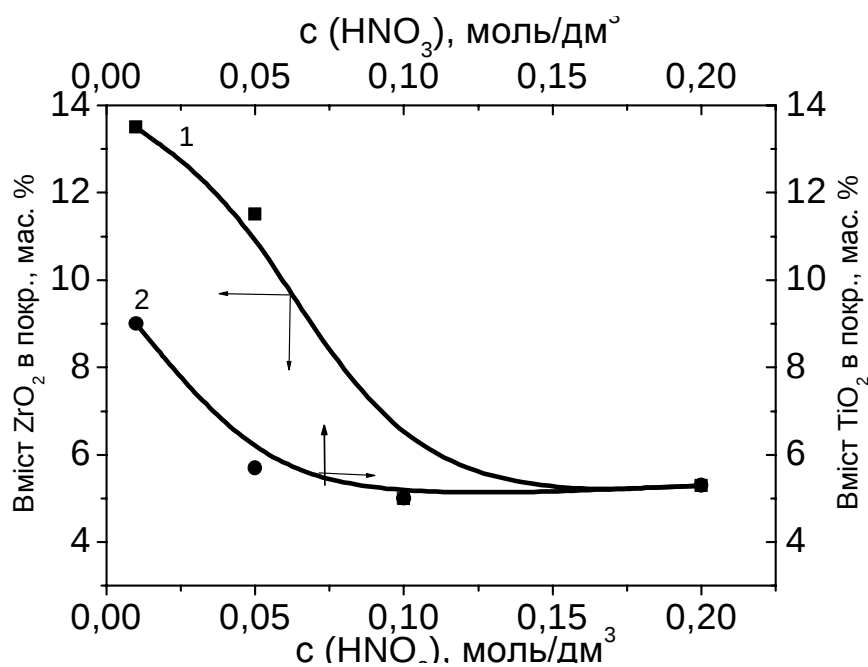


Рис. 6.20. Вміст  $\text{TiO}_2$  і  $\text{ZrO}_2$  у композиційному покритті залежно від pH електроліту осадження: 1)  $0,1 \text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2 + x \text{ M HNO}_3 + 1,0 \text{ г/дм}^3 \text{ ZrO}_2$ ; 2)  $0,1 \text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2 + x \text{ M HNO}_3 + 2,0 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2$

Такий ефект, швидше за все, обумовлено збільшенням позитивного заряду часточок дисперсної фази і зростанню швидкості міграції таких часточок у бік катода.

Аналогічні ефекти були одержані і у метансульфонатних електролітах, однак при цьому спостерігалася не настільки більша різниця у вмісті оксидів вентильних металів в композиті. В більшості випадків вона становила всього кілька відсотків. Це пов'язане з меншим внеском міграційної складової в умовах конвективної дифузії.

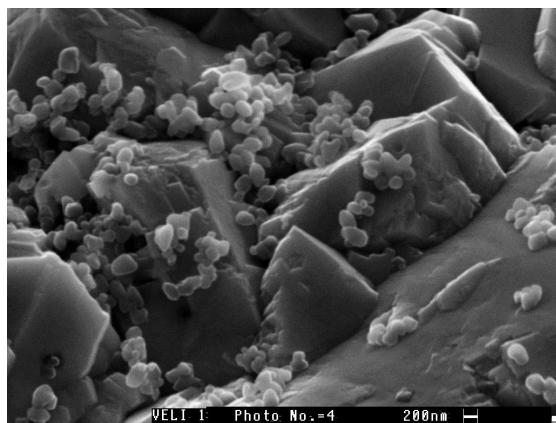
Таким чином, використання суспензійних електролітів дозволять одержувати композиційні матеріали, які представляють собою матрицю з плюмбум(IV) оксиду наповнену частками дисперсної фази. Останні транспортуються до поверхні електрода як за рахунок дифузії (у результаті виникнення градієнта часткової концентрації в суспензійному розчині через збідніння приелектродної зони частками, що включаються в зростаюче покриття), так і міграції (при наявності аніонних ПАР в розчині або використанні метансульфонатних електролітів). Склад композиційного матеріалу залежить від режимів електролізу, заряду часточок дисперсної фази і електрода, а також швидкості осадження плюмбум(IV) оксиду, концентрації компонентів у розчині і колоїдно-хімічних властивостей суспензійних електролітів. Варіюючи режими електролізу і склад електроліту можна одержувати композиційні матеріали, що містять до 27% часточок дисперсної фази. При цьому максимальний інтерес представляють суспензійні метансульфонатні електроліти, що мають агрегативну стійкість. Їх використання дозволить одержувати композити стабільного складу, який можна змінювати в широких межах. Застосування суспензійних електролітів, що працюють при перемішуванні в умовах конвективної дифузії, є не бажаним, оскільки виникнення турбулентних потоків розчину поблизу електрода приведе до значних флуктуацій складу покриття і його залежності від геометрії електрода.

Таким чином можна зробити висновок, що відсутня можливість адекватного опису утворення композиційних матеріалів в рамках існуючих моделей, оскільки навіть заміна нітрат-іона на метансульфонатний за інших рівних умов, включаючи розмір часточок дисперсної фази призводить до істотних відмінностей у складі композиційного покриття.

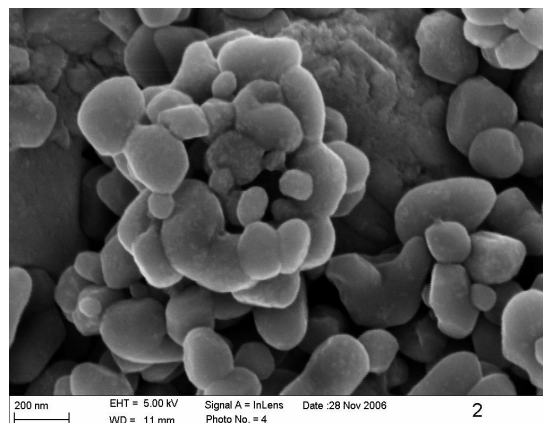
Ми спробували якісно пояснити механізм утворення композиційних матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду. Процеси, які перебігають на поверхні часточок дисперсної фази є складними, оскільки включають в себе адсорбцію достатньо великої кількості компонентів електроліту ( $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $(\text{CH}_3\text{SO}_3)^-$ ,  $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_n(\text{OH})]^{(2-n)+}$ ), закономірності адсорбції яких описуються різними ізотермами адсорбції. Це призводить до зміни заряду часточок, що впливає на швидкість її міграції до поверхні електрода, так і поверхневої концентрації електроактивних форм плюмбуму та кисню, що впливає на швидкість утворення і властивості композиційних покриттів.

#### **6.4. Фізико-хімічні властивості композиційних матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду**

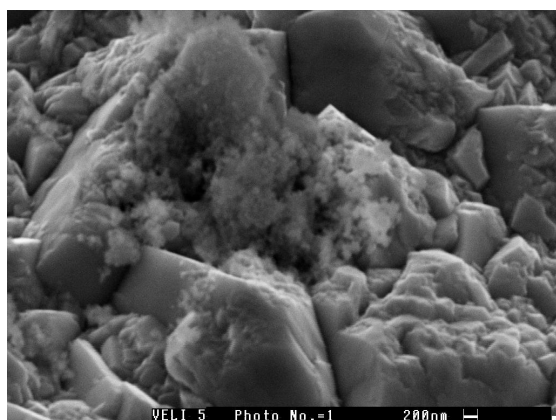
Морфологію поверхні одержаних матеріалів досліджували методом скануючої електронної мікроскопії. У випадку суспензійних електролітів, що мають агрегативну стійкість в плинні тривалого часу з розміром часточок дисперсної фази близько 14 нм. У зв'язку з недостатнім дозволом СЕМ ідентифікувати на поверхні покриття частки дисперсної фази не є можливим. У зв'язку із цим для ідентифікації часточок дисперсної фази були використані покриття, одержані із суспензійних електролітів, що не мають агрегативну стійкість через значні розміри агломератів вентильних оксидів.



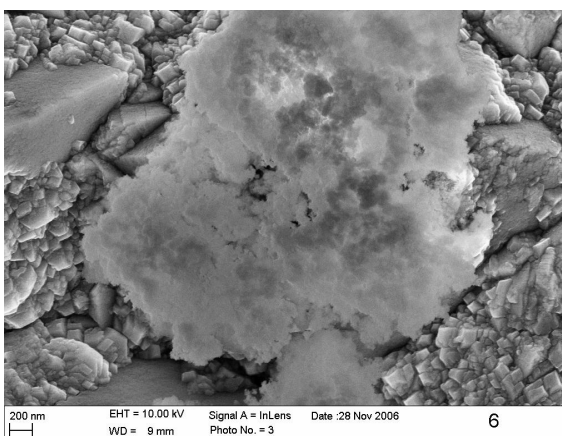
1



2



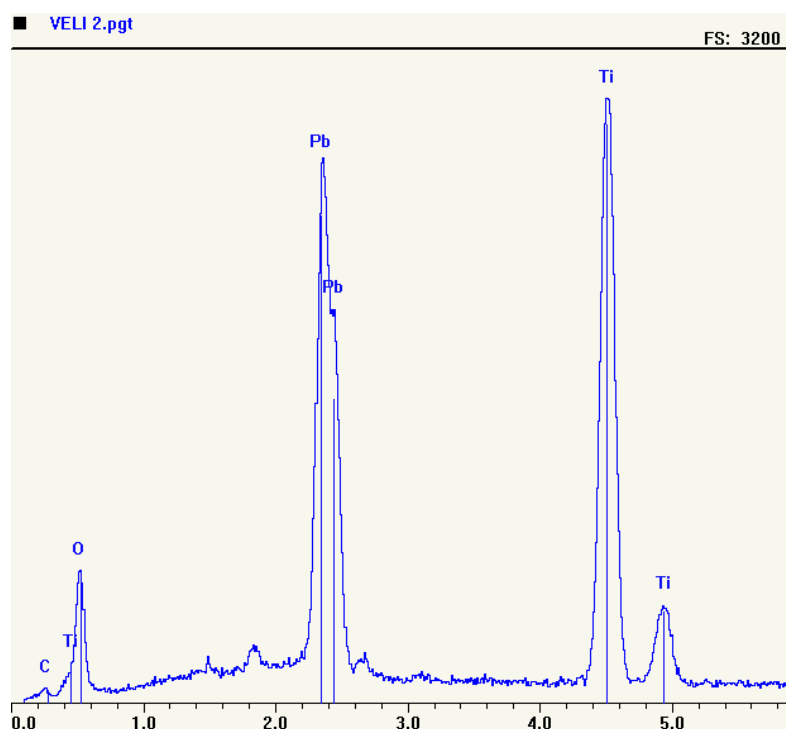
3



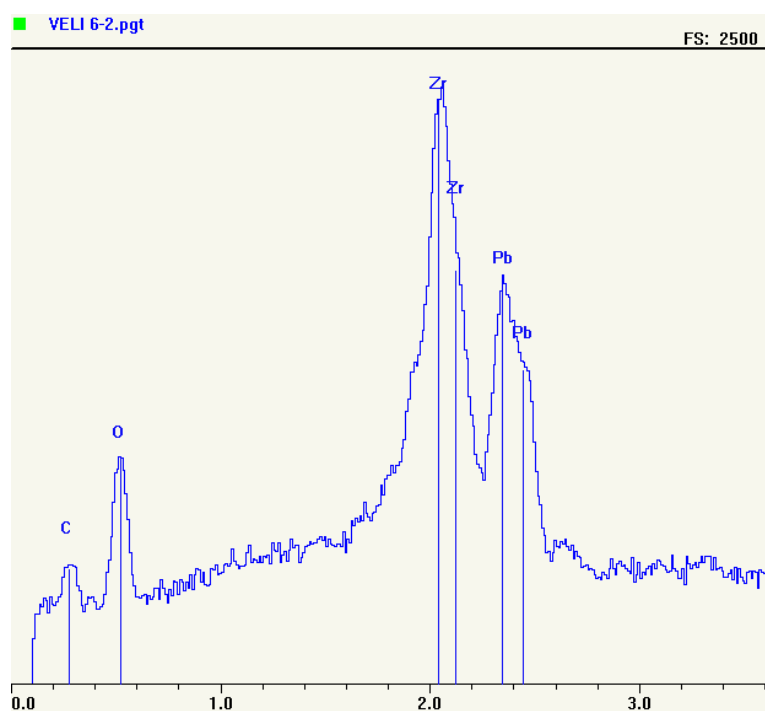
4

Рис. 6.21. Мікрофотографії різних матеріалів, які одержано з електролітів: 1)  $0,1 \text{ M Pb(NO}_3)_2 + 0,1 \text{ M HNO}_3$  (1) +  $2,0 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2$ ; 2) (1) +  $2,0 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2 + 7 \cdot 10^{-4} \text{ M ПАР}$ ; 3) (1) +  $2,0 \text{ г/дм}^3 \text{ ZrO}_2$ ; 4) (1) +  $2,0 \text{ г/дм}^3 \text{ ZrO}_2 + 7 \cdot 10^{-4} \text{ M ПАР}$ . ( $i_a = 5 \text{ mA/cm}^2$ )

Включення часточок титан(IV) оксиду і цирконій(IV) оксиду в композит приводить до змін морфології осаду (рис. 6.21). На поверхні композита спостерігаються різні зони, що складаються із великих і дрібних кристалів. Згідно з даними рентгенівського мікроаналізу (рис. 6.22а, б) маленькі частки представляють собою  $\text{TiO}_2$  або  $\text{ZrO}_2$ , які частково або повністю покриті  $\text{PbO}_2$ . Цей результат є додатковим експериментальним доказом зробленого припущення про виняткову участь оксидів вентильних металів ( $\text{TiO}_2$  і  $\text{ZrO}_2$ ) в електроосадженні плюмбум(IV) оксиду завдяки адсорбції іонів  $\text{Pb}^{2+}$  (електроактивних часточок) на частках оксидів дисперсної фази.



a)

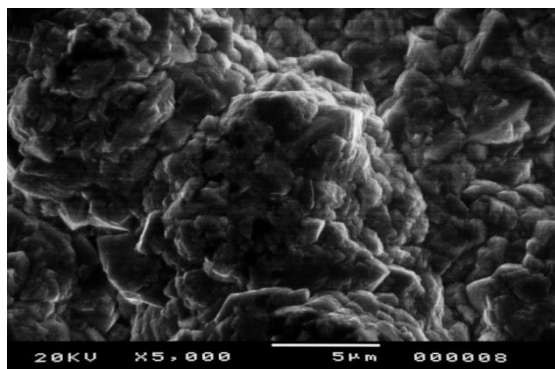


б)

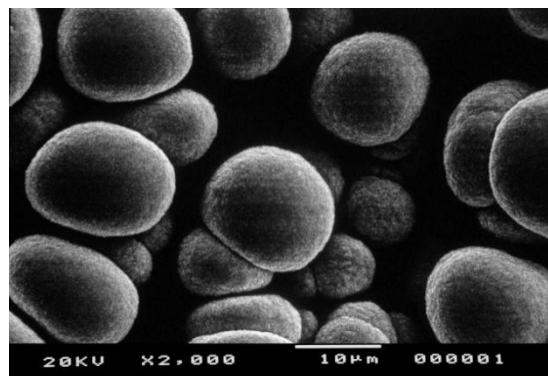
Рис. 6.22. Рентгенівський мікроаналіз композиційних електрокаталізаторів, які одержано з електролітів: 1)  $0,1 \text{ M Pb(NO}_3)_2 + 0,1 \text{ M HNO}_3 + 2,0 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2$ ; 3)  $0,1 \text{ M Pb(NO}_3)_2 + 0,1 \text{ M HNO}_3 + 2,0 \text{ г/дм}^3 \text{ ZrO}_2$ . ( $i_a = 5 \text{ мА/см}^2$ )

Композиційне покриття  $\text{PbO}_2\text{-ZrO}_2$  не має переважаючої кристалографічної орієнтації. Морфологія поверхні композитів не є однорідною і сильно залежить від складу осаду. Зі зростанням вмісту інертного оксиду в композиційному матеріалі кількість дрібних кристалів  $\text{ZrO}_2$  збільшується, а розміри кристалів  $\text{PbO}_2$  суттєво зменшуються. Це є додатковим доказом реалізації колоїдно-електрохімічного механізму утворення композитів на основі плюмбум(IV) оксиду із суспензійних електролітів. При цьому кристалізація плюмбум(IV) оксиду перебігає як на поверхні електрода, уже покритого  $\text{PbO}_2$ , так і на частках оксидів вентильних металів в приелектродній зоні і поверхні композиту. Зникнення великих кристалів і полікристалічних блоків, характерних для плюмбум(IV) оксиду, свідчить про збільшення кількості центрів кристалізації при зростанні вмісту  $\text{TiO}_2$  і  $\text{ZrO}_2$  у композиті.

При використанні суспензійних електролітів, що характеризуються високою агрегативною стійкістю і нанорозмірними частками дисперсної фази також були виявлені зміни морфології поверхні одержуваних композитів. У цьому випадку знижується кількість полікристалічних блоків (рис. 6.23 а). Характерною рисою таких осадів є наявність дрібних кристалів, що зростають у напрямках, які відрізняються від кращої кристалографічної орієнтації. З рис. 6.23 видно, що скупчення таких кристалів приводить до формування «пірамід» [46, 47, 59, 91]. Це підтверджує використання моделі кристалізації, наведеної в розділі 3, а саме, що при осадженні з композиційних електролітів, переважаючою геометричною формою при 2Д нуклеації може бути конус. Додавання ПАР також сприяє збільшенню кількості кристалів субмікронних розмірів (рис. 6.23 б). Аналогічний ефект виявляє заміна нітратного на метансульфонатний електроліт



а

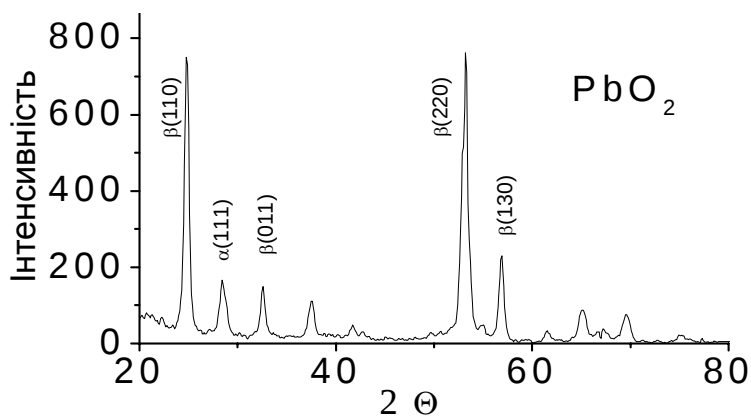


б

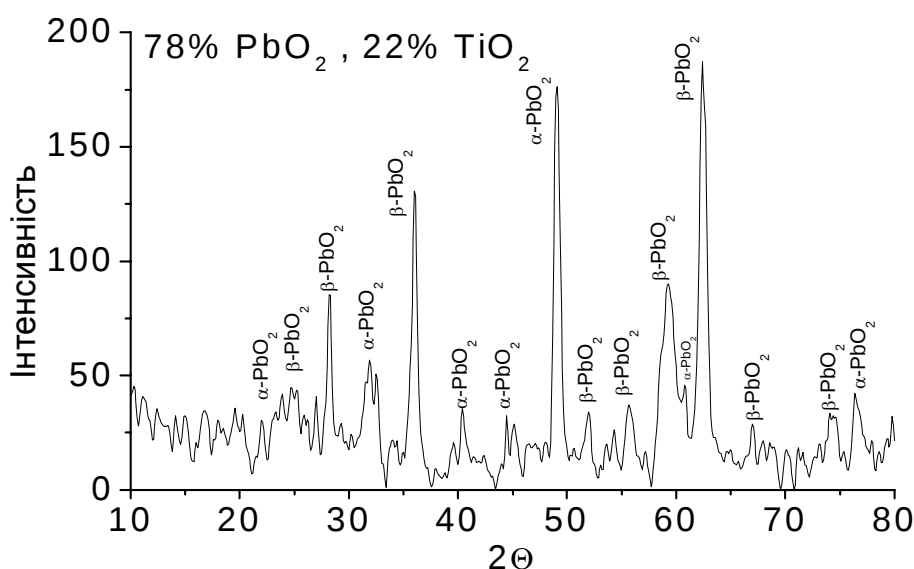
Рис. 6.23. Мікрофотографії СЕМ  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_{2(\text{кол.})}$  матеріалів, одержаних при  $10 \text{ мА/см}^2$  з електролітів: а –  $0,1 \text{ М HNO}_3 + 0,1 \text{ М Pb(NO}_3)_2 + 5,0 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2$ ; б –  $0,1 \text{ М HNO}_3 + 0,1 \text{ М Pb(NO}_3)_2 + 5,0 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2 + 3 \cdot 10^{-4} \text{ М ПАР}$ .

Таким чином, включення часточок дисперсної фази до складу покриття з наступним їхнім заростанням плюмбум(IV) оксиду перешкоджає укрупненню кристалів і утворенню полікристалічних блоків.

Слід також розглянути вплив складу суспензійного електроліту на фазовий склад композитів і їх текстуру в суспензійних електролітах, що не мають агрегативну стійкість, коли композиційні матеріали були одержані в умовах перемішування. Плюмбум(IV) оксид, який одержано з нітратних електролітів, являє собою полікристалічне утворення, що складається із суміші  $\alpha$ - і  $\beta$ -фаз різної кристалографічної орієнтації, з перевагою останньої (рис. 6.24 а) [46, 47]. Основними орієнтаціями  $\beta$ -фази є грані (110), (011), (220), (130), а  $\alpha$ -фази – (111). Для осадів, що містять частки дисперсної фази, спостерігається зниження інтенсивності піків з 500 імп/с до 180 імп/с (рис. 6.24 б), що може вказувати на зменшення розмірів кристалів плюмбум(IV) оксиду. Необхідно відзначити, однак, що зменшення інтенсивності піків не завжди однозначно вказує на зростання кількості дрібнокристалічної фази, оскільки аналогічний ефект на дифрактограмах може також спостерігатися при захопленні води пористою структурою плюмбум(IV) оксиду.



а)

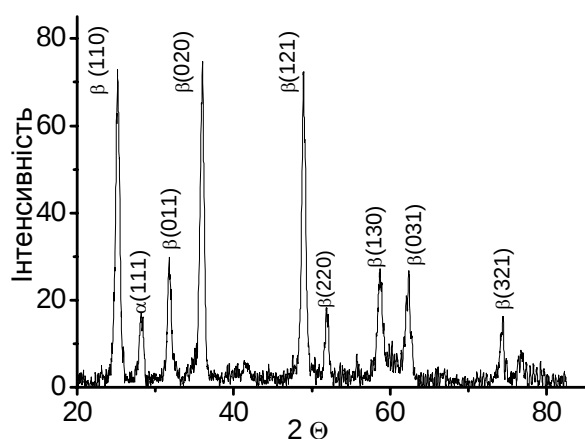


б)

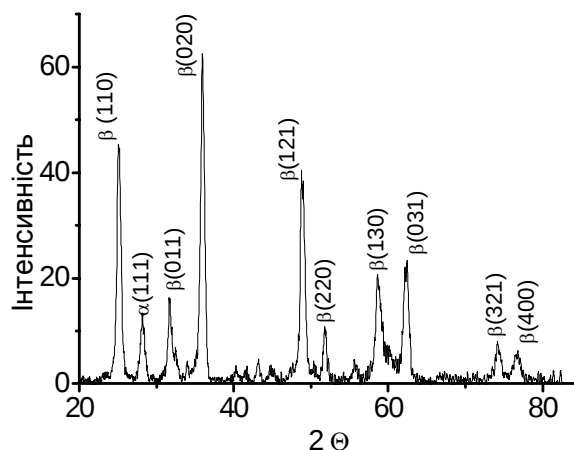
Рис. 6.24. Рентгенівські дифрактограми композиційних матеріалів одержаних з електролітів: а) 0,1 М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  + 0,1 М  $\text{HNO}_3$ ; б) 0,1 М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  + 0,1 М  $\text{HNO}_3$  + 2 г/дм<sup>3</sup>  $\text{TiO}_2$ .  $i_a = 5 \text{ мА/см}^2$

Як впливає з рентгенівських дифрактограм (рис. 5.3.2), наявність в електроліті  $\text{TiO}_2$  і  $\text{ZrO}_2$  значно впливають на структуру матеріалів на основі  $\text{PbO}_2$ . Кристалографічна орієнтація плюмбум(IV) оксиду осадженого з нітратного електроліту (рис. 6.25 (1)) значно змінюється. Наприклад, у випадку матеріалів  $\text{PbO}_2\text{-ZrO}_2$  практично зникають грані  $\beta$  (110),  $\beta$  (220) і  $\alpha$  (111), однак з'являються  $\beta$ (101),  $\beta$ (211) і  $\alpha$ (200). У випадку  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ , з'являються нові грані

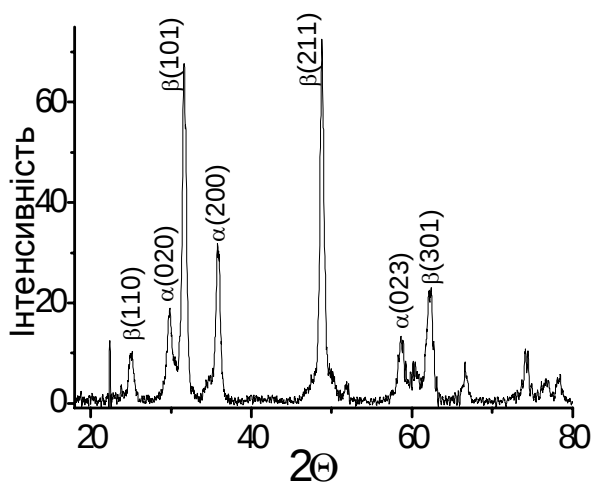
$\beta$  (020),  $\beta$  (121) і  $\beta$  (031). Для осадів, що містять частки інертного оксиду і ПАР, спостерігаються значні зниження інтенсивності піків, що може вказувати на зменшення розмірів кристалів плумбум(IV) оксиду зі збільшенням частки рентгеноаморфних фаз у зразку. Слід зазначити, що на дифрактограмах практично відсутні піки титан(IV) оксиду і цирконій(IV) оксиду, що обумовлено субмікронними розмірами часточок дисперсної фази.



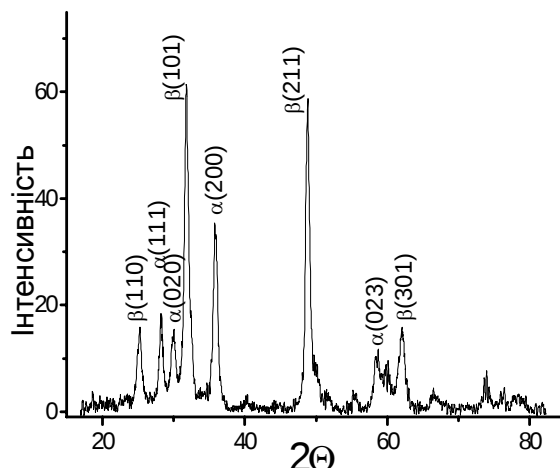
1



2



3



4

Рис. 6.25. Рентгенівські дифрактограми композиційних матеріалів, які одержано ( $i_a = 5 \text{ мА/см}^2$ ): 1)  $0,1 \text{ М Pb(NO}_3)_2 + 0,1 \text{ М HNO}_3 + 2,0 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2$ ; 2)  $0,1 \text{ М Pb(NO}_3)_2 + 0,1 \text{ М HNO}_3 + 2 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2 + 7 \cdot 10^{-4} \text{ М ПАР}$ ; 3)  $0,1 \text{ М Pb(NO}_3)_2 + 0,1 \text{ М HNO}_3 + 1,0 \text{ г/дм}^3 \text{ ZrO}_2$ ; 4)  $0,1 \text{ М Pb(NO}_3)_2 + 0,1 \text{ М HNO}_3 + 1 \text{ г/дм}^3 \text{ ZrO}_2 + 7 \cdot 10^{-4} \text{ М ПАР}$

Оскільки значно більший інтерес становлять метансульфонатні суспензійні електроліти з нанорозмірними частками дисперсної фази, що мають агрегативну стійкість, для цих систем були проведені детальні дослідження фазового складу і текстури композитів, що утворюються. Як впливає з табл. 6.6, залежність вмісту  $\alpha$ -фази плумбум(IV) оксиду від концентрації  $\text{TiO}_2$  у суспензійному електроліті має екстремальний характер з максимумом при кількості  $\text{TiO}_2$  1,0 г/л.

Таблиця 6.6.

Вплив вмісту  $\text{TiO}_2$  у суспензійному електроліті на фазовий склад плумбум(IV) оксиду, що одержано при  $5 \text{ мА/см}^2$  і  $25^\circ\text{C}$

| Склад електроліту                                                   | Вміст $\alpha$ – фази, % | Вміст $\beta$ – фази, % |
|---------------------------------------------------------------------|--------------------------|-------------------------|
| 0,1 М $\text{Pb}(\text{MS})_2$ + 0,1 М MSA                          | 17,0                     | 83,0                    |
| 0,1 М $\text{Pb}(\text{MS})_2$ + 0,1 М MSA + 1,0 г/л $\text{TiO}_2$ | 32,7                     | 67,3                    |
| 0,1 М $\text{Pb}(\text{MS})_2$ + 0,1 М MSA + 2,0 г/л $\text{TiO}_2$ | 23,7                     | 76,3                    |
| 0,1 М $\text{Pb}(\text{MS})_2$ + 0,1 М MSA + 5,0 г/л $\text{TiO}_2$ | 15,5                     | 84,5                    |

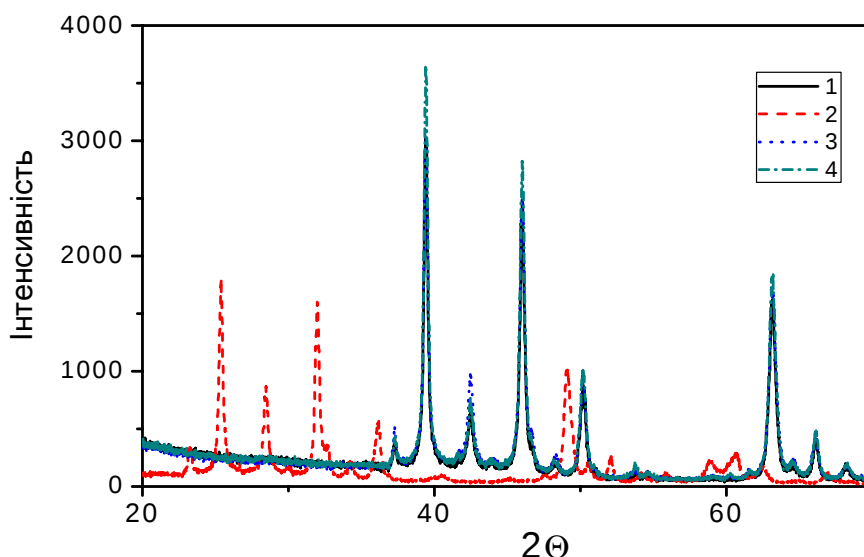


Рис. 6.26. Дифрактограми матеріалів на основі плумбум(IV) оксиду, які одержано із суспензійного електроліту  $0,1 \text{ М Pb}(\text{MS})_2 + 0,1 \text{ М MSA} + X \text{ г/л TiO}_2$  при  $5 \text{ мА/см}^2$  і  $25^\circ\text{C}$ , де X: 1 – 0; 2 – 1,0; 3 – 2,0; 4 – 5,0

Текстура такого покриття досить сильно відрізняється як від осадів, одержаних з дійсного розчину, так і суспензійних електролітів з більшим вмістом часточок дисперсної фази (рис. 6.26). Однак, в останньому випадку зростає ступінь кристалічності покриттів, що проявляється в збільшенні інтенсивності піків і зменшенні їх півширини на рентгенівських дифрактограмах. Збільшення густини струму до  $10 \text{ мА/см}^2$  зміщує положення максимуму до вмісту  $\text{TiO}_2$  2,0 г/л. У цьому випадку переважаючою за кількістю стає  $\alpha$ -фаза плюмбум(IV) оксиду. Спостережувана зміна текстури схожа з попереднім випадком, однак при цьому слід зазначити деяке зниження інтенсивності піків, що вказує на зменшення розміру кристалів.

Таблиця 6.7.

Вплив вмісту  $\text{TiO}_2$  у суспензійному електроліті на фазовий склад плюмбум(IV) оксиду, що одержано при  $10 \text{ мА/см}^2$  і  $25^\circ\text{C}$

| Склад електроліту                                                   | Вміст $\alpha$ – фази, % | Вміст $\beta$ – фази, % |
|---------------------------------------------------------------------|--------------------------|-------------------------|
| 0,1 М $\text{Pb}(\text{MS})_2$ + 0,1 М MSA                          | 17,0                     | 83,0                    |
| 0,1 М $\text{Pb}(\text{MS})_2$ + 0,1 М MSA + 0,5 г/л $\text{TiO}_2$ | 31,9                     | 68,1                    |
| 0,1 М $\text{Pb}(\text{MS})_2$ + 0,1 М MSA + 1,0 г/л $\text{TiO}_2$ | 56,1                     | 43,9                    |
| 0,1 М $\text{Pb}(\text{MS})_2$ + 0,1 М MSA + 2,0 г/л $\text{TiO}_2$ | 57,3                     | 42,7                    |
| 0,1 М $\text{Pb}(\text{MS})_2$ + 0,1 М MSA + 5,0 г/л $\text{TiO}_2$ | 33,8                     | 62,2                    |

При збільшенні концентрації часточок дисперсної фази в суспензійному електроліті і зростанні густини струму збільшується кількість центрів кристалізації за рахунок полегшення транспорту  $\text{TiO}_2$  до поверхні електрода як за рахунок дифузії, так і міграції, що у свою чергу впливає на вміст титан(IV) оксиду в композиті, а також фазовий склад і текстуру плюмбум(IV) оксиду. Одержані дані дозволяють припустити, що наявність центрів кристалізації на частках дисперсної фази, як на поверхні електрода, так і в приелектродній зоні,

полегшує кристалізацію  $\alpha$ -фази плумбум(IV) оксиду. При цьому, значне зростання кількості таких часточок приводить до екранування поверхні, у результаті чого зростає поляризація і прискорюється накопичення  $\beta$ -фази. Саме цим і пояснюється екстремальна залежність фазового складу плумбум(IV) оксиду від вмісту часточок дисперсної фази в суспензійному електроліті. Відсутність піків  $\text{TiO}_2$  на рентгенівських дифрактограмах, швидше за все, обумовлене нанорозмірами часточок дисперсної фази в композиційних матеріалах на основі плумбум(IV) оксиду.

Таблиця 6.8.

Вплив вмісту  $\text{TiO}_2$  у суспензійному електроліті на фазовий склад покриттів плумбум(IV) оксиду товщиною близько 500 мкм, що одержано при 10 мА/см<sup>2</sup> і 25<sup>0</sup>С

| Склад електроліту                                                   | Вміст $\alpha$ – фази, % | Вміст $\beta$ – фази, % |
|---------------------------------------------------------------------|--------------------------|-------------------------|
| 0,1 М $\text{Pb}(\text{MS})_2$ + 0,1 М MSA                          | 20,6                     | 79,4                    |
| 0,1 М $\text{Pb}(\text{MS})_2$ + 0,1 М MSA + 2,0 г/л $\text{TiO}_2$ | 42,9                     | 57,1                    |
| 0,1 М $\text{Pb}(\text{MS})_2$ + 0,1 М MSA + 5,0 г/л $\text{TiO}_2$ | 34,4                     | 65,6                    |

Як і для дійсних метансульфонатних розчинів, значне збільшення товщини композиційних покриттів (500 мкм), приводить до деякого зниження вмісту  $\alpha$ -фази плумбум(IV) оксиду в покритті за інших рівних умов (табл. 6.8). При цьому екстремальний характер фазового складу покриття від концентрації часточок дисперсної фази в суспензійному електроліті зберігається (табл. 6.7, 6.8).

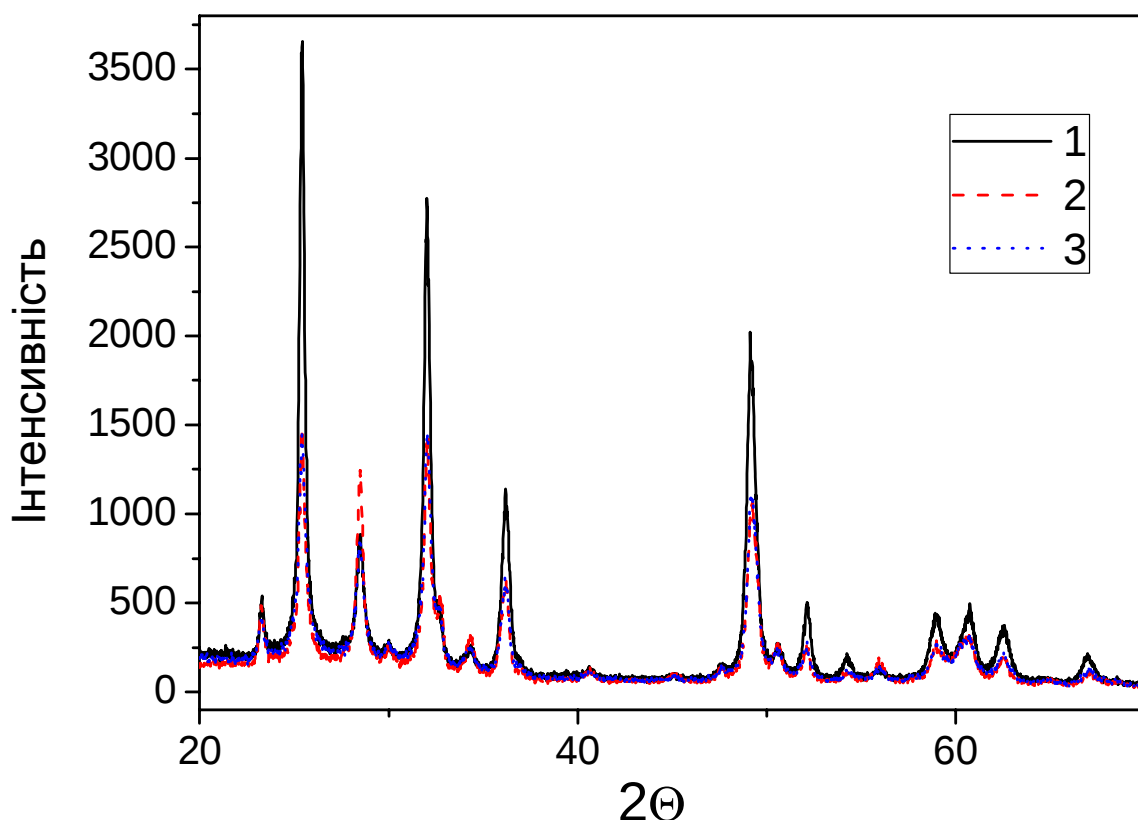


Рис. 6.27. Дифрактограми покриттів на основі плюмбум(IV) оксиду товщиною близько 500 мкм, що отримано із суспензійного електроліту 0,1 М  $\text{Pb}(\text{MS})_2$  + 0,1 М MSA + X г/л  $\text{TiO}_2$  при  $10 \text{ мА/см}^2$  і  $25^\circ \text{C}$ , де X: 1 – 0; 2 – 2,0; 3 – 5,0

Текстура покриттів зберігається, однак введення часточок дисперсної фази приводить до значного зменшення розміру кристалів (рис. 6.27).

Досить цікавий ефект на фазовий склад плюмбум(IV) оксиду виявляє перемішування суспензійного електроліту. Якщо вміст часточок дисперсної фази перебуває на висхідній галузях кривої, то з перемішуванням вміст  $\alpha$ -фази зростає, а на спадній – падає. Так, наприклад, при 2,0 г/л  $\text{TiO}_2$  (анодна густина струму –  $10 \text{ мА/см}^2$ ) при перемішуванні вміст  $\alpha$ -фази збільшується з 57,3 до 76,0%, у той час як при 5,0 г/л  $\text{TiO}_2$  воно зменшується з 33,8 до 22,9%. Спостережуване явище обумовлене збільшенням вмісту часточок дисперсної

фази в приелектродній зоні за рахунок конвективної дифузії, а його природа описана вище при описанні впливу концентрації  $\text{TiO}_2$  у суспензійному електроліті на фазовий склад плюмбум(IV) оксиду.

Згідно з одержаними даними, фізико-хімічні властивості композитів суттєво відрізняються від плюмбум(IV) оксиду і визначаються їх складом. Включення часточок дисперсної фази веде до значних змін морфології осаду. Згідно з одержаними даними, композиційний матеріал являє собою матрицю  $\text{PbO}_2$  із кристалами субмікронних і нанорозмірів, у яку впроваджені частки дисперсної фази субмікронних і нанорозмірів. Фазовий склад плюмбум(IV) оксиду в композиті і його текстура залежать від вмісту часточок дисперсної фази в суспензійному електроліті, анодної густини струму, гідродинамічних умов і товщини покриття.

*Таким чином, на підставі наведених у розділі експериментальних даних можна зробити наступні висновки:*

*Запропонована кінетична схема, яка дозволяє задовільно описати одержані експериментальні результати з електроосадження плюмбум(IV) оксиду з нітратних і метансульфонатних суспензійних електролітів і пояснити збільшення швидкості процесу в присутності часточок дисперсної фази, що не мають власної електрохімічної активності, наприклад, титан(IV) оксиду або інших оксидів вентильних металів. Одержані дані також дозволили розширити раніше запропонований колоїдно-електрохімічний механізм формування композиційних покриттів.*

*Використання суспензійних електролітів дозволяє одержувати композиційні матеріали, які являють собою матрицю з плюмбум(IV) оксиду наповнену частками дисперсної фази. Останні транспортуються до поверхні електрода як за рахунок дифузії (у результаті виникнення градієнта часткової концентрації в суспензійному розчині через збіднення приелектродної зони частками, що включаються в зростаюче покриття), так і міграції (при наявності аніонних ПАР в розчині або використанні метансульфонатних електролітів). Склад композиційного матеріалу залежить від режимів*

електролізу, заряду часточок дисперсної фази і електрода, а також швидкості осадження плюмбум(IV) оксиду, концентрації компонентів у розчині і колоїдно-хімічних властивостей суспензійних електролітів. Варіюючи режими електролізу і склад електроліту можна одержувати композиційні матеріали, що містять до 27% часточок дисперсної фази. При цьому максимальний інтерес представляють суспензійні метансульфонатні електроліти, що мають агрегативну стійкість. Їх використання дозволить одержувати композити стабільного складу, який можна змінювати в широких межах.

Фізико-хімічні властивості композитів суттєво відрізняються від плюмбум(IV) оксиду і визначаються їх складом. Включення часточок дисперсної фази веде до значних змін морфології осаду. Згідно з одержаними даними, композиційний матеріал являє собою матрицю  $PbO_2$ , у яку впроваджені частки дисперсної фази субмікронних і нанорозмірів. Фазовий склад плюмбум(IV) оксиду в композиті і його текстура залежать від вмісту часточок дисперсної фази в суспензійному електроліті, анодній густині струму, гідродинамічних умов і товщини покриття.

Основні наукові результати справжнього розділу опубліковані в роботах автора [391, 393-401].

## РОЗДІЛ 7

### ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНІ ПРОЦЕСИ НА ЕЛЕКТРОДАХ НА ОСНОВІ $\text{PbO}_2$ ПРИ ВИСОКИХ АНОДНИХ ПОТЕНЦІАЛАХ

Практично всі анодні процеси, що перебігають у водяних розчинах при високих анодних потенціалах (виділення кисню, озону, окиснення неорганічних і органічних сполук), через схожість механізмів і участі в них оксигенвмісних радикалів умовно поєднують у єдину групу так званих реакцій з перенесенням кисню. При цьому природа і енергетика оксигенвмісних часточок може сильно відрізнятися. В останньому випадку, залежно від міцності зв'язку з поверхнею електрода оксигенвмісні частки ділять на дві великі групи: інертні (локалізуються в кристалічній зоні оксиду) і лабільні (асоційовані в гідратованій зоні). Від розподілу таких часточок буде залежати не тільки електрокаталітична активність електрода стосовно обраного процесу, але і його селективність при одночасному протіканні декількох реакцій. В останньому випадку твердження про незалежне перебігання електрохімічних процесів виглядає не зовсім коректним, оскільки в них можуть брати участь частки однакової природи, у зв'язку із чим у низці випадків спостерігається взаємний вплив цих реакцій одна на одну. Наприклад, інгібування процесу виділення кисню в присутності низки органічних речовин, які окиснюються на електроді зі споживанням оксигенвмісних часточок радикального типу [166, 251, 261, 390].

Як було показано раніше [54-56, 327, 332, 333], умови одержання матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду, їх хімічний і фазовий склад, а також низка структурних факторів (морфологія поверхні і текстура) будуть значною мірою визначати поверхневе заповнення покриття тим або іншим видом оксигенвмісних радикалів і у свою чергу електрокаталітичну активність і селективність стосовно цільового процесу. У зв'язку із цим, виявлення взаємозв'язку між хімічним і фазовим складом матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду, їх фізико-хімічними властивостями і

електрокаталітичною активністю становить значний інтерес як у теоретичному плані для розвитку теорії електрокаталізу, так і в прикладному для створення ефективних електрокаталізаторів, які можуть бути використані в системах електрохімічного очищення стічних вод від токсичних органічних речовин. Слід зазначити, що такі відомості для матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду, які були одержані з метансульфонатних електролітів, практично не представлені в літературі.

### 7.1. Реакція виділення кисню

На рис. 7.1 наведені квазістаціонарні поляризаційні криві в хлорній кислоті на плюмбум(IV) оксиді, що одержано з електролітів із різним вмістом натрій метансульфонату.

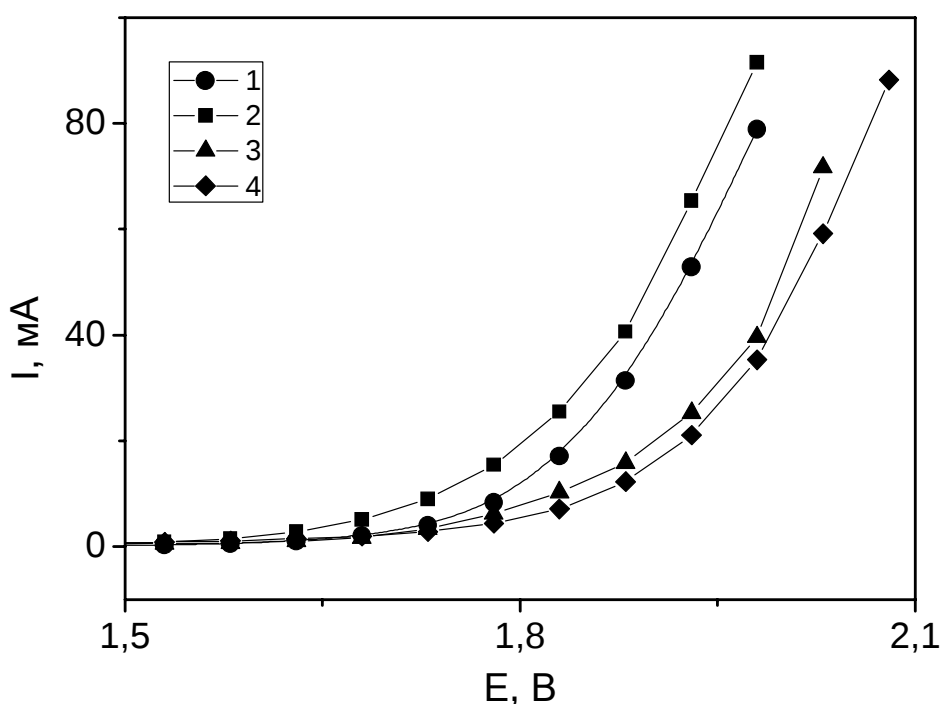


Рис. 7.1. Квазістаціонарні поляризаційні криві (5 мВ/с) в 1 М  $\text{HClO}_4$  діоксидносвинцевих електродів, одержаних при 5  $\text{mA}/\text{cm}^2$  з електроліта 0,1 М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  + 1,0 М  $\text{HNO}_3$  (1), що додатково містив,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$  (моль/дм<sup>3</sup>): 2 – 0,1; 3 – 0,3; 4 – 0,5.  $S_{\text{ел.}} = 3 \text{ cm}^2$

Як впливає з одержаних даних (рис. 7.1), при введенні в нітратний електроліт  $0,1 \text{ моль/дм}^3$  перенапряга реакції виділення кисню (РВК) спочатку зменшується в порівнянні з базовим нітратним електролітів, а потім зі зростанням концентрації  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$  до  $0,5 \text{ моль/дм}^3$  у електроліті спостерігається її збільшення. Однак подальше зростання вмісту метасульфонату натрію до  $1,2 \text{ М}$  знову веде до зменшення перенапряги РВК, хоч навіть при максимальній концентрації вона все-таки не досягає значень для базового нітратного електроліту (рис. 7.2).

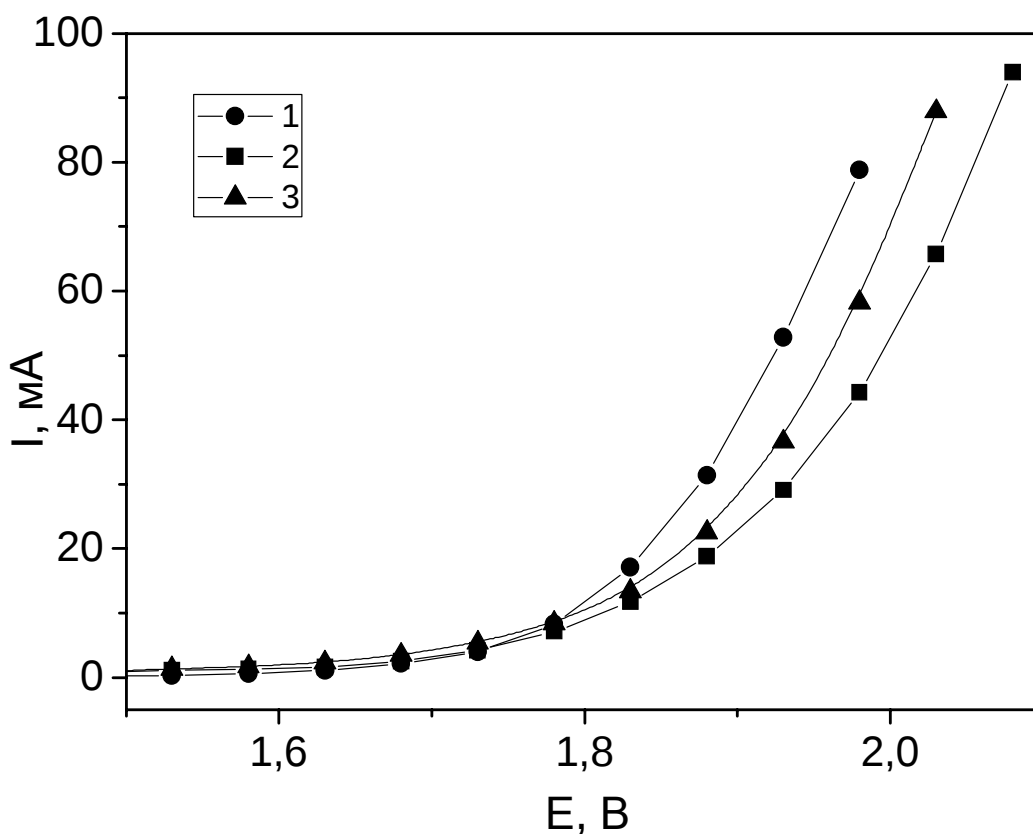
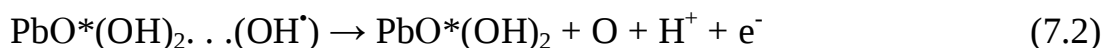
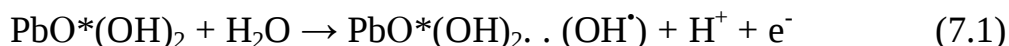


Рис. 7.2. Квазістаціонарні поляризаційні криві ( $5 \text{ мВ/с}$ ) в  $1 \text{ М HClO}_4$  діоксидносвинцевих електродів, одержаних при  $5 \text{ мА/см}^2$  з електроліта  $0,1 \text{ М Pb(NO}_3)_2 + 1,0 \text{ М HNO}_3$  (1, що додатково містить,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$  ( $\text{моль/дм}^3$ ): 2 – 0,8; 3 – 1,2.  $S_{\text{ел.}} = 3 \text{ см}^2$

Механізм виділення кисню на PbO<sub>2</sub> електродах був запропонований у роботах Павлова і співробітників [167, 169, 171, 215]. Згідно з розвиненими уявленнями, поверхня електрода складається із кристалічної (PbO<sub>2</sub>) і гідратованої [PbO(OH)<sub>2</sub>] зон, які перебувають у рівновазі, а остання може обмінюватися катіонами і аніонами з розчином. Виділення кисню може бути описано наступним механізмом (7.1 - 7.3):



Оскільки лімітуючою стадією є перенесення другого електрона (електрохімічна десорбція), збільшення міцності зв'язку хемосорбованого кисню приведе до зростання перенапруги виділення кисню [261].

Для пояснення спостережуваного досить складного ефекту слід зіставити закономірності виділення кисню зі складом і фізико-хімічними властивостями плюмбум(IV) оксиду. Оскільки метансульфонат-іони не включаються в покриття плюмбум(IV) оксиду з утворенням модифікованого матеріалу, його хімічний склад не залежить від вмісту CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Na в електроліті. Разом з тим, як було показано в розділі 4 (табл. 4.3 і рис. 4.19), при введенні в нітратний розчин 0,1 моль/дм<sup>3</sup> метансульфонату натрію фазовий склад покриття перетерплює значні зміни. При цьому вміст α-фази збільшується майже в 3 рази до 41%. Це може бути основною причиною зниження перенапруги РВК, оскільки створюються сприятливі умови для утворення лабільних кисневмісних часточок [186]. При зростанні концентрації CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Na в електроліті осадження фазовий склад електродів практично не міняється (табл. 4.3), як і кристалографічні орієнтації окремих граней α – і β-фази плюмбум(IV) оксиду. Разом з тим, як впливає з інтенсивностей і півширини піків окремих граней (рис. 4.20) до концентрації метансульфонату натрію 0,6 моль/дм<sup>3</sup>, розмір кристалів, що утворюються, плюмбум(IV) оксиду

спочатку збільшується, що вказує на збільшення кристалічної зони оксиду, яка характеризується перевагою інертних оксигенвмісних часточок, а потім падає (зростання гідратованої зони з перевагою лабільних оксигенвмісних часточок). Саме цим і пояснюється настільки складна залежність перенапруги кисню від вмісту метансульфонат-іонів в електроліті осадження.

Швидкість реакції виділення кисню може також змінюватися залежно від природи і кількості іонної добавки в розчині при утворенні модифікованого плюмбум(IV) оксиду. Через об'єктивні ускладнення в одержанні покриттів, що містять однакову кількість модифікуючих іонів, зіставлення електрокаталітичної активності при зміні природи добавки носить якісний характер.

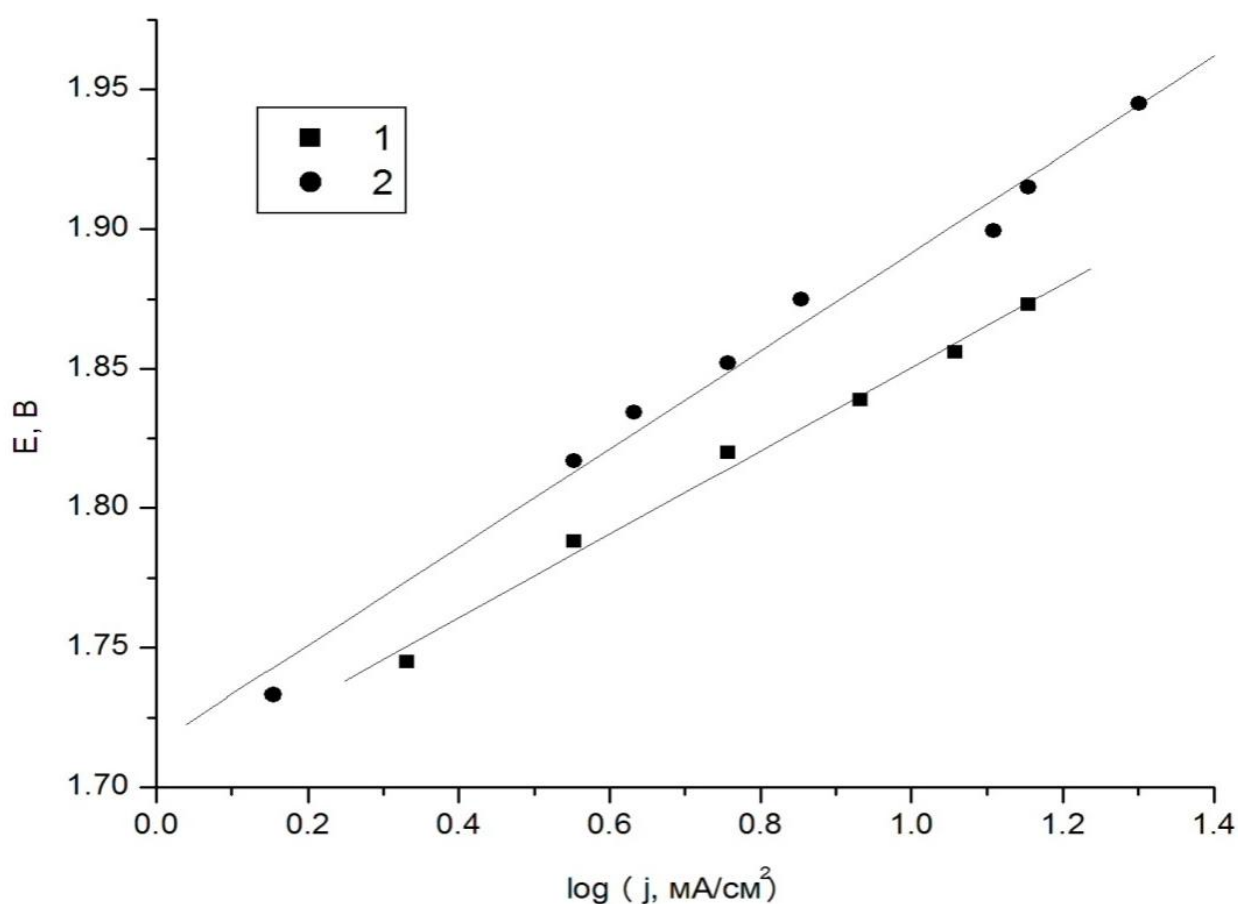


Рис. 7.3. Тафелевські залежності для діоксидносвинцевих анодів, електроосаджених з розчинів складу: 1 – 0,1 М  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 1 \text{ М } \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ; 2 – (1) + 0,01 М  $\text{Bi}^{3+}$  при  $j_a = 10 \text{ mA/cm}^2$ . Фоновий електроліт 1 М  $\text{HClO}_4$

Перенапряга РВК на електродах, модифікованих іонами бісмуту, суттєво зростає і залежить від вмісту Бісмуту в покритті (рис. 7.3). При цьому спостерігається збільшення Тафелевського нахилу від 149 до 176 мВ для немодифікованого і утримуючого 1,81 мас.% Бісмуту  $\text{PbO}_2$ , відповідно.

Як впливає з одержаних даних (рис. 7.4), модифікування плюмбум(IV) оксиду іонами церію, навпаки, приводить до значного зменшення перенапряги РВК.

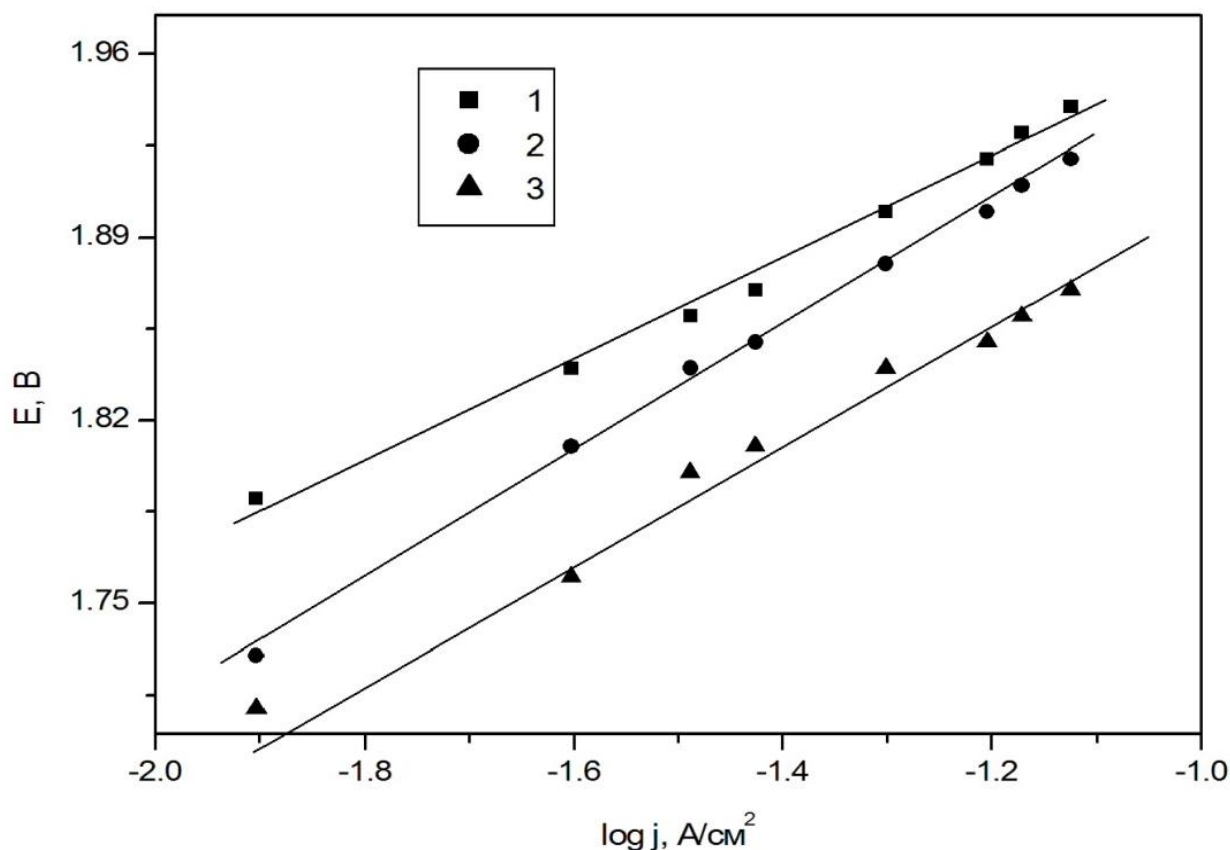
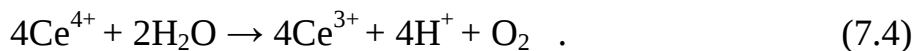


Рис.7.4. Тафелевські залежності для діоксидносвинцевих анодів, електроосаджених з розчинів складу: 1 – 0,1 М  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$  + 0,11 М  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ; 2 – 0,1 М  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$  + 0,11 М  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  + 0,0005 М  $\text{Ce}^{3+}$ ; 3 – 0,1 М  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$  + 0,11 М  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  + 0,003 М  $\text{Ce}^{3+}$  при  $j_a=10 \text{ mA/cm}^2$ . Фоновий електроліт 1 М  $\text{HClO}_4$

При цьому величина Тафелевського нахилу також збільшується зі зростанням вмісту Церію в покритті. Так, на немодифікованому  $\text{PbO}_2$  нахил становить 194 мВ, у той час як при вмісті Церію в плюмбум(IV) оксиді 0,017

мас.% – 230 мВ, а при 0,023 мас.% – 240 мВ. Збільшення нахилу вказує на зменшення ступеня заповнення плюмбум(IV) оксиду оксигенвмісними радикалами, безпосередньо що беруть участь в електрохімічних стадіях виділення кисню. Швидше за все, сполуки церію на поверхні електрода мають значення медіатора в процесі виділення кисню на матеріалах даного типу. При цьому зростає значення хімічних або фотохімічних стадій, що полегшують виділення кисню [402-405].

Як відомо, процес виділення кисню на плюмбум(IV) оксиді контролюється стадією перенесення другого електрона [186], тому падіння перенапруги в нашому випадку вказує на зменшення міцності зв'язку оксигенвмісних радикалів з поверхнею електрода. Заміна іонів плюмбуму на  $\text{Ce}^{3+}$  у гідратованій зоні оксиду веде до утворення пероксидної структури типу  $[\text{CeO}(\text{O}-\text{OH})]$ . При впровадженні окисненої форми іонів  $\text{Ce}^{4+}$  у кристалічній зоні утворюється  $\text{CeO}_2$ , що також полегшить перебігання реакції виділення кисню по додатковому маршруту в результаті перебігання як хімічної, так і фотохімічної реакції на церій(IV) оксиді [402–405]:



Слід також зазначити, що відновлення  $\text{Ce}(\text{IV})$  до  $\text{Ce}(\text{III})$  відбувається при потенціалі  $1,4 \pm 0,2$  V [360], а утворення останнього буде приводити до збільшення швидкості окиснення води.

Згідно з одержаними даними (рис. 7.5) перенапруга РВК на мікромодифікованих  $\text{PbO}_2$ -електродах визначається, як природою, так і вмістом модифікуючих іонів в оксиді. Спостережувані відмінності в перенапругах РВК, визначаються, в основному, відмінностями в хімічній природі поверхні електрода.

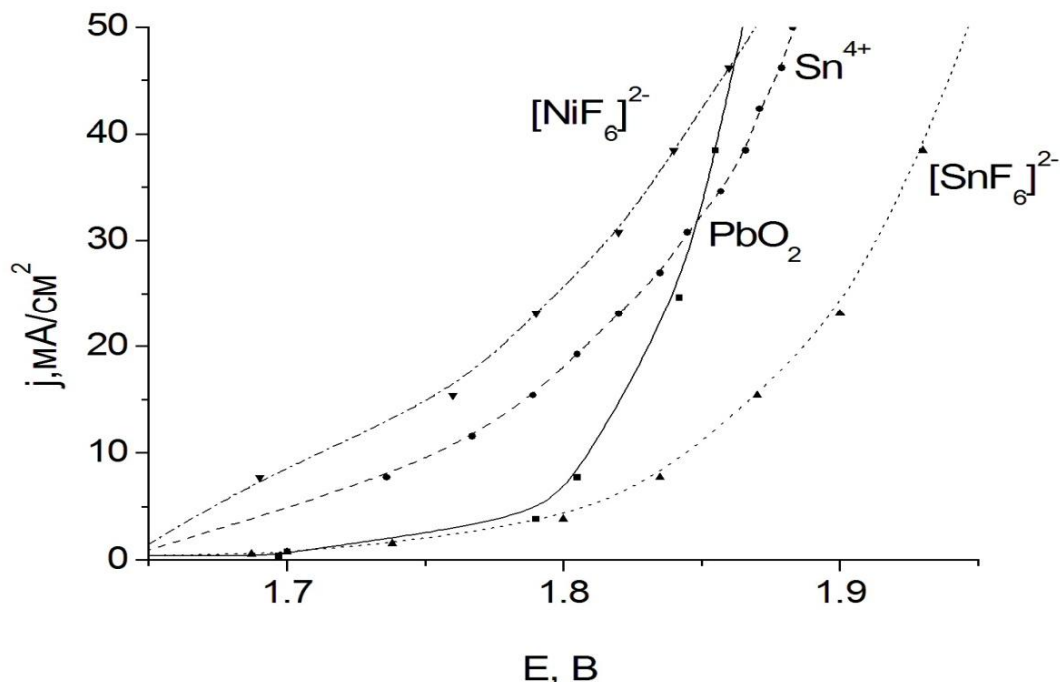


Рис. 7.5. Квазістаціонарні поляризаційні криві виділення кисню в 1 М  $\text{HClO}_4$  на покриттях, одержаних з розчинів: 0,1 М  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$  + 1 М  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  (1) + 0,01 М X, де X –  $\text{Sn}^{4+}$  (2),  $[\text{NiF}_6]^{2-}$  (3),  $[\text{SnF}_6]^{2-}$  (4)

Так, наприклад, згідно з даними РФС (розділ 5), кількість міцно пов'язаних з поверхнею електрода оксигенвмісних часточок помітно вище у випадку  $\text{PbO}_2$  і  $\text{PbO}_2\text{-}[\text{SnF}_6]^{2-}$ , що і призводить до зростання перенапруги виділення кисню при низьких поляризаціях. Зі зростанням потенціалу характер залежності змінюється, і можна спостерігати падіння потенціалу, пов'язане з появою області просторового заряду в напівпровіднику (потенціал плоских зон). Такі зміни, імовірно, пов'язані зі зменшенням числа носіїв заряду через наявність у покритті оксидів нікелю і стануму, які є напівпровідниками n-типу.

Поляризаційні криві дають досить обмежену інформацію про механізми процесів, що перебігають при високих анодних потенціалах, зокрема виділення кисню і озону. У зв'язку із цим, для з'ясування значення оксигенвмісних радикалів, які утворюються при протіканні анодних процесів на  $\text{PbO}_2$ , РВК була також дослідженні методом електродного імпедансу. На рис. 7.6 представлені

діаграми Найквіста, одержані для  $\text{PbO}_2$  і  $\text{PbO}_2\text{-Bi}$  електродів, осаджених з метансульфонатних електролітів. Перша діаграма, отримана для  $\text{PbO}_2$  електрода має два півкола, тоді як на другій для  $\text{PbO}_2\text{-Bi}$  електрода, спостерігається тільки одна основна окружність, що має більший діаметр, що вказує на зменшення електрокаталітичної активності останнього стосовно РВК і перебуває в задовільній згоді з даними поляризаційних вимірів.

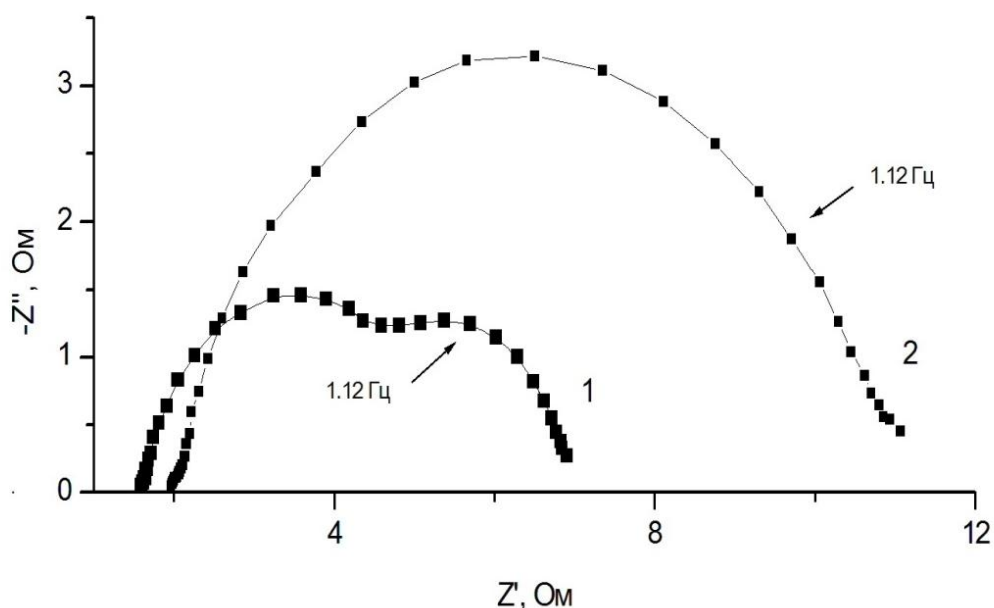


Рис. 7.6. Діаграми Найквіста при 1,9 В для діоксидносвинцевих анодів, осаджених з розчинів: 1 – 0,1 М  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$  + 1 М  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ; 2 – (1) + 0,01 М  $\text{Bi}^{3+}$  при  $j_a=10$  мА/см<sup>2</sup>. Фоновий електроліт 1М  $\text{HClO}_4$ . Площа електрода 0,13 см<sup>2</sup>

У таблиці 7.1 наведені результати, розраховані з еквівалентної електричної схеми процесу виділення кисню на плюмбум(IV) оксиді із псевдоємністю (схема 7.1), що описана в [406]. Дані були оброблені програмами Bouscamp's equivalent circuit simulation і Zsimpwin 3.21, у діапазоні потенціалів, для яких раніше спостерігалася тафелєвська залежність на поляризаційних кривих.

Таблиця 7.1

Дані імпедансної спектроскопії для  $\text{PbO}_2$  в 1 М  $\text{HClO}_4$ 

| E, В                     | $R_s$ , Ом | $R_{ct}$ , Ом | $R_p$ , Ом | $C_{dl} \cdot 10^3$ , Ом <sup>-1</sup> ·с <sup>n</sup> /см <sup>2</sup> | $n_1$ | $C_p \cdot 10^3$ , Ф | $n_2$ |
|--------------------------|------------|---------------|------------|-------------------------------------------------------------------------|-------|----------------------|-------|
| PbO <sub>2</sub> -NT (а) |            |               |            |                                                                         |       |                      |       |
| 1,70                     | 2,19       | 0,22          | 323,80     | 1,50                                                                    | 0,78  | 1,35                 | 0,92  |
| 1,80                     | 2,22       | 0,17          | 77,17      | 0,59                                                                    | 0,98  | 1,78                 | 0,92  |
| 1,90                     | 2,21       | 0,26          | 15,00      | 2,00                                                                    | 0,80  | 0,71                 | 1,00  |
| PbO <sub>2</sub> -MS (б) |            |               |            |                                                                         |       |                      |       |
| 1,70                     | 1,58       | 5,11          | 104,90     | 5,50                                                                    | 0,82  | 4,93                 | 0,95  |
| 1,80                     | 1,58       | 4,81          | 11,13      | 0,52                                                                    | 0,83  | 4,97                 | 0,95  |
| 1,85                     | 1,55       | 4,20          | 4,45       | 0,4                                                                     | 0,83  | 6,30                 | 0,95  |
| 1,90                     | 1,60       | 3,57          | 1,78       | 0,49                                                                    | 0,85  | 8,38                 | 0,98  |
| PbO <sub>2</sub> -Bi     |            |               |            |                                                                         |       |                      |       |
| 1,70                     | 1,94       | 19,68         | 168,4      | 0,66                                                                    | 0,78  | 1,30                 | 0,82  |
| 1,80                     | 1,98       | 11,46         | 29,6       | 0,44                                                                    | 0,84  | 1,08                 | 0,76  |
| 1,85                     | 1,92       | 5,74          | 15         | 0,54                                                                    | 0,85  | 1,01                 | 0,88  |
| 1,90                     | 1,86       | 0,52          | 8,86       | 0,76                                                                    | 0,64  | 0,97                 | 1,00  |
| PbO <sub>2</sub> -Ce     |            |               |            |                                                                         |       |                      |       |
| 1,70                     | 1,37       | 3,49          | 13,46      | 4,20                                                                    | 0,59  | 7,32                 | 0,80  |
| 1,80                     | 1,40       | 3,24          | 2,14       | 4,50                                                                    | 0,60  | 2,00                 | 1,00  |
| 1,85                     | 1,40       | 1,63          | 2,56       | 0,54                                                                    | 0,85  | 1,01                 | 0,88  |
| 1,90                     | 1,40       | 0,99          | 2,95       | 0,37                                                                    | 0,77  | 3,07                 | 0,63  |
| PbO <sub>2</sub> -Sn     |            |               |            |                                                                         |       |                      |       |
| 1,60                     | 1,41       | 2,01          | 852,3      | 19,20                                                                   | 0,68  | 32,30                | 0,88  |
| 1,70                     | 1,38       | 1,69          | 186,6      | 14,70                                                                   | 0,74  | 31,10                | 0,90  |
| 1,80                     | 1,38       | 1,41          | 14,45      | 15,20                                                                   | 0,72  | 26,30                | 0,90  |
| 1,90                     | 1,34       | 1,19          | 3,34       | 16,60                                                                   | 0,69  | 20,60                | 0,84  |

Примітки:

1. плюмбум(IV) оксид, що отримано електроосадженням з наступних розчинів: (а) –  $\text{PbO}_2\text{-NT}$  з  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3$ ; (б) –  $\text{PbO}_2\text{-MS}$  з  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ; інші – з  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} +$  відповідна добавка;

2. площа електрода 0,13 см<sup>2</sup>;

3. величини  $n_1$  і  $n_2$  характеризують різні елементи еквівалентної схеми 7.1.

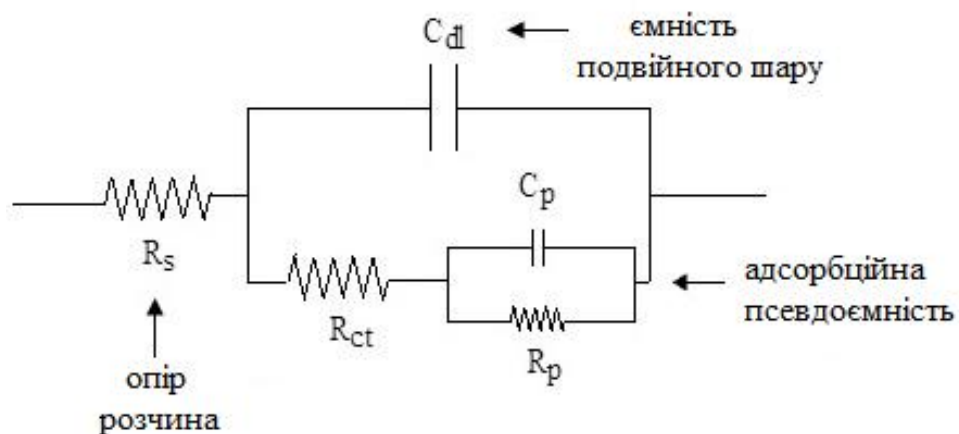


Схема 7.1. Еквівалентне гніздо із псевдоємністю

На рис. 7.7. представлені діаграми Найквіста, одержані для  $\text{PbO}_2$  і  $\text{PbO}_2\text{-Ce}$  електродів.

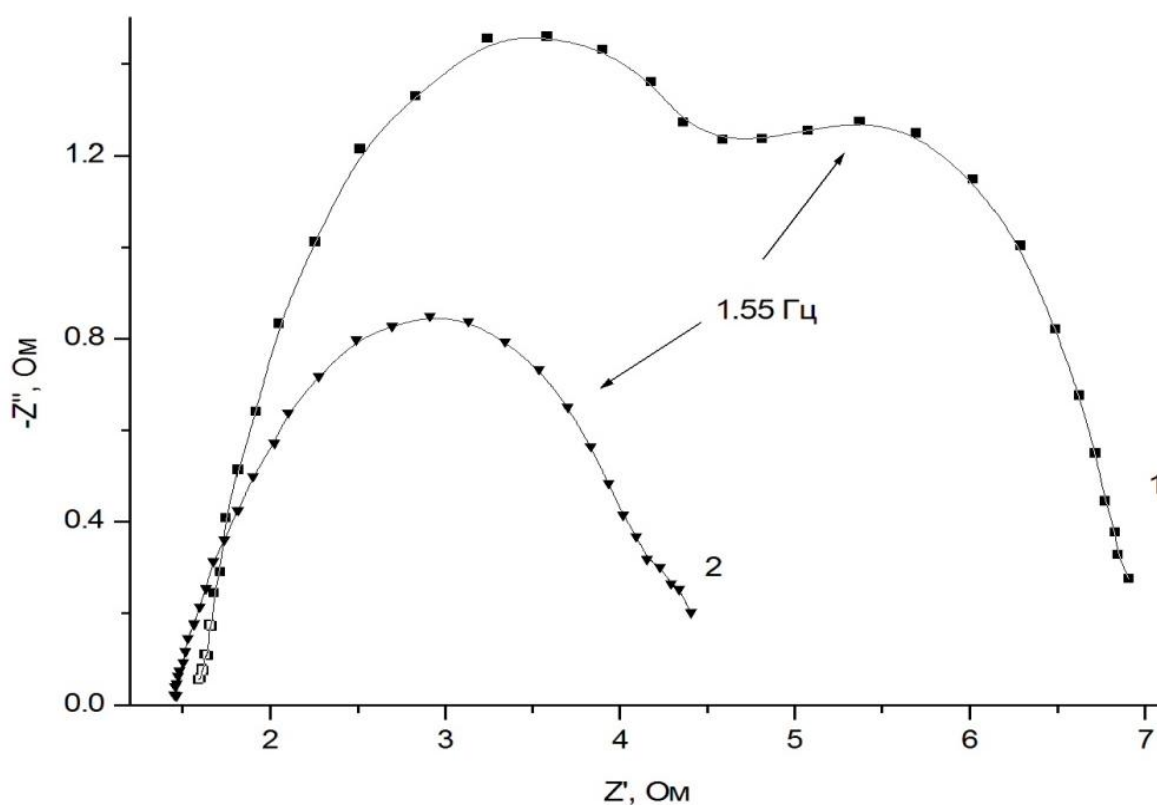


Рис. 7.7. Діаграми Найквіста при 1,9 В для діоксидносвинцевих анодів, одержаних з розчинів: 1 – 0,1 М  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$  + 1 М  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ; 2 – (1) + 0,001 М  $\text{Ce}^{3+}$  при  $j_a=10 \text{ мА/см}^2$ . Фоновий електроліт 1 М  $\text{HClO}_4$ . Площа електрода  $0,13 \text{ см}^2$

Як випливає з одержаних даних, перша характеризується двома півколами і має більший діаметр, тоді як друга складається тільки з однієї окружності з меншим діаметром, що, відповідно до поляризаційних кривих, свідчить про більш високу електрокаталитичну активності стосовно РВК для  $\text{PbO}_2\text{-Ce}$ .

На рис. 7.8 наведені діаграми Найквіста для одного з досліджених електродів, побудовані за експериментальним даними і симуляцією за допомогою програми Zsimpwin 3.21. Дані для електродів, одержаних з метансульфонатних розчинів ( $\text{PbO}_2\text{-MS}$ ) також зрівняли з результатами для покриттів, одержаними при таких же умовах з нітратних електролітів ( $\text{PbO}_2\text{-NT}$ ). У таблиці 7.1 усі наведені величини мають стандартні позначення [407]:  $R_s$  – опір розчину;  $C_{dl}$  – ємність подвійного електричного шару;  $R_{ct}$  – опір фарадеєвського процесу з перенесенням заряду, що приводить до утворення адсорбованих проміжних продуктів при окисненні води;  $C_p$  – ємнісна складова, відображає адсорбційну псевдоємність, що і дає інформацію про поведінку проміжних продуктів;  $R_p$  характеризує опір електрохімічної десорбції проміжних продуктів; велике значення  $R_p$  вказує на низьку активність проміжних продуктів в реакціях (десорбція), що перебігають після розряду води. Величина  $n$  являє собою експоненту в так званому елементі постійної фази, і у випадку  $n = 1$  описує ідеальний конденсатор.

Особливо важливо зіставити величини  $R_{ct}$  і  $R_p$  при різних потенціалах. Як випливає з таблиці 7.1,  $R_p$  більше, ніж  $R_{ct}$ , особливо для  $\text{PbO}_2\text{-NT}$ . Це вказує на те, що лімітуючою стадією є десорбція окисненвмісних радикалів.

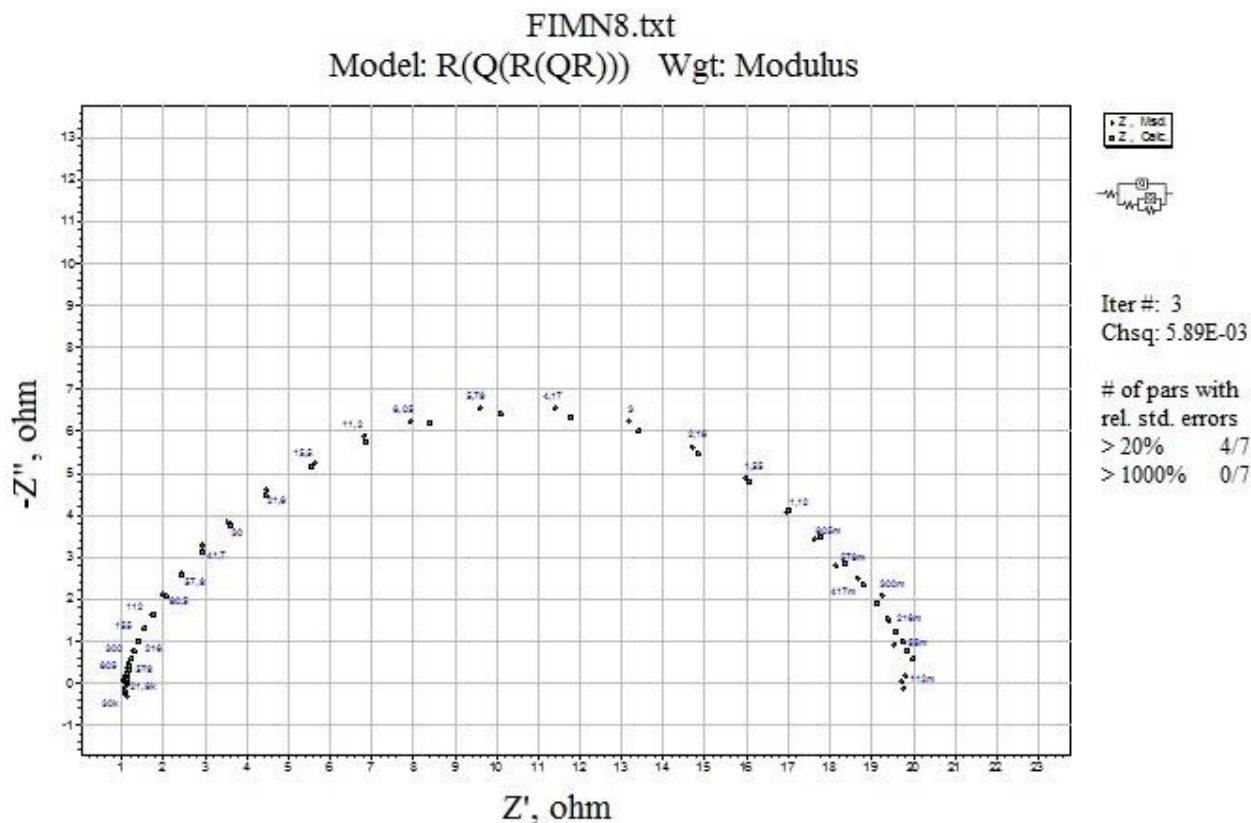


Рис. 7.8. Діаграми Найквіста при 1,9 В для діоксидносвинцевого анода, осадженого з розчину  $0,1 \text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 1 \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 0,01 \text{ M } [\text{NiF}_6]^{2-}$  при  $j_a = 10 \text{ mA/cm}^2$ , побудовані за експериментальними даними і симуляцією за допомогою програми Zsimpwin 3.21. Фоновий електроліт  $1 \text{ M HClO}_4$ . Площа електрода  $0,13 \text{ cm}^2$

Помітне збільшення значення  $R_{ct}$ , спостережуване для  $\text{PbO}_2\text{-MS}$  у порівнянні з  $\text{PbO}_2\text{-NT}$  вказує на меншу електрокаталітичну активність анодів, осаджених з метансульфонатних електролітів, стосовно РВК. Для  $\text{PbO}_2\text{-Bi}$  зниження електрокаталітичної активності має місце в інтервалі потенціалів 1,7 – 1,85 В. При подальшому збільшенні потенціалу,  $R_{ct}$  зменшується приблизно на порядок і при 1,9 В стає менше, ніж для немодифікованого  $\text{PbO}_2$ , при таких же умовах електроосадження (см.  $\text{PbO}_2\text{-Bi}$  у табл. 7.1). Слід зазначити, що даний потенціал відповідає окисненню  $\text{Bi(III)}$  до  $\text{Bi(V)}$  ( $E^\circ = 2,0 \pm 0,2 \text{ V}$ ) [408], утворення якого приводить до збільшення швидкості РВК.

У досліджуваному діапазоні потенціалів,  $R_{ct}$  для  $PbO_2$ -Bi залежить від потенціалу, а залежності  $E$  від  $\log(1/R_{ct})$ , аналогічні тафелевським залежностям [394], є лінійними (рис. 7.9). Нахили одержаних залежностей становлять 116 і 155 мВ для  $PbO_2$  і  $Bi$ - $PbO_2$ , відповідно, що перебуває в задовільній згоді з даними, одержаними при стаціонарних поляризаційних дослідженнях. При цьому найбільш адекватним є механізм, у якому стадія, що включає десорбцію окисневмісних проміжних часточок радикального типу, є швидкістю визначальною [406].

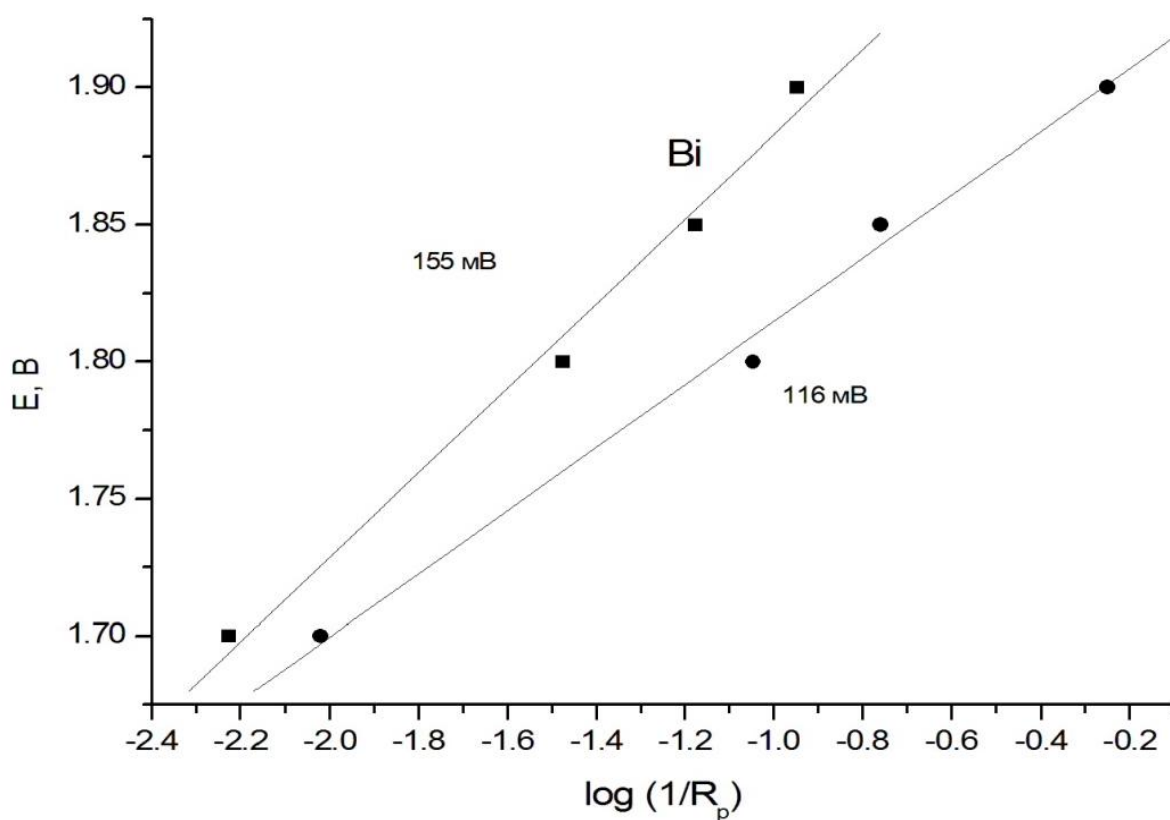
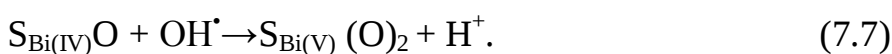
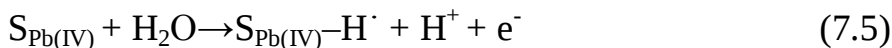


Рис. 7.9. Тафелевські залежності, побудовані на підставі даних електродного імпедансу для плюмбум(IV) оксиду, модифікованого Бісмутом

У зв'язку із цим у діапазоні низьких анодних поляризацій (тафелевської лінійності), виключається участь  $Bi(V)$  в окисненні води, їх присутність на поверхні електрода привело б до збільшення швидкості РВК [117]. Одержані результати є додатковим побічним доказом присутності доменів  $Bi(III)$ , які не беруть участь в окисненні води.

При високих анодних поляризаціях, механізм виділення кисню на плюмбум(IV) оксиді, модифікованому іонами бісмуту, може включати перенесення деякої кількості оксигенвмісних проміжних часточок радикального типу до Bi(III) з утворенням центрів, що включають у себе сполуки Bi(IV) або Bi(V), які також можуть брати участь у процесі виділення O<sub>2</sub>:



Згідно з літературними даними [409], Bi(IV) є термодинамічно стійким у кислому середовищі і не приймає участі в реакції диспропорціонування з утворенням сполук Bi(III) і Bi(V).

Для Се-PbO<sub>2</sub> величина R<sub>p</sub> вказує на високу активність проміжних оксигенвмісних часточок у реакціях, що приводить до збільшення електрокаталітичної активності при потенціалах нижче 1,7 В. Ці результати також задовільно узгодяться зі стаціонарними поляризаційними кривими і вказують на незмінність механізму РВК [406].

У досліджуваному діапазоні потенціалів, R<sub>ct</sub> також залежить від потенціалу для PbO<sub>2</sub>, модифікованого іонами Стануму і комплексними іонами. Залежності E від log(1/ R<sub>ct</sub>), аналогічні тафелевським, лінійні з нахилами 123, 180 і 210 мВ/дек для Sn-PbO<sub>2</sub>, [NiF<sub>6</sub>]-PbO<sub>2</sub> і [SnF<sub>6</sub>]-PbO<sub>2</sub>, відповідно. Ці результати перебувають у задовільній згоді з відповідними поляризаційними кривими і можуть бути описані в рамках обговорюваного вище механізму.

Згідно з отриманими даними (рис. 7.10), перенапряга кисню на композиційних матеріалах значно вище, ніж на PbO<sub>2</sub> електроді. Це є позитивним моментом у тих випадках, коли анод працює у водяних розчинах при високих поляризаціях, а реакція виділення кисню не є цільовим процесом.

При використанні композиційних анодів даного типу вихід за струмом цільової реакції може зрости за рахунок інгібування РВК.

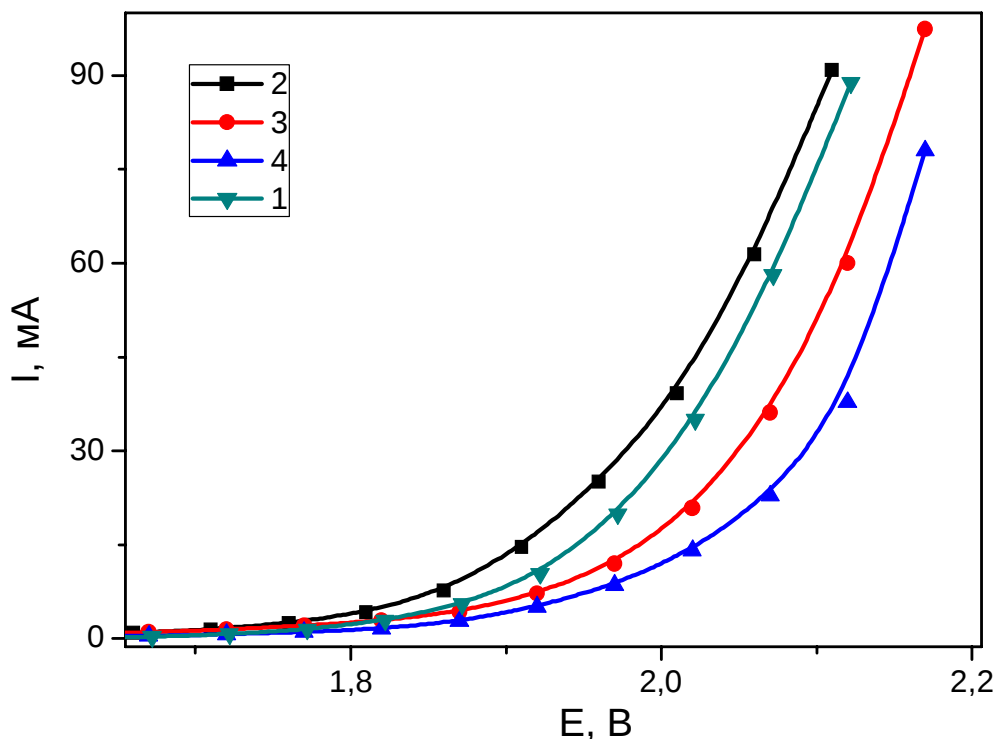


Рис. 7.10 Квазістаціонарні поляризаційні криві виділення кисню в 1 М  $\text{HClO}_4$  для електродів на основі плюмбум(IV) оксиду, одержаних з розчинів: 0,1 М  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$  + 0,1 М  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  (1) + X г/дм<sup>3</sup>  $\text{TiO}_2$ : 2 – 1,0; 3 – 2,0; 4 – 5,0

Слід зазначити, що збільшення вмісту титан(IV) оксиду в композиті веде до зростання перенапруги РВК, імовірно, за рахунок збільшення поверхневої концентрації оксиду вентильного металу. При цьому такі центри мають більш високу спорідненість до кисню, що зміщає співвідношення лабільних і інертних форм оксигенвмісних часточок у бік останніх. Оскільки механізм РВК і природа лімітуючої стадії процесу не змінюються, це викликає закономірне збільшення перенапруги виділення кисню.

Зміна природи часточок дисперсної фази при їх однаковому вмісті в композиті також викликає зміну перенапруги РВК. Так, наприклад, заміна  $\text{TiO}_2$  на  $\text{ZrO}_2$  веде до збільшення перенапруги виділення кисню (рис. 7.11), що

обумовлено, імовірно, різною міцністю зв'язку хемосорбованих оксигенвмісних часточок, що беруть участь у РВК.

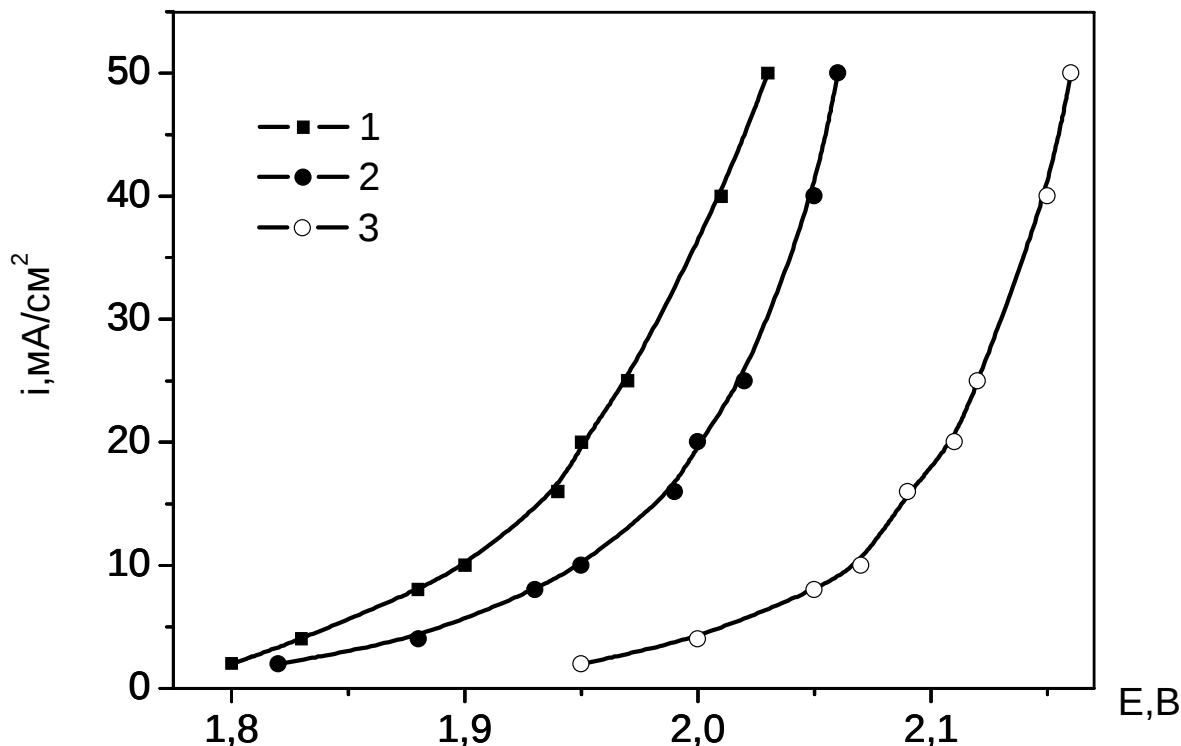


Рис. 7.11. Поляризаційні криві виділення кисню в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на матеріалах, осаджених з електролітів: 1) 0,1 М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  + 0,1 М  $\text{HNO}_3$  ( $\text{PbO}_2$ ); 2) 0,1 М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  + 0,1 М  $\text{HNO}_3$  + 2 г/дм<sup>3</sup>  $\text{TiO}_2$  (95%  $\text{PbO}_2$  + 5%  $\text{TiO}_2$ ); 3 – 0,1 М  $\text{HNO}_3$  + 0,1 М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  + 1,0 г/дм<sup>3</sup>  $\text{ZrO}_2$  (95%  $\text{PbO}_2$  + 5%  $\text{ZrO}_2$ )

Слід також відзначити, що на композиційних матеріалах одержаних різними способами (рН електроліту, наявність ПАР та інш.), при однаковому вмісті дисперсної фази в покритті (наприклад 9%  $\text{TiO}_2$ ), перенапряга виділення кисню може відрізнятися (рис. 7.12).

Спостережуване явище обумовлене відмінностями в морфології поверхні, фазовому складі і кристалографічних орієнтаціях плюмбум(IV) оксиду [58], тобто проявом структурного фактора в електрокаталізі.

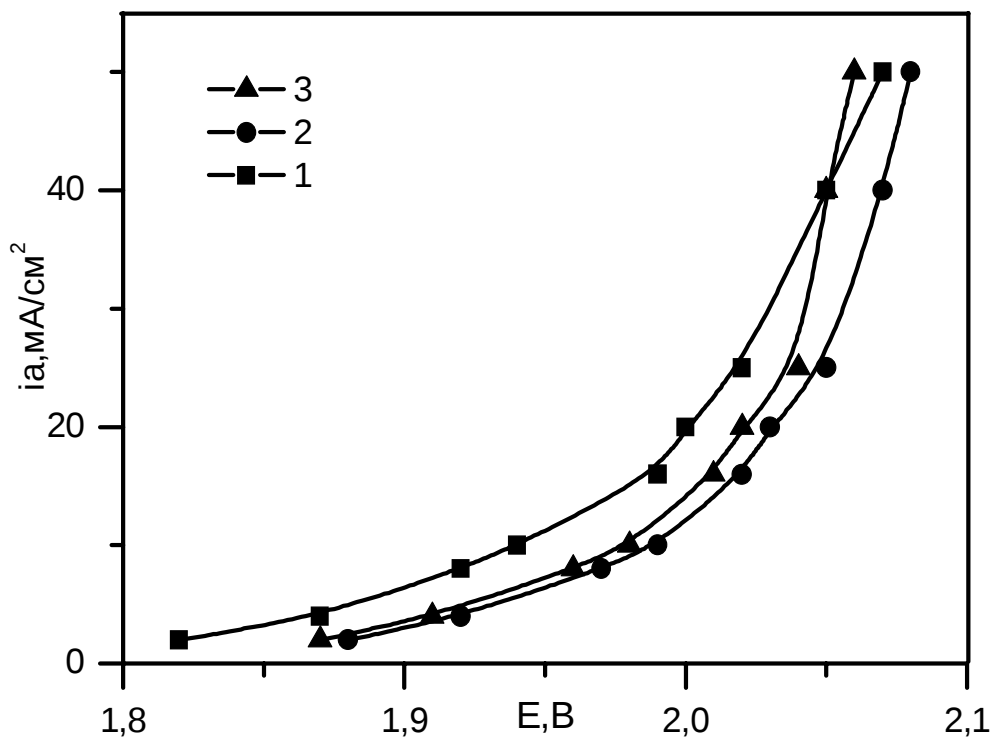


Рис. 7.12. Поляризаційні криві виділення кисню в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на матеріалах, одержаних при  $5 \text{ mA/cm}^2$  з електролітів різного складу, у якості базового використовували (1) -  $0,1 \text{ M Pb(NO}_3)_2 + 0,1 \text{ M HNO}_3$ ; 1 - (1) +  $2 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2$ ,  $i_a = 10 \text{ mA/cm}^2$  (91%  $\text{PbO}_2 + 9\% \text{ TiO}_2$ ); 2 - (1) +  $2 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2$ ,  $i_a = 5 \text{ mA/cm}^2$  (91%  $\text{PbO}_2 + 9\% \text{ TiO}_2$ ); 3 - (1) +  $2 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2 + 7 \cdot 10^{-4} \text{ M ПАР}$ ,  $i_a = 7 \text{ mA/cm}^2$  (91%  $\text{PbO}_2 + 9\% \text{ TiO}_2$ )

На жаль, у даний момент відсутні прямі експериментальні методи, що дозволяють виміряти міцність зв'язку хемосорбованих оксигенвмісних радикалів з поверхнею електрода. У зв'язку із цим, у роботах з електрокаталізу використовують різні кореляційні параметри, що не мають прямого відношення до РВК, наприклад, енергія гомомолекулярного ізотопного обміну кисню в оксиді або ентальпія переходу оксидів від більш низької до більш високого ступеня окиснення[148, 166, 251].

У цьому випадку в якості кореляційного параметра, що дозволяє оцінити міцність зв'язку хемосорбованого кисню, була використана ентальпія переходу

оксидів вентильних металів з однієї форми в іншу. Збільшення ентальпії (табл. 7.2) вказує на збільшення міцності зв'язку  $\text{OH}_{\text{адс.}}$  на поверхні електрода, що і приводить до зростання перенапруги РВК у послідовності:  $\text{PbO}_2 < \text{PbO}_2\text{-TiO}_2 < \text{PbO}_2\text{-ZrO}_2$  (рис. 7.11).

Таблиця 7.2.

Ентальпії переходів від однієї форми оксидів до іншої, розраховані за величинами стандартних ентальпій утворення індивідуальних оксидів.

| Оксиди         | Перехід                                          | - $\Delta H$ , кДж/моль |
|----------------|--------------------------------------------------|-------------------------|
| $\text{PbO}_2$ | $\text{Pb}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{PbO}_2$ | 447,15                  |
| $\text{TiO}_2$ | $\text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiO}_2$ | 574,47                  |
| $\text{ZrO}_2$ | $\text{Zr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ZrO}_2$ | 707,40                  |

Таким чином, при включенні в плюмбум(IV) оксид  $\text{TiO}_2$  або  $\text{ZrO}_2$  спостерігається збільшення перенапруги РВК, обумовлене зростанням міцності зв'язку хемосорбованого кисню з поверхнею електрода.

## 7.2 Окиснення органічних речовин

Електрохімічне руйнування органічних речовин у стічних водах є дуже важливим завданням. Розробці матеріалів електродів, що використовують для очищення стічних вод, присвячена безліч досліджень. Як електрокаталізатори, наприклад, зазвичай використовують синтетичні алмазні електроди, модифіковані бором (BDD) [212] або аноди на основі  $\text{PbO}_2$  [80]. При цьому слід зазначити, що в першому випадку основною проблемою є висока витрата електроенергії через низьку провідність модифікованих синтетичних алмазів, що робить їх практично непридатними для застосування в якості анодів у промислових умовах. Таким чином, більш перспективними виявляються

матеріали на основі плюмбум(IV) оксиду, тим більше, що їх електрокаталітична активність може бути суттєво збільшена за рахунок модифікування.

Необхідно враховувати, що процес окиснення органічних речовин не обов'язково є прямим електрохімічним. Досить висока ймовірність, коли він перебігає за рахунок окиснювачів, що утворюються в первинній електрохімічній реакції, наприклад, утворення гідроксил-радикалів або озону. За суттю такий є вторинним хімічним. Слід також зазначити, що не завжди враховується той факт, що реакція виділення кисню на електроді може перебігати суміщено іншим реакціям з перенесенням кисню, таким як окиснення органічних [208, 210] або неорганічних сполук [407], які не обов'язково реалізуються незалежно одна від одної.

Ефективність таких процесів залежить від співвідношення швидкостей реакцій утворення і зникнення ОН-радикалів. Накопичення достатньої кількості таких радикалів на поверхні електрода і у приелектродній області полегшує їх взаємодію з неорганічними і органічними сполуками, викликаючи часткову або повну окисну деструкцію цих речовин. У зв'язку із цим була проведена серія досліджень, спрямованих на якісне визначення кількості активних форм кисню, що утворюються в процесі електролізу, а саме гідроксил-радикалів на діоксидносвинцевих електродах, модифікованих різними іонними добавками.

Визначення кількості гідроксил-радикалів, що утворюються в процесі електролізу, здійснювали за допомогою флуоресцентного методу з використанням терефталевої кислоти, як описано в другому розділі. Як показали результати досліджень (рис. 7.13), у процесі електролізу найбільшу активність стосовно генерування гідроксил-радикалів має синтетичний алмаз, модифікований бором, а з діоксидносвинцевих електродів –  $\text{PbO}_2$ , модифікований Бісмутом (осадження при  $T = 9^\circ\text{C}$ ).

До іншої групи анодних реакцій, що перебігають при високих анодних потенціалах за участю оксигенвмісних часточок, може бути віднесений синтез сильних окиснювачів, наприклад, озону. Реакція виділення озону перебігає

паралельно реакції виділення кисню, причому остання впливає на вихід за струмом озону.

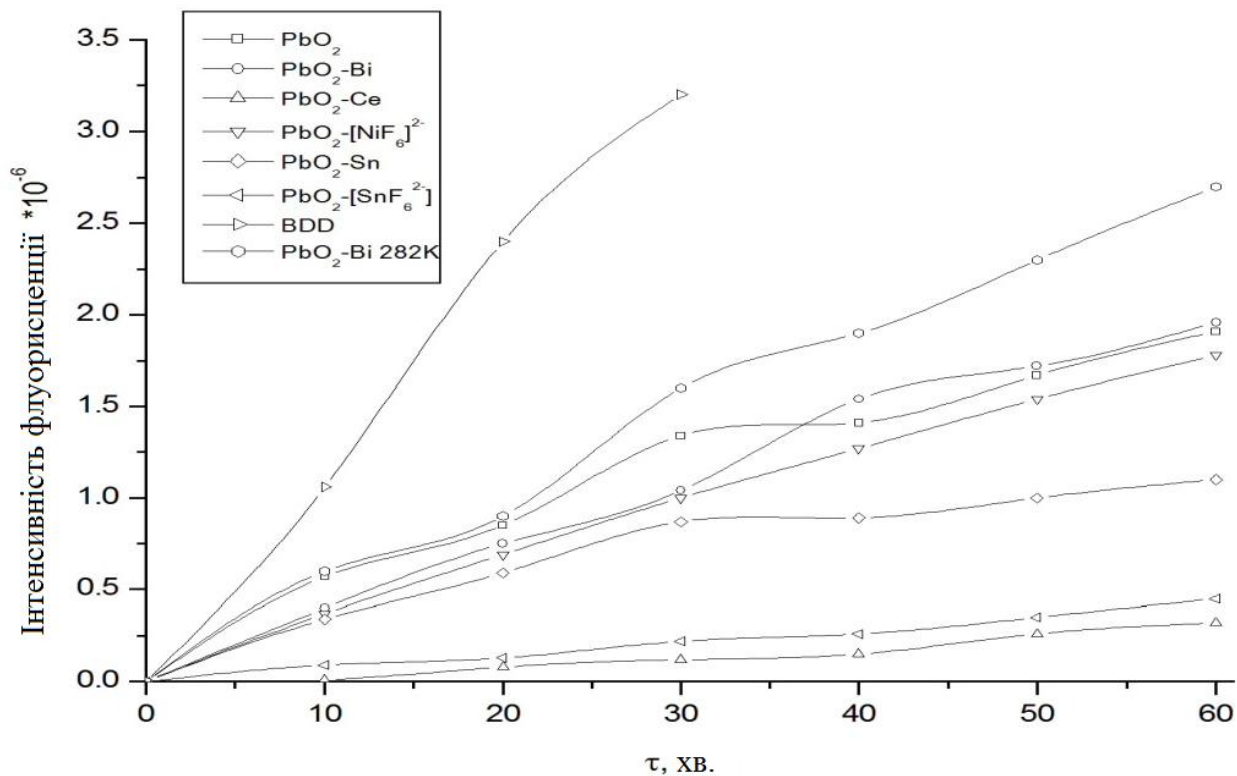


Рис. 7.13. Інтенсивність флуоресценції 2-гідрокситерефталату залежно від часу електролізу на різні анодах.  $j_a=50 \text{ mA/cm}^2$

Оскільки утворення озону перебігає паралельно процесам окиснення органічних сполук [176, 185, 193, 196, 197], то його синтез у процесі електролізу може сприяти руйнуванню токсичних органічних речовин. Як показали результати проведених досліджень, виходи за струмом озону на електродах, осаджених з метансульфонатних електролітів у середньому в три рази нижче, ніж на матеріалах, одержаних з нітратних розчинів [333]. Модифікування іонними добавками трохи збільшує вихід за струмом озону, але останній характеризується величинами в діапазоні декількох відсотків. Аналогічний ефект був отриманий і для композиційних матеріалів на основі

плюмбум(IV) оксиду, що містять у якості, дисперсної фази частки титан(IV) оксиду.

Отриманий ефект обумовлений відмінностями в хімічному і фазовому складі осадів, осаджених з нітратних і метансульфонатних електролітів, а саме в ступені гідроксильовання поверхні. Оскільки в процесі виділення озону беруть участь міцно зв'язані з поверхнею електрода оксигенвмісні частки [333], то зменшення їх кількості буде приводити до зниження виходів за струмом озону, що і спостерігається у випадку покриттів, одержаних з метансульфонатних електролітів.

Для з'ясування способу одержання і складу анодних матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду їх електрокаталітичну активність стосовно окиснення органічних речовин були обрані в якості модельних ароматичних сполук 4-нітроанілін і 4-нітрофенол. Цей вибір був обумовлений тим, що процеси електроокиснення фенольних сполук на різних електродах добре вивчені, тому основна увага може бути зосереджена тільки на з'ясуванні значення анодного матеріалу.

Так, зокрема, електроокисненню ароматичних сполук присвячено значне число публікацій, де в якості анодних матеріалів використовували  $\text{IrO}_2$  і інші оксиди благородних металів,  $\text{PbO}_2$  і  $\text{SnO}_2$ . [64, 79, 102, 112-114, 121, 129, 217, 224-231]. Вибір кислотності розчину для електролізу має велике значення, оскільки впливає на процеси дисоціації кислот і гідроксидів, а також на окремі стадії таких реакцій. Анодне окиснення фенолів, наприклад, може протікати за двома маршрутами, залежно від кислотно-лужних властивостей системи [81, 102, 106, 123]. Слід зазначити, що більшість оксидних матеріалів є хімічно і корозійностійкими тільки в лужних розчинах, тому вибір анодів для кислих і нейтральних розчинів обмежений оксидами благородних металів, а також оксидами плюмбуму, стануму і марганцю. При цьому необхідно відзначити, що електрокаталітична активність оксидів благородних металів до прямого анодного окиснення фенольних сполук низька, тоді як плюмбум(IV) оксид в цих процесах проявляє досить високу активність [123, 332].

### 7.2.1. Окиснення п-нітроаніліну.

Вибір п-нітроаніліну як моделі був обумовлений можливістю проводити кінетичні дослідження з вихідної речовини, тому що його розчин забарвлений. Для нього виконується закон Бугера-Ламберта-Бера, а графік залежності оптичної густини від концентрації являє собою пряму лінію, що проходить через початок координат ( $v=0,1068x+0,0864$ ;  $r=0,998$ ).

Як відзначено в роботі [110], загальний механізм окиснення органічних сполук ароматичної природи буде містити в собі окиснення сполуки до проміжних продуктів хіноїдної структури, реакції розкриття ароматичного кільця і утворення аліфатичних продуктів (в основному кислот), а у граничному ідеальному випадку – повну мінералізацію до  $O_2$  і  $H_2O$ . Згідно з літературними даними [232], при анодному окисненні п-нітроаніліну утворюється досить велике число проміжних продуктів. До основних проміжних продуктів можна віднести бензохінон і малеїнову кислоту.

Як впливає з даних високоефективної рідинної хроматографії (рис. 7.14) 1, 4-бензохінон є основним ароматичним проміжним продуктом.

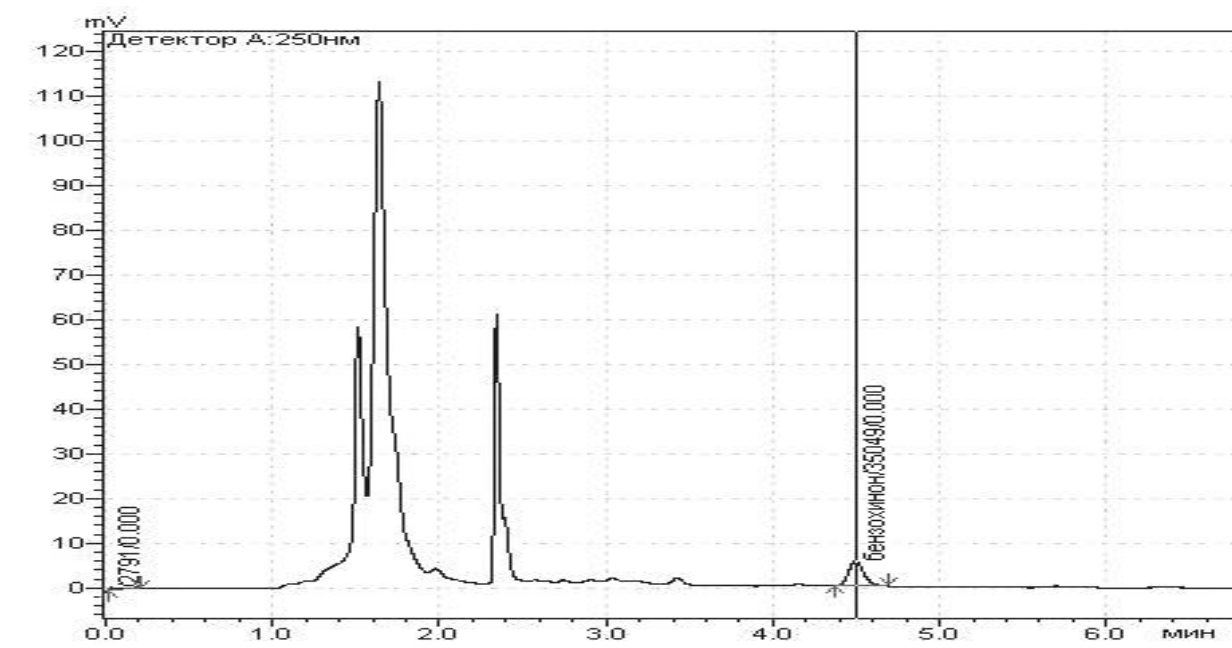


Рис. 7.14. Хроматограма розчину п-нітроаніліну (2 мМ) після 14 годин електролізу при  $50 \text{ мА/см}^2$

При тривалому електролізі в розчині вдається виявити тільки аліфатичні кислоти. Час зникнення проміжних ароматичних продуктів і зміна концентрації вихідної речовини визначали з електронних спектрів поглинання розчинів при різному часі електролізу. На рис. 7.15 представлені спектри поглинання у видимій і УФ-області, одержані при різному часі електролізу у фосфатному буфері на діоксидносвинцевому аноді.

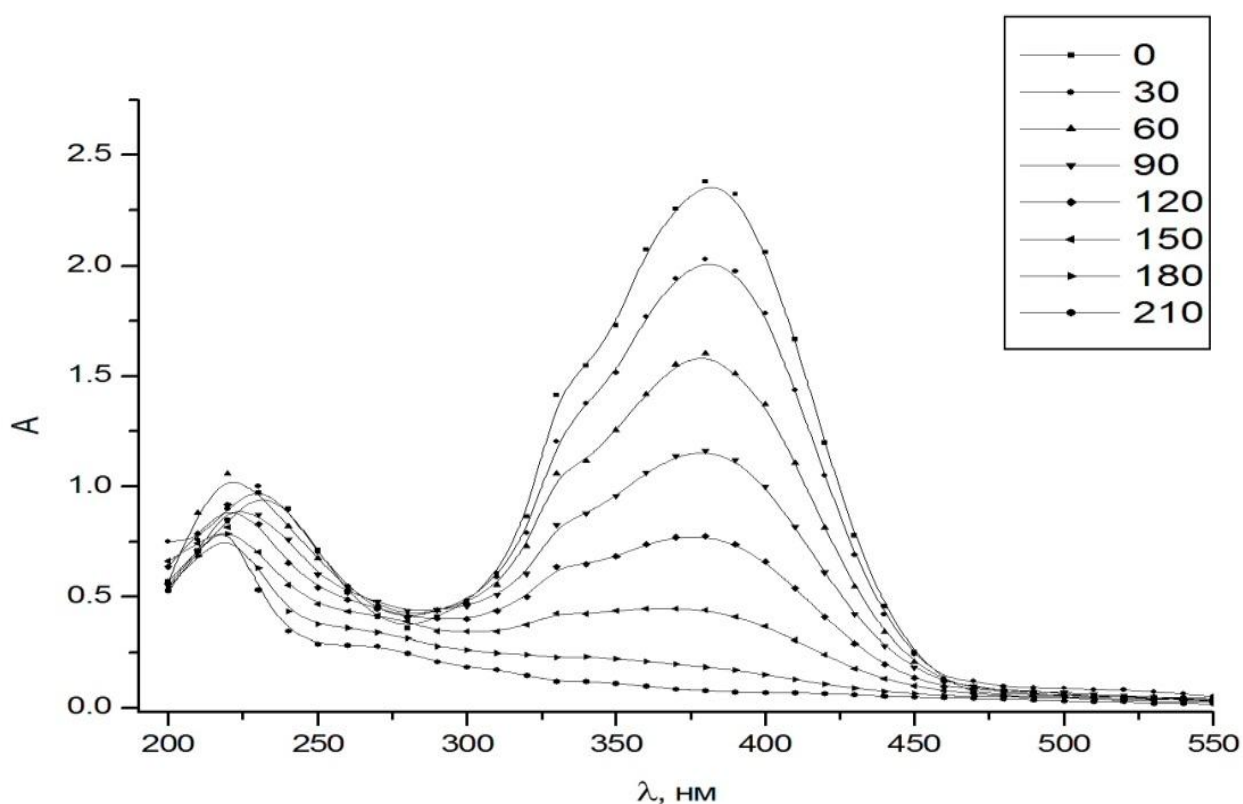


Рис. 7.15. Електронний спектр поглинання розчину п-нітроаніліну (фосфатний буфер, рН = 6,55) з початковим вмістом п-нітроаніліну  $C=2 \cdot 10^{-4}$  М при різному часі електролізу (хв) на діоксидносвинцевому електроді.  $j_a=50$  мА/см<sup>2</sup>,  $V_a=130$  см<sup>3</sup>

Вихідний розчин характеризується піками в області 230 і 380 нм, що відповідає наявності хромофорної групи в речовині. Під час електролізу інтенсивність піка при  $\lambda=380$  нм зменшується і через кілька годин розчин перестає поглинати у видимій області. Однак в ультрафіолетовій області усе ще

спостерігається поглинання, що свідчить про наявність ароматичної структури в проміжному продукті, що утворюється.

На рис. 7.16 представлені кінетичні криві для реакції окиснення п-нітроаніліну на діоксидносвинцевому аноді. Характер залежності логарифму концентрації досліджуваної речовини від часу вказує на псевдоперший порядок реакції за п-нітроаніліном.

Одержані дані можуть бути задовільно описані в рамках механізму [410], де основним проміжним продуктом є бензохінон. Оскільки електрохімічне руйнування п-нітроаніліну перебігає через стадію утворення бензохінону, надалі було досліджено електрохімічне руйнування даної речовини.

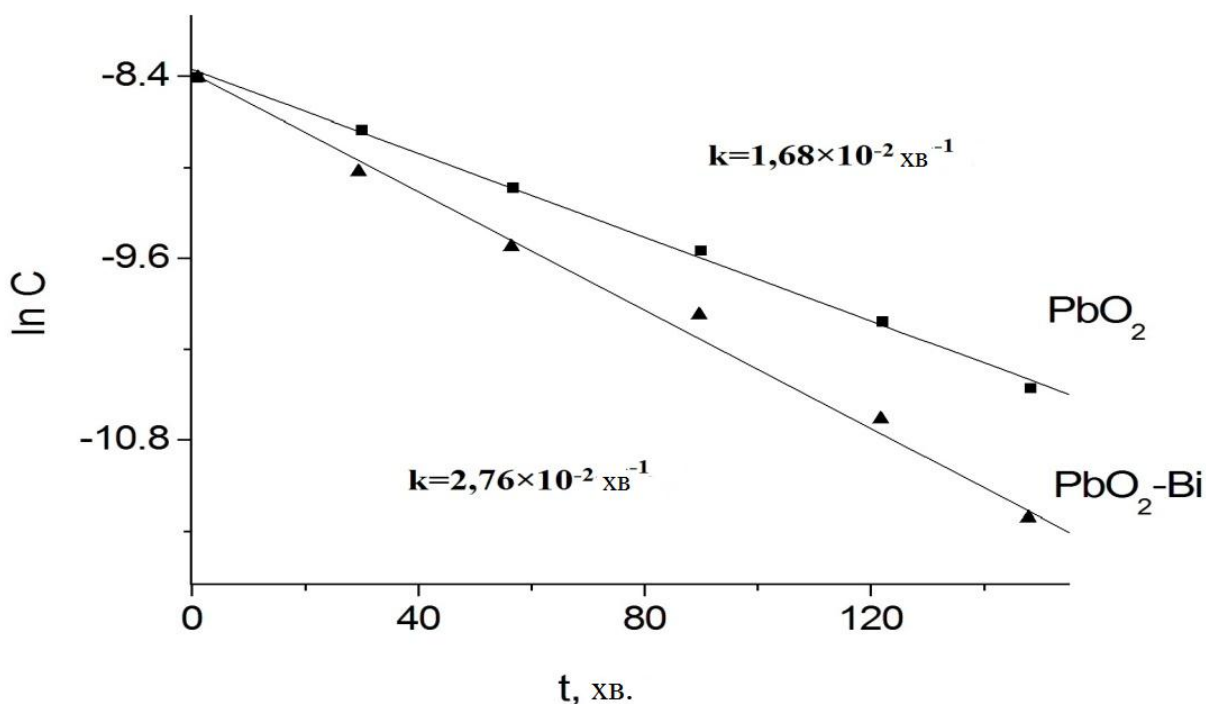


Рис. 7.16. Залежність логарифму концентрації п-нітроаніліну від часу електролізу ( $\lambda=380$  нм) на  $\text{PbO}_2$  і  $\text{PbO}_2\text{-Bi}$ -анодах

На рис. 7.17 представлені спектри поглинання розчину п-бензохінону, одержані при різному часі електролізу у фосфатному буфері на діоксидносвинцевому аноді.

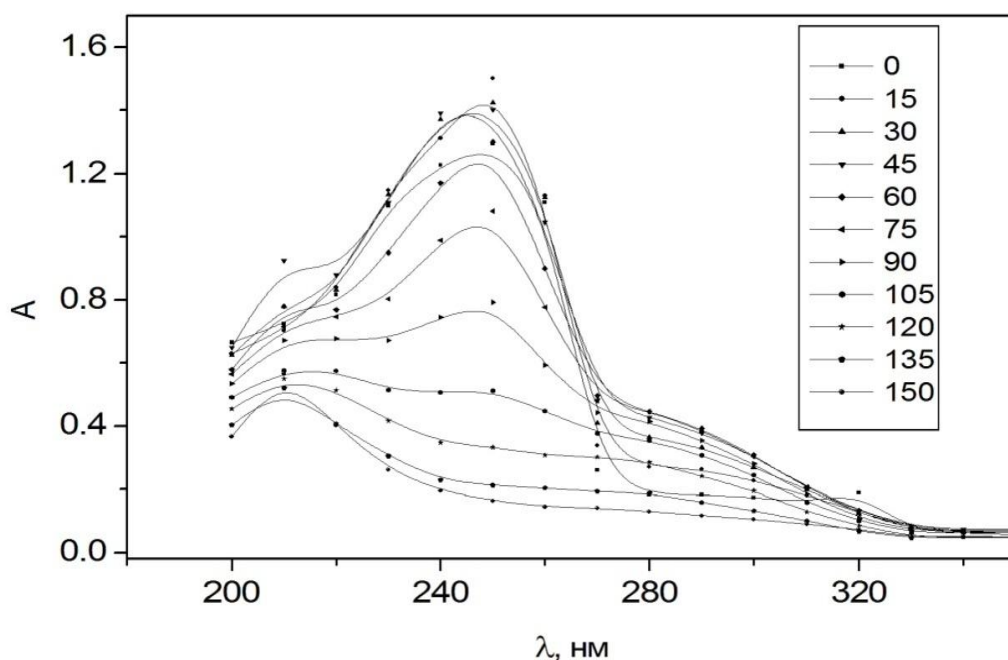


Рис. 7.17. Електронний спектр поглинання розчину п-бензохінону (фосфатний буфер, рН = 6,55) з початковим вмістом п-бензохінону  $C=10^{-4}$  М при різному часі електролізу (хв) на діоксидносвинцевому електроді

Вихідний спектр характеризується піком в УФ-області при  $\lambda=240\text{--}250$  нм. У процесі електролізу інтенсивність поглинання зменшується, з'являється майданчик в області 270–310 нм, що вказує на утворення проміжних продуктів ароматичної природи. Поділкувальний графік, побудований за розчинами п-бензохінону різної концентрації описується рівнянням прямої лінії ( $y=0,3815x+0,1429$ ;  $r=0,9988$ ). Як випливає з кінетичних кривих, електроокиснення п-бензохінону також є реакцією псевдопершого порядку. Константа швидкості анодного окиснення п-бензохінону ( $k_v=4,2 \times 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$ ) вище, ніж для п-нітроаніліна ( $k_v=1,68 \times 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$ ). Одержані дані перебувають у задовільній згоді з літературними даними і не суперечать механізму, представленому в [411].

Слід зазначити, що електрокаталітична активність діоксидносвинцевих анодів стосовно окиснення п-нітроаніліну залежить від концентрації метансульфонат-іонів в електроліті, з якого одержують  $\text{PbO}_2$ . Залежність має

екстремальний характер з максимумом при концентраціях  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$  0,1-0,3 моль/дм<sup>3</sup>. Як впливає з результатів, одержаних у розділі 4, хімічний склад плюмбум(IV) оксиду при цьому практично не змінюється. Однак, у цьому випадку, як і в умовах виділення кисню (рис. 7.1 і 7.2), важливе значення мають структурні фактори. Максимальна електрокаталітична активність досягається при збільшенні частки  $\alpha$ -фази, з одного боку, і збільшенні кристалічної зони оксиду, з іншої, що веде до збільшення кількості трітків'язаних з поверхнею оксигеновмісних часточок, які беруть участь в електрохімічному окисненні ароматичних речовин [412].

Разом з тим, порівняння даних за перенапругою РВК (рис. 7.1 і 7.2) і електроокисненню п-нітроаніліну (рис. 7.16) вказує на відсутність прямого взаємозв'язку між двома процесами.

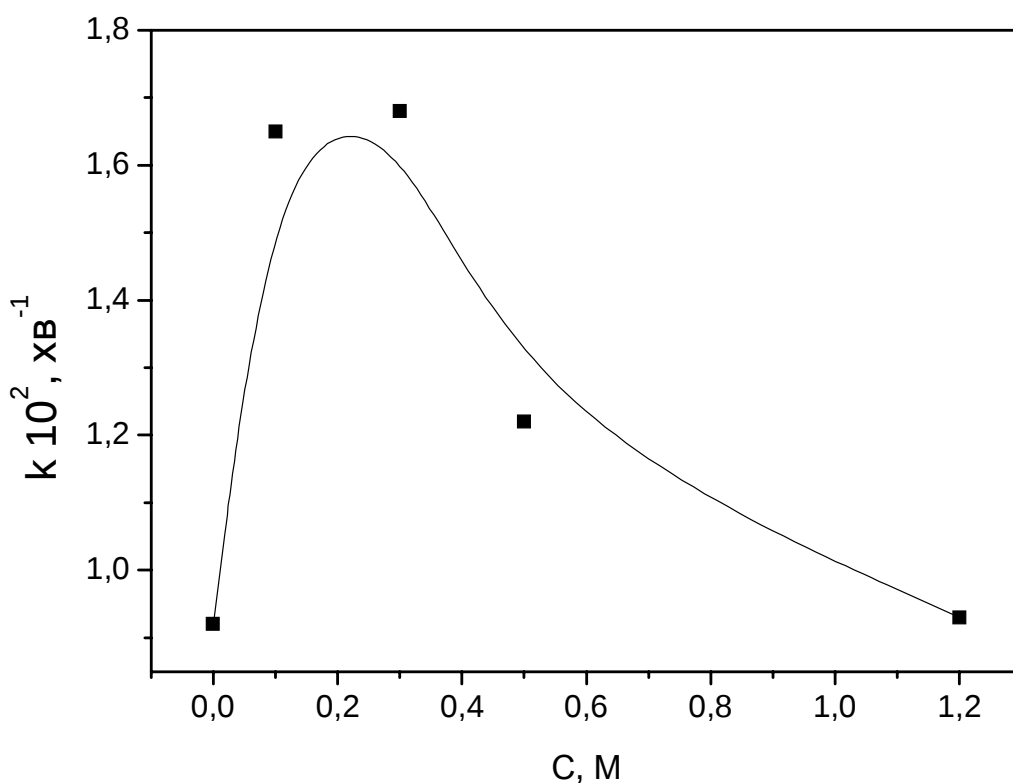


Рис. 7.16. Залежність константи швидкості окиснення п-нітроаніліну на діоксидносвинцевих анодах, одержаних з електроліту 0,1 М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  + 1,0 М  $\text{HNO}_3$  + X М  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$  при анодній густини струму 5 мА/см<sup>2</sup>

У зв'язку із цим, твердження про те, що збільшення перенапруги виділення кисню обов'язково приведе до більш ефективного використання анодів стосовно інших процесів з перенесенням кисню, наприклад, виділення озону, електроокиснення органічних і неорганічних речовин не завжди відповідає дійсності.

Слід зазначити, що процеси електроокиснення п-нітроаніліну на немодифікованому і модифікованих діоксидносвинцевих електродах перебігають якісно однаково і відрізняються лише швидкістю. Це припускає незмінність механізму окиснення п-нітроаніліну на різних матеріалах, що дає можливість проводити коректне зіставлення їх електрокаталітичної активності.

Згідно з розрахунками (табл. 7.3), заснованими на кінетичних дослідженнях, константа швидкості реакції деструкції п-нітроаніліну залежить від складу електродного матеріалу і змінюється в залежності від природи і вмісту іонних добавок у плюмбум(IV) оксиді.

Таблиця 7.3

Кінетичні параметри електрохімічного окиснення п-нітроаніліну ( $2 \times 10^{-4}$  М) на модифікованих PbO<sub>2</sub>-анодах

| Анодний матеріал                                | Константа швидкості гетерогенної реакції, $k \cdot 10^2, \text{хв}^{-1}$ |
|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| PbO <sub>2</sub>                                | 1,68                                                                     |
| PbO <sub>2</sub> –1,81 мас.% Bi                 | 2,76                                                                     |
| PbO <sub>2</sub> –0,019 мас.% Ce                | 1,36                                                                     |
| PbO <sub>2</sub> –1,81 мас.% Sn                 | 1,38                                                                     |
| PbO <sub>2</sub> –0,042 мас.% Ni; 0,043 мас.% F | 1,66                                                                     |
| PbO <sub>2</sub> –1,56 мас.% Sn; 0,04 мас.% F   | 1,38                                                                     |

Максимальний інтерес для електрохімічного руйнування органічних речовин представляють модифіковані Бісмутом діоксидносвинцеві електроди,

для яких константа швидкості руйнування п-нітроаніліну збільшується в 1,6 рази в порівнянні із кращими показниками, одержаними в метансульфонатних електролітах (рис. 7.16, табл. 7.3). В інших випадках константи швидкостей є порівнянними.

Цікаві результати одержані для композиційних електродів на основі плюмбум(IV) оксиду, одержаних із суспензійних метансульфонатних електролітів, що містять у якості дисперсної фази нанорозмірні частки титан(IV) оксиду. Як впливає з табл. 7.4, швидкість руйнування п-нітроаніліну зростає зі збільшенням вмісту  $\text{TiO}_2$  у композиті, зростаючи в граничному випадку до 1,8 разів в порівнянні із кращими показниками, одержаними в метансульфонатних електролітах, що не містять добавки.

Таблиця 7.4.

Константа швидкості реакції електрохімічного розкладання п-нітроаніліну  
на різних  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$  анодах

(умови отримання: 30 хв, 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $t=25^\circ\text{C}$ ,  $S_{\text{ел-ду}}=3 \text{ cm}^2$ )

| Склад електроліту осадження                                                                                   | Константа швидкості $k \cdot 10^2, \text{хв}^{-1}$ |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| 0,1 М $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ + 0,1 М $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ + 0,5 г/л $\text{TiO}_2$ | 2,32                                               |
| 0,1 М $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ + 0,1 М $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ + 1 г/л $\text{TiO}_2$   | 2,33                                               |
| 0,1 М $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ + 0,1 М $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ + 2 г/л $\text{TiO}_2$   | 2,76                                               |
| 0,1 М $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ + 0,1 М $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ + 5 г/л $\text{TiO}_2$   | 3,02                                               |

Перемішування суспензійного електроліту в процесі одержання композиційного матеріалу (0,1 М  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$  + 0,1 М  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  + 5 г/л  $\text{TiO}_2$  30 хв, 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $t=25^\circ\text{C}$ ) приводить до додаткового зростання вмісту  $\text{TiO}_2$ , дозволяє досягти більшого значення константи швидкості руйнування п-нітроаніліну, яка становить  $3,56 \text{ хв}^{-1}$ , а зниження густини струму осадження до  $5 \text{ mA}/\text{cm}^2 - 4,45 \text{ хв}^{-1}$ . В останньому випадку отримана константа швидкості в 2,4

рази перевищує краще значення, досягнуте в метансульфонатних електролітах, що не містять добавок.

Збільшення швидкості окиснення п-нітроаніліну на композиційних анодах  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$  обумовлено, збільшенням кількості оксигенвмісних часточок з високою тривкістю зв'язку, у тому числі і за рахунок їх генерації за фотохімічним механізмом.

### 7.2.2 Окиснення п-нітрофенолу

Як відомо, п-нітрофенол дисоціює у розчині. У кислому середовищі, де концентрація іонів водню висока, сполука існує в іонній формі. Згідно із хромофорною теорією, при зміні рН відбувається зміна молекулярної структури п-нітрофенолу за рахунок бензоїдно-хіноїдної таутомерії. П-нітрофеноли сильно асоційовані через утворення водневих зв'язків між гідроксильними і нітро-групами. Для вивчення реакційної здатності п-нітрофенолів до електрохімічного окиснення, експерименти були проведені в лужному, кислому середовищах і у фосфатному буфері (рис. 7.17-7.19).

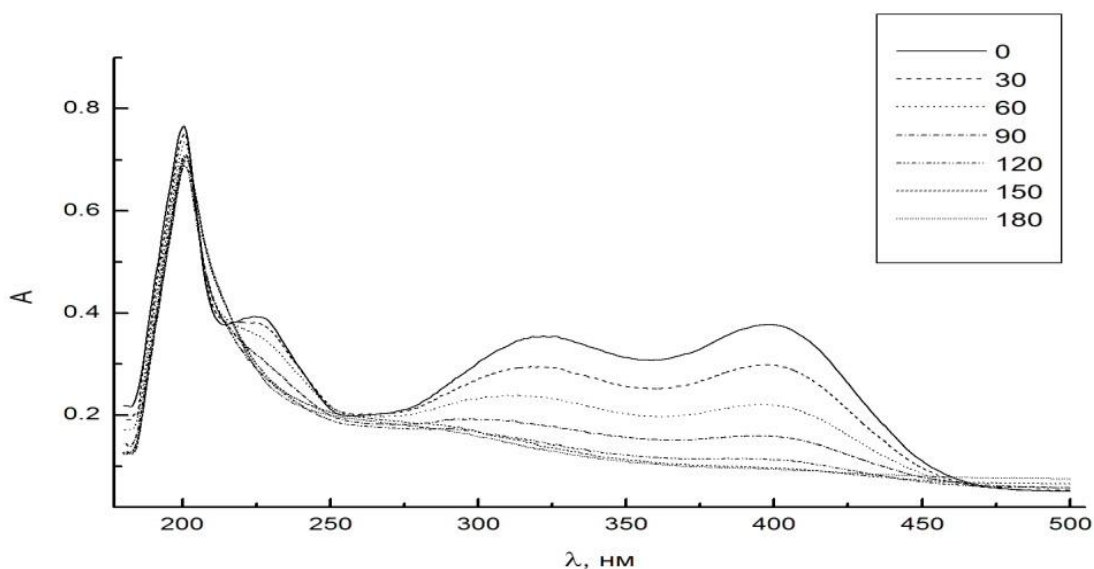


Рис. 7.17. Електронний спектр поглинання розчину п-нітрофенолу ( $C=2 \cdot 10^{-4}$  М, фосфатний буфер,  $\text{pH}=6,55$ ) при різному часі електролізу (хв) на діоксидносвинцевому електроді, що вміщує 1,81 мас.% Ві

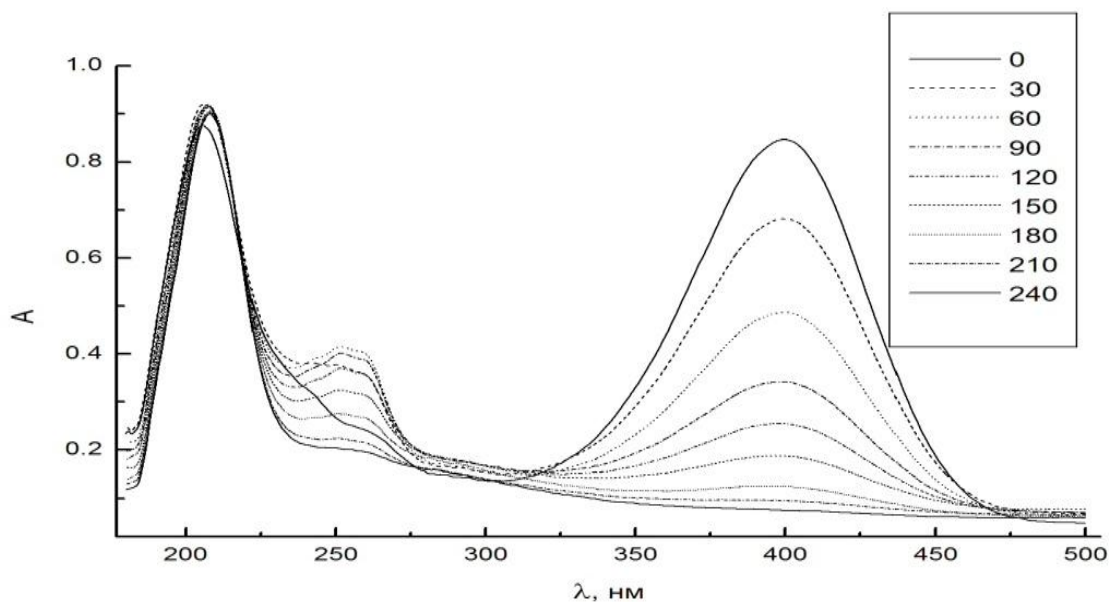


Рис. 7.18. Електронний спектр поглинання розчину п-нітрофенолу ( $C=2 \cdot 10^{-4}$  М, карбонатний буфер, pH=10) при різному часі електролізу (хв) на діоксидносвинцевому електроді, що вміщує 1,81 мас.% Ві

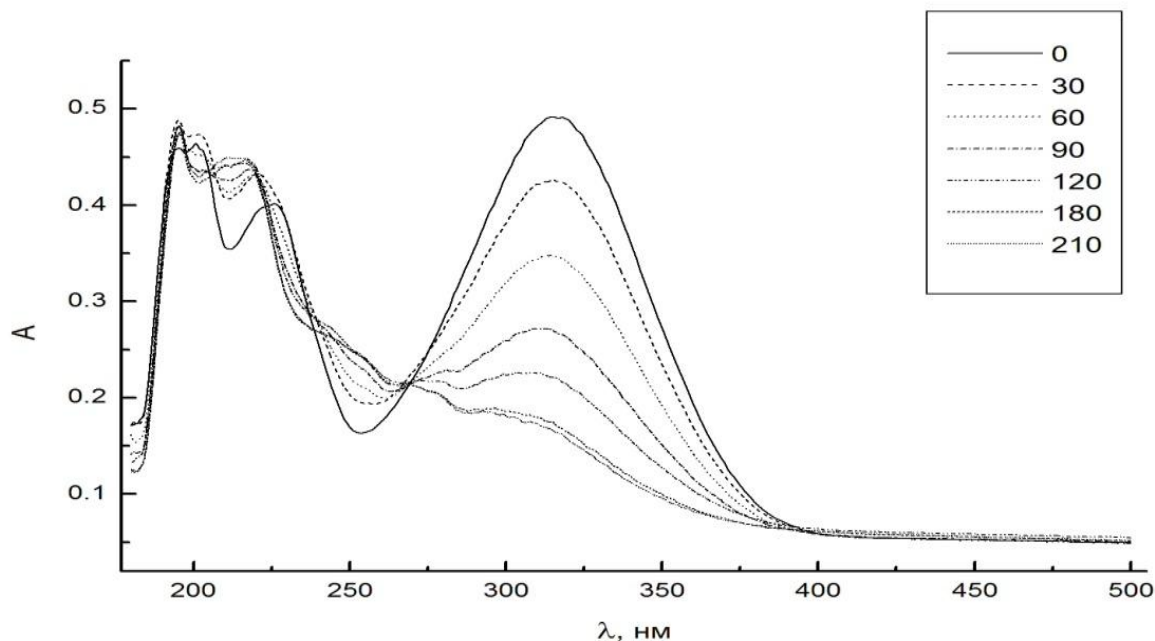


Рис. 7.19. Електронний спектр поглинання розчину п-нітрофенолу ( $C=2 \cdot 10^{-4}$  М, 1 М  $H_2SO_4$ , pH=1) при різному часі електролізу (хв) на діоксидносвинцевому електроді, що вміщує 1,81 мас.% Ві

У карбонатних розчинах швидкість руйнування вихідної речовини помітно збільшувалася. Слід зазначити, що досить швидка конверсія в цьому випадку супроводжується появою інтенсивного коричневого фарбування розчину у зв'язку з появою стійких проміжних продуктів, однак при подальшому збільшенні часу електролізу спостерігалось швидке щезнення забарвлення розчину.

Цікаво відзначити той факт, що при конверсії 50% вихідного п-нітрофенолу концентрація бензохінону, що утворюється в результаті реакції, є максимальною і становить половину вихідної концентрації органічної речовини (рис. 7.20, а), чого не спостерігається при електролізі в кислому середовищі (рис. 7.20, б).

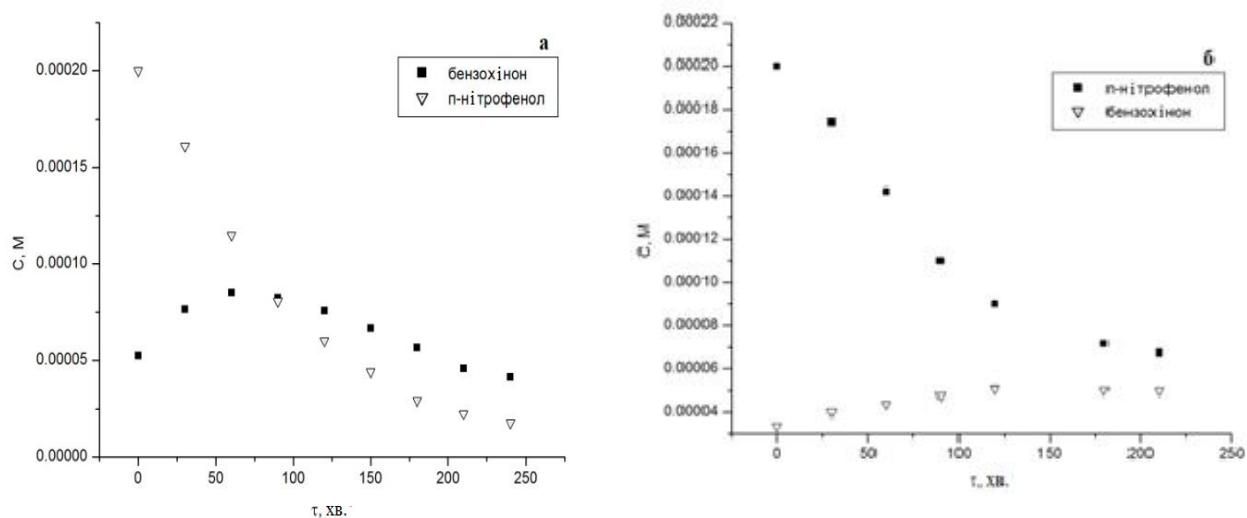


Рис. 7.20. Зміна концентрації розчинів п-нітрофенолу протягом електролізу в карбонатному буфері (а) і кислому середовищі (б)

Окиснення 2 мМ п-нітрофенолу перебігає практично повністю за 18 годин електролізу при 50 мА/см<sup>2</sup>. При цьому в якості продуктів електролізу за допомогою високоефективної рідинної хроматографії були виявлені малеїнова кислота і стехіометрична кількість NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Основним ароматичним проміжним продуктом у цьому випадку також був 1,4-бензохінон, однак його концентрація була на один порядок вище, ніж при окисненні п-нітроаніліну (рис. 7.21).

Останнє вказує на більш ефективне руйнування ароматичного кільця у випадку п-нітроаніліну.

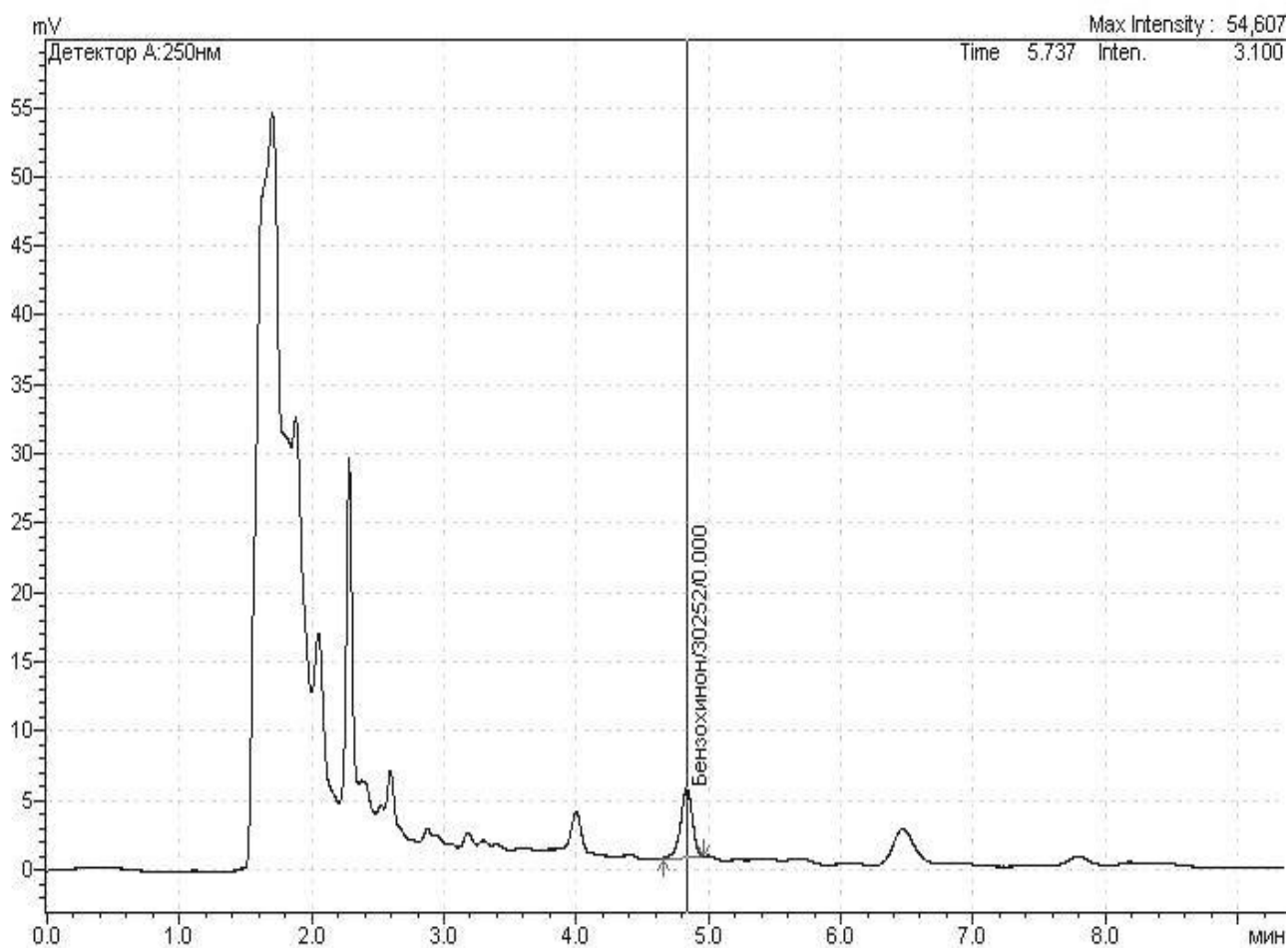


Рис. 7.21. Хроматограма розчину п-нітрофенолу (2 мМ) після 14 годин електролізу при 50 мА/см<sup>2</sup>

Дані, наведені в таблиці 7.5 показують, що константи швидкості окиснення п-нітрофенолу на модифікованих діоксидносвинцевих електродах трохи нижче, ніж аналогічні для п-нітроаніліну, але послідовність модифікуючих іонів у ряді електрокаталітичної активності стосовно окиснення органічних речовин збереглася.

Таблиця 7.5

Кінетичні параметри електрохімічного окиснення п-нітрофенолу ( $2 \times 10^{-4}$  М) на модифікованих PbO<sub>2</sub>-анодах

| Анодний матеріал                                | Константа швидкості гетерогенної реакції, $k \cdot 10^2, \text{хв}^{-1}$ |
|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| PbO <sub>2</sub>                                | 0,84                                                                     |
| PbO <sub>2</sub> –1,81 мас.% Bi                 | 0,88                                                                     |
| PbO <sub>2</sub> –0,019 мас.% Ce                | 0,52                                                                     |
| PbO <sub>2</sub> –1,87 мас.% Sn                 | 0,54                                                                     |
| PbO <sub>2</sub> –0,042 мас.% Ni; 0,043 мас.% F | 0,82                                                                     |
| PbO <sub>2</sub> –1,56 мас.% Sn; 0,04 мас.% F   | 0,52                                                                     |

### 7.2.3. Електроокиснення метилтрет-бутилового етеру.

Метилтрет-бутиловий етер (МТБЕ) є однією з найпоширеніших добавок до моторних палив. Незважаючи на значні зниження шкідливих газоподібних викидів в атмосферу за рахунок більш повного спалювання палива, через корозію паливних ємностей не вдається уникнути нагромадження МТБЕ в ґрунтових водах і водоймищах [413-416]. Електрохімічна конверсія і руйнування токсичних органічних речовин має низку переваг у порівнянні із класичними реагентними методами, найважливіші з яких – висока ефективність, можливість контролю над перебіганням реакції завдяки регулюванню параметрів електролізу, безреагентність і, отже, невисока вартість очищення. Процеси анодної конверсії органічних сполук включають перенесення атомів кисню від молекул розчинника до продуктів окиснення, так звані реакції з перенесенням кисню [417]. У цьому випадку в процес деструкції істотний внесок вносять вторинні хімічні реакції, у яких окиснення органічних молекул здійснюється гідроксил-радикалами, що утворюються на

анодах у результаті окиснення води. У зв'язку із цим ефективність електрохімічних методів значною мірою визначається правильним вибором електродів-каталізаторів.

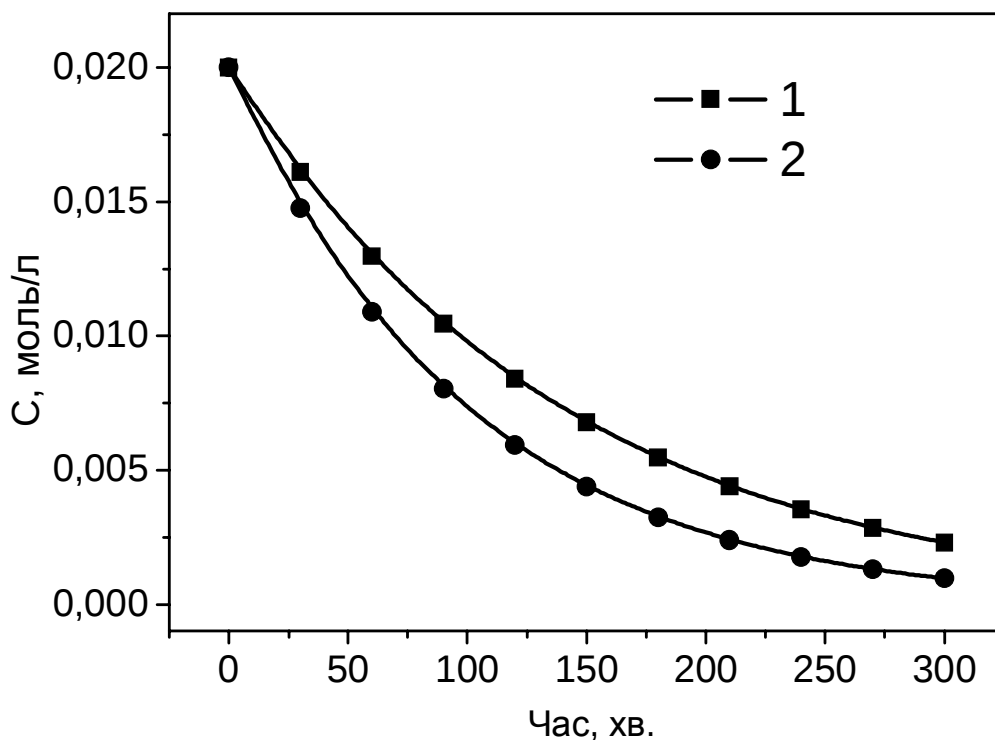


Рис. 7.22. Розкладання МТБЕ при різному часі електролізу ( $i_a=50$   $\text{mA/cm}^2$ ) на композиційному аноді  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$  (6 мас.% ): (1) при УФ-випромінюванні; (2) без УФ-випромінювання. Склад розчину: 0,5 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + фосфатний буфер +  $2 \times 10^{-2}$  ММТБЕ ( $\text{pH}=6,55$ )

Слід зазначити, що дані про електрохімічне окиснення МТБЕ в літературі мало описані [414-418]. При проведенні електролізу з використанням  $\text{PbO}_2$  анодів у розчині були виявлені наступні основні продукти електроокиснення МТБЕ (метод газової хроматографії): трет-бутиловий спирт, ацетон і оцтова кислота,  $\text{CO}_2$  [419]. Концентрація трет-бутилового спирту досягає максимуму вже через 1 годину, у той час як вміст ацетону і оцтової кислоти ( $5,5 \cdot 10^{-3}$  М) стають максимальними через 3 години електролізу. Через 6

годин електролізу в розчині виявлена тільки оцтова кислота в концентрації  $2,0 \cdot 10^{-3}$  М.

Зміна концентрації МТБЕ під час електролізу при анодній густині струму рівній  $50 \text{ мА/см}^2$  показано на рис. 7.22. Згідно з розрахунками, виконаними на підставі кінетичних кривих, електрохімічне окиснення МТБЕ є реакцією псевдопершого порядку, основні кінетичні параметри якої представлено в таблиці 7.6.

Таблиця 7.6.

Кінетичні параметри (константа швидкості реакції  $k$  і час напівперетворення  $t_{1/2}$ ) електрохімічного руйнування МТБЕ на різних  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$  анодах

| Матеріал електродів                                          | $k, \text{хв}^{-1}$  | $t_{1/2}, \text{хв.}$ |
|--------------------------------------------------------------|----------------------|-----------------------|
| $\text{PbO}_2$                                               | $5.5 \times 10^{-3}$ | 125                   |
| $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ (6 мас.%)                        | $7.0 \times 10^{-3}$ | 99                    |
| $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ (16 мас.%)                       | $1.0 \times 10^{-2}$ | 69                    |
| $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ (6 мас.%) при УФ-випромінюванні  | $1.2 \times 10^{-2}$ | 58                    |
| $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ (16 мас.%) при УФ-випромінюванні | $1.2 \times 10^{-2}$ | 58                    |

Збільшення вмісту  $\text{TiO}_2$  у композиті веде до зростання швидкості руйнування МТБЕ майже у два рази зі зменшенням часу напівперетворення реакції з 125 до 69 хв. (табл. 7.6). Вища електрокаталітична активність композиційних  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$  анодів, імовірно, обумовлена більшою кількістю міцнозв'язаних (інертних) форм хемосорбованого кисню на поверхні електрода. Іншим цікавим ефектом є збільшення швидкості електроокиснення МТБЕ при впливі УФ випромінювання (табл. 7.6). У випадку композиту, що містить 6 мас.%  $\text{TiO}_2$  константи швидкості реакції збільшується майже у два рази зі збільшенням часу напівперетворення з 99 до 58 хв. Спостережуваний ефект обумовлений додатковим утворенням гідроксил-радикалів при реалізації

фотокаталітичного процесу [420]. Таким чином, за своєю електро- і фотоелектрокаталітичною активністю композиційні матеріали  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$  суттєво перевершують традиційні діоксидносвинцеві аноди і можуть бути рекомендовані в якості ефективних електродів для процесів електрохімічного руйнування МТБЕ.

*Таким чином, на підставі наведених у розділі експериментальних даних можна зробити наступні висновки:*

*Виділення кисню на матеріалах на основі плюмбум(IV) оксиду може бути задовільно описане в рамках механізму, запропонованого Павловим зі співробітниками. При цьому лімітуючою стадією є перенесення другого електрона (електрохімічна десорбція). Склад електроліту осадження значно впливає на перенапругу РВК на матеріалах на основі плюмбум(IV) оксиду. Так, наприклад, спостерігається екстремальна залежність перенапруги РВК від вмісту метансульфонат-іонів в електроліті, що обумовлено зміною фазового складу і ступеня кристалічності плюмбум(IV) оксиду, що приводять, у свою чергу, до зміни співвідношення інертних і лабільних форм оксигенвмісних часточок. Введення в матеріали на основі плюмбум(IV) оксиду іонних добавок по місцях катіонних вакансій або часточок оксидів вентильних металів, як правило, приводить до збільшення перенапруги РВК за рахунок зростання кількості міцнозв'язаних оксигенвмісних часточок на поверхні електрода. Виключення становлять  $\text{PbO}_2\text{-Ce}$ , оскільки при впровадженні окисненої форми іонів  $\text{Ce}^{4+}$  у кристалічній зоні утворюється  $\text{CeO}_2$ , що полегшує перебігання реакції виділення кисню.*

*Як впливає з одержаних даних, швидкість окиснення органічних речовин на досліджуваних анодних матеріалах пропорційна кількості активних форм кисню в приелектродній зоні (ОН-радикалів), що утворюються в процесі електролізу у вигляді інтермедіатів окиснення води, і що беруть участь у наступних гомогенних хімічних реакціях з органічними субстратами в розчині електроліту. У зв'язку із цим доцільним є використання кількості анодно-генерованих гідроксил-радикалів як оцінного параметра при*

*прогнозуванні електрокаталітичних властивостей матеріалів стосовно окиснення органічних сполук.*

*Композиційні матеріали на основі плюмбум(IV) оксиду, що містять у своєму складі наночасточки титан(IV) оксиду мають максимальну активність стосовно окисної деструкції органічних речовин різного типу завдяки збільшенню кількості міцнозв'язаних з поверхнею електрода оксигенвмісних часточок і паралельному протіканню фотокаталітичних процесів на  $\text{TiO}_2$ -центрах, що забезпечує додаткову кількість оксигенвмісних окиснювачів радикальної і перекисної природи.*

Основні наукові результати справжнього розділу опубліковані в роботах автора [411, 413, 419, 421-423].

## РОЗДІЛ 8

### СКЛАДОВІ МАЛОЗНОШУВАНІ АНОДИ З АКТИВНИМ ШАРОМ НА ОСНОВІ ПЛЮМБУМ(IV) ОКСИДУ

Складові малозношувані аноди являють собою підложку з інертного матеріалу, що має задовільну електропровідність і стійкість при анодній поляризації (колектор струму), на поверхню якої нанесено оксидне покриття, що є електрокаталізатором цільового процесу. Типовим прикладом даного типу електродів є оксидно-рутенієвий титановий анод (ОРТА), де в якості підложки використовують металевий титан, а каталітично активного покриття – суміш рутеній(IV) оксиду і титан(IV) оксиду [254-259]. У даний момент ОРТА є одним з найбільше широко використовуваних МЗА, промислове застосування якого у виробництві хлору і його продуктів нараховує більш 50 років. На основі цього анода була створена велика кількість клонів, які відрізняються природою і складом каталітично активного покриття і призначені для використання в різноманітних процесах, що перебігають при високих анодних потенціалах. Накопичений досвід у розробці і використанні МЗА розвіяв, принаймні, два раніше існуючі міфи, які стримували розвиток як електрокаталізу, так і прикладної електрохімії: 1 – можливе створення універсального анодного матеріалу, який дозволить реалізувати на практиці всі необхідні технології тільки лише за рахунок зміни режимів електролізу і складу електроліту; 2 – за всяку ціну необхідно зменшувати вміст благородних металів в активному покритті або перехідному шарі, а в ідеалі взагалі відмовитися від їх використання. Практика показала, що при досягненні порівнянної вартості підложки і активного покриття подальші зусилля зі зменшення вмісту благородних металів в активному або перехідному шарі є безглуздою втратою часу і ресурсів. Таким чином, не існує ні універсального анодного матеріалу, ні універсальної стратегії створення МЗА. Можливість застосування тих або інших оксидних систем при високих анодних потенціалах буде визначатися їх

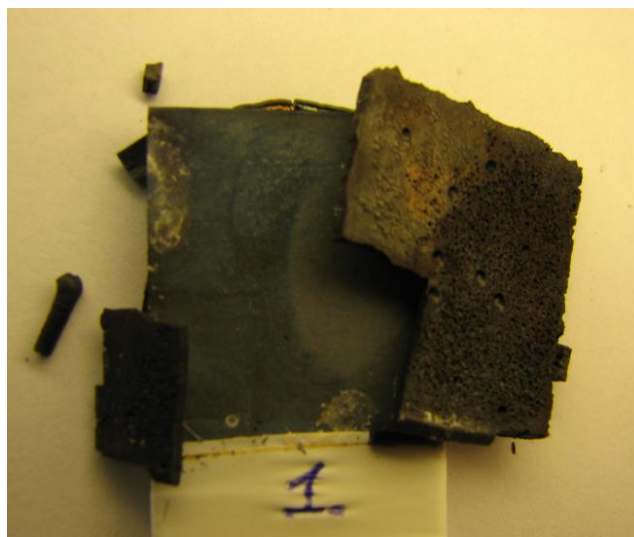
відповідністю основним вимогам, пропонованим до електродів у промисловості [166, 249-253]:

1. Розвинена поверхня.
2. Висока електропровідність.
3. Висока електрокаталітична активність.
4. Тривалий ресурс роботи електрода, обумовлений його високою механічною і хімічною стабільністю в реальних умовах експлуатації.
5. Висока селективність стосовно цільового процесу.
6. Доступність і низька вартість.

Незважаючи на досить високу електрокаталітичну активність матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду стосовно реакцій з перенесенням кисню, що перебігають при високих анодних потенціалах, їх практичне застосування усе ще не вийшло за рамки лабораторного масштабу, що обумовлене складностями при створенні МЗА даного типу. Основна проблема полягає в значних відмінностях у механічних властивостях металевої підложки і плюмбум(IV) оксиду, відсутністю можливості одержувати покриття останнього товщиною більш 50 мкм із низькими внутрішніми напруженнями, а також дифузією кисню через  $\text{PbO}_2$  до титанової підложки з наступним її окисненням і блокуванням титан(IV) оксиду (напівпровідник n-типу). Необхідно також відзначити, що покриття матеріалами на основі плюмбум(IV) оксиду, одержаними з нітратних електролітів, характеризуються значними внутрішніми напруженнями, тому вони зазнають значним механічним руйнуванням під час експлуатації. Швидкість механічного руйнування оксидного шару складеного малоізношуваного анода пропорційна інтенсивності виділення кисню. При цьому слід зазначити, що при значних густинах струму і наявності високого електричного опору на міжфазній межі метал-оксид може спостерігатися локальний розігрів електрода, що через відмінності в коефіцієнтах лінійного розширення металу і оксиду приводить відшаровуванню покриття від підложки (рис. 8.1).



а



б

Рис. 8.1. Фотографії покриттів плюмбум(IV) оксиду на платинованій титановій підложці до прискорених випробувань (а) і після їх завершення через механічне руйнування активного шару (б)

Для усунення виникаючих складностей необхідно розв'язати дві групи проблем: 1 – розробити склад електролітів і умови осадження для одержання матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду значної товщини, що мають задовільні механічні властивості, із заданою електрокаталітичною активністю і селективністю стосовно цільового процесу; 2 – створення на титановій основі перехідного шару, що забезпечує надійну адгезію активного шару до підложки, низький електричний опір у зоні контакту, а також прийнятні напівпровідникові властивості підшару між підложкою і електрокаталізатором. Як було показано в попередніх розділах, перша проблема була вирішена за рахунок використання метансульфонатних електролітів, що дозволяє одержувати покриття на основі плюмбум(IV) оксиду товщиною до 2 мм із низькими внутрішніми напруженнями, а також варіювати склад, фізико-хімічні властивості і електрокаталітичну активність одержаних матеріалів у широких межах.

Для оцінювання впливу складу активного шару на термін слугування анодів, були проведені прискорені ресурсні випробування в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при

анодній густині струму  $500 \text{ мА/см}^2$ . Розігрів електроліту до  $40\text{-}50^\circ\text{C}$  у процесі роботи анодів приводив до більш жорстоких умов випробувань. Термін служби електродів являє собою час безперервної поляризації, протягом якого потенціал практично не змінюється. Різке зростання потенціалу свідчить про вихід електрода з ладу, навіть якщо при цьому не видно значних механічних ушкоджень активного покриття. Експлуатація такого електрода вважається неможливою через істотне зростання напруги на електролізері.

На рис. 8.2 наведені результати прискорених випробувань анодів з активним покриттям на основі плюмбум(IV) оксиду, одержаних з метансульфонатних електролітів.

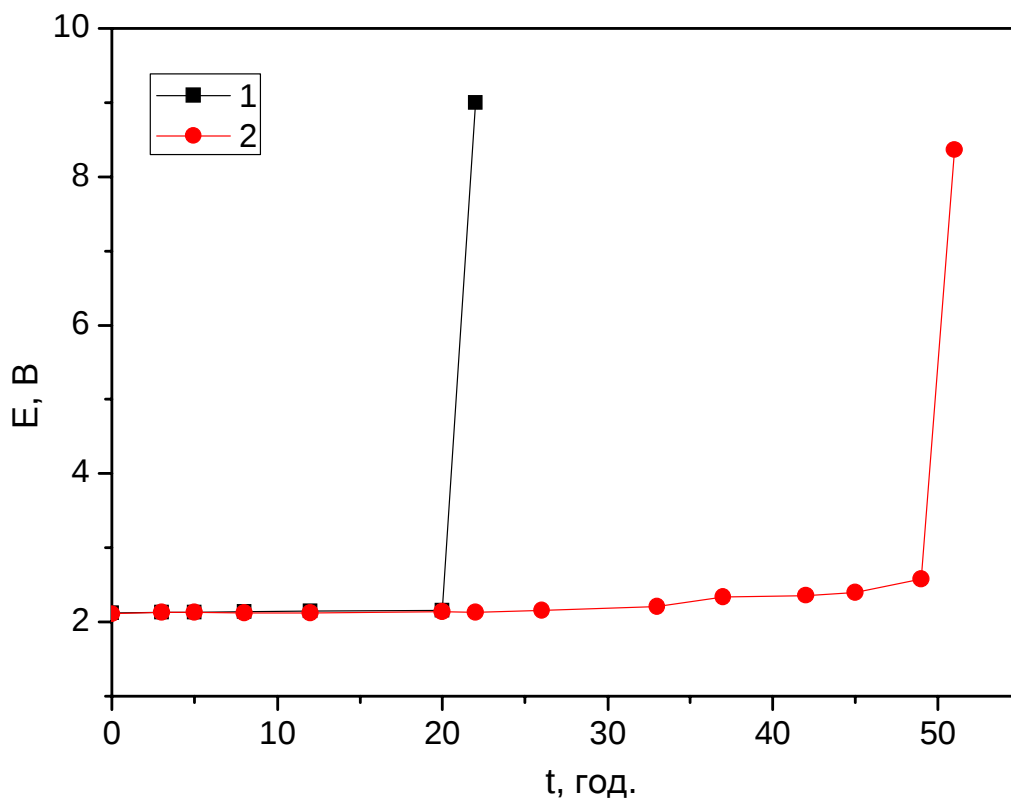


Рис 8.2. Залежність потенціалу від часу поляризації при  $500 \text{ мА/см}^2$  в  $1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$  для електродів, одержаних з електролітів складу: 1 -  $0,1 \text{ М Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,1 \text{ CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ , 2 -  $0,1 \text{ М Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,1 \text{ CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 2 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2$

У якості підложки був використаний титан, підготовлений традиційним чином, на поверхню якого електролітично наносили несучільний перехідний шар платини ( $2 \text{ мг/см}^2$ ). Як впливає з одержаних даних (рис. 8.2, кр. 1), ресурс роботи таких анодів становить близько 20 годин. При цьому необхідно відзначити, що зазвичай діоксидносвинцеві електроди експлуатують при густинах струму  $20\text{-}50 \text{ мА/см}^2$ . При таких режимах експлуатації термін слугування електродів у порівнянні з даними, одержаними в прискорених випробуваннях, зростає від 10 до 100 раз, що обумовлено суттєвим зниженням швидкості механічного руйнування і розігрівання перехідного шару. Однак, навіть у цьому випадку не можна визнати отриманий результат задовільним, що представляють інтерес для створення промислових анодів.

Варіювання товщини покриття в межах 20 – 2000 мкм не привело до помітної зміни ресурсу роботи, як і модифікування плюмбум(IV) оксиду іонними добавками. Разом з тим, при використанні в якості активного шару композиційного матеріалу  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$  (рис. 8.2, кр. 2) термін слугування анода зростає до 50 годин, збільшуючись приблизно в 2,5 рази в порівнянні із традиційним діоксидносвинцевим покриттям. Спостережуваний ефект, імовірно, пов'язаний зі зменшенням внутрішніх напружень у композиті через наявність нанорозмірних часточок оксиду вентильного металу, який має значення наповнювача, що збільшує його стійкість до механічного руйнування.

Необхідно відзначити, що колектор із платинованого титану без активного покриття плюмбум(IV) оксиду прослужував у таких же умовах менше години. Порушення суцільності діоксидносвинцевого покриття за рахунок появи тріщин і наскрізної пористості приводить до швидкої пасивації підложки за рахунок її окиснення і збільшення перехідного опору. Аналогічний ефект, тільки більш розтягнутий у часі, буде виявляти можлива дифузія кисню до підложки через оксид активного покриття.

У зв'язку із цим необхідність розв'язку проблеми перехідного шару виходить на перший план, оскільки це є одним з основних факторів, що впливають на термін слугування МЗА в реальних умовах експлуатації. У цей

час при створенні МЗА з активним шаром на основі плюмбум(IV) оксиду, в основному, використовують титанову підложку, на яку як перехідний шар наносять шар металевої платини (електроосадженням або піролізом) або станум(IV) оксид, модифікований оксидом сурми для збільшення числа носіїв у напівпровіднику тип-п-типу. Кожний із цих способів має серйозні недоліки, що не дозволяє забезпечити значний ресурс роботи анодів. У першому випадку, перехідний шар, як і раніше, залишається металевим, що не дозволяє забезпечити надійну адгезію оксиду до основи. Крім цього, дефекти в платиновому шарі і дифузія кисню через плюмбум(IV) оксид ведуть у часі до окиснення титанової підложки з утворенням блокувального перенесення струму титан(IV) оксиду. При цьому відбувається зменшення реальної площі струмопідводу і збільшення локальної густини струму в перехідному шарі, що викликає розігрівання металу підложки і активного покриття. В результаті виникають зв'язки, що сколюють напруги в металу і оксиді, з більшими відмінностями в коефіцієнтах лінійного розширення, що приводить до інтенсивного механічного руйнування плюмбум(IV) оксиду і значному зростанню потенціалу через пасивацію підложки. При нанесенні в якості перехідного шару станум(IV) оксиду, модифікованого оксидом сурми в якості донора електронів напівпровідника, основна проблема пов'язана з падінням числа носіїв у часі через добір кисню, що дифундує через плюмбум(IV) оксид. Це приводить до значного зростання потенціалу МЗА в часі, що навіть при задовільній цілісності активного шару приводить до виходу анода з ладу.

Була зроблена спроба усунути зазначені недоліки за рахунок зміни природи підложки, наприклад, замінивши титан на комерційний матеріал Ebonex<sup>®</sup> [194], що представляє собою субоксиди титану загальної формули  $Ti_nO_{2n-1}$ , який є напівпровідником з високим вмістом носіїв. Незважаючи на привабливість такого шляху, він так само не привів до бажаного результату через добір кисню субоксидами титану з утворенням  $TiO_2$ .

Таким чином, для розробки МЗА з активним шаром на основі плюмбум(IV) оксид виникає необхідність створення перехідного шару на титані і Ebonex<sup>®</sup>, який був би позбавлений описаних вище недоліків.

### **8.1. Підложки на основі титану з перехідним шаром, що містять платину**

Одним з розповсюджених способів одержання перехідного шару на титановій подложці є її платинування, яке можна здійснити як гальванічним осадженням металу, так і піролітичним відновленням платини з її солей. При цьому на поверхню наносять відносно невелику кількість платини, яке не дозволяє утворювати суцільний шар. У цьому випадку був використаний комбінований метод формування перехідного шару, при якому спочатку на поверхню титану шляхом електроосадження наносили невелику кількість платини ( $2 \text{ мг/см}^2$ ), що не дозволяє утворити суцільне покриття, а потім для формування оксидного перехідного шару систему термічно обробляли в атмосфері повітря (докладно методика викладено в розділі 2). Цей спосіб дозволяє суттєво розширити можливості одержання оксидного перехідного шару, варіюючи за рахунок термооброблення на повітрі його склад і властивості.

Як впливає з даних СЕМ, гальванічні покриття металом не є суцільними, представляючи собою острівці платини на титані (рис. 8.3а), що дозволяє одержати досить розвинену поверхню перехідного шару. Разом з тим, залишається відкритою частина поверхні титану, яка може бути окиснена як електрохімічно, у процесі електроосадження плюмбум(IV) оксиду, так і хімічно за рахунок проникнення кисню, що утворюється на аноді, через активний шар при роботі МЗА. У першому випадку, навряд чи можна очікувати утворення стехіометричного титан(IV) оксиду, який створить проблеми при подальшій експлуатації анода. Це обумовлене незначним часом контакту відкритих ділянок титану з електролітом, оскільки вони будуть досить швидко

закриті суцільним шаром плюмбум(IV) оксиду, що утворився в процесі електроосадження. Разом з тим, одержане покриття не зможе перешкоджати хімічному окисненню титану до  $\text{TiO}_2$ . Таким чином, через якийсь час експлуатації МЗА через розігрівання перехідного шару почнеться відшаровування плюмбум(IV) оксиду і втрата електричного контакту острівців платини з титаном, що ще більше зменшить термін слугування анода. Для моделювання подібних проблем платинована титанова підложка була використана в якості анода в 1 М хлорній кислоті при  $100 \text{ mA/cm}^2$  протягом 60 годин. Як впливає з одержаних даних (рис. 8.3б), частина платини втратила контакт із титаном і відшарувалася, суттєво збільшивши частку оксидів титану на поверхні підложки. Для перехідних шарів даного типу при анодній поляризації МЗА через якийсь час експлуатації відбувається механічне відшаровування активного покриття разом із частиною, що втратила контакт із титаном платини.

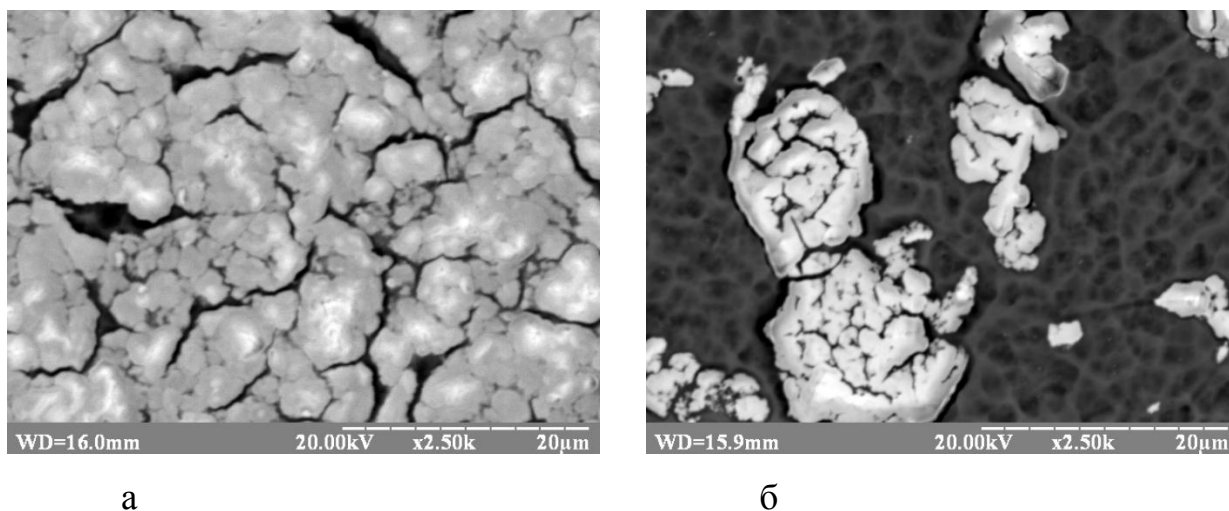


Рис. 8.3. Мікрофотографії СЕМ Ti/Pt: а – відразу після осадження Pt; б – після анодної поляризації електрода при  $100 \text{ mA/cm}^2$  протягом 60 годин

Хімічний склад поверхні платинованого титану був визначений методом рентген-фотоелектронної спектроскопії (РФС). Як впливає з одержаних даних (рис. 8.4), на поверхні присутні сполуки, до складу яких входить платина, титан, кисень і вуглець. Необхідно відзначити, що наявність вуглецю в РФС

спектрах обумовлене адсорбцією вуглеводнів, що попадають у камеру приладу з масла вакуумного насоса. Пік C1s звичайно використовують для корекції ефекту зарядження зразка в результаті іонного травлення, що приводить до зміни значення рівня Ферми.

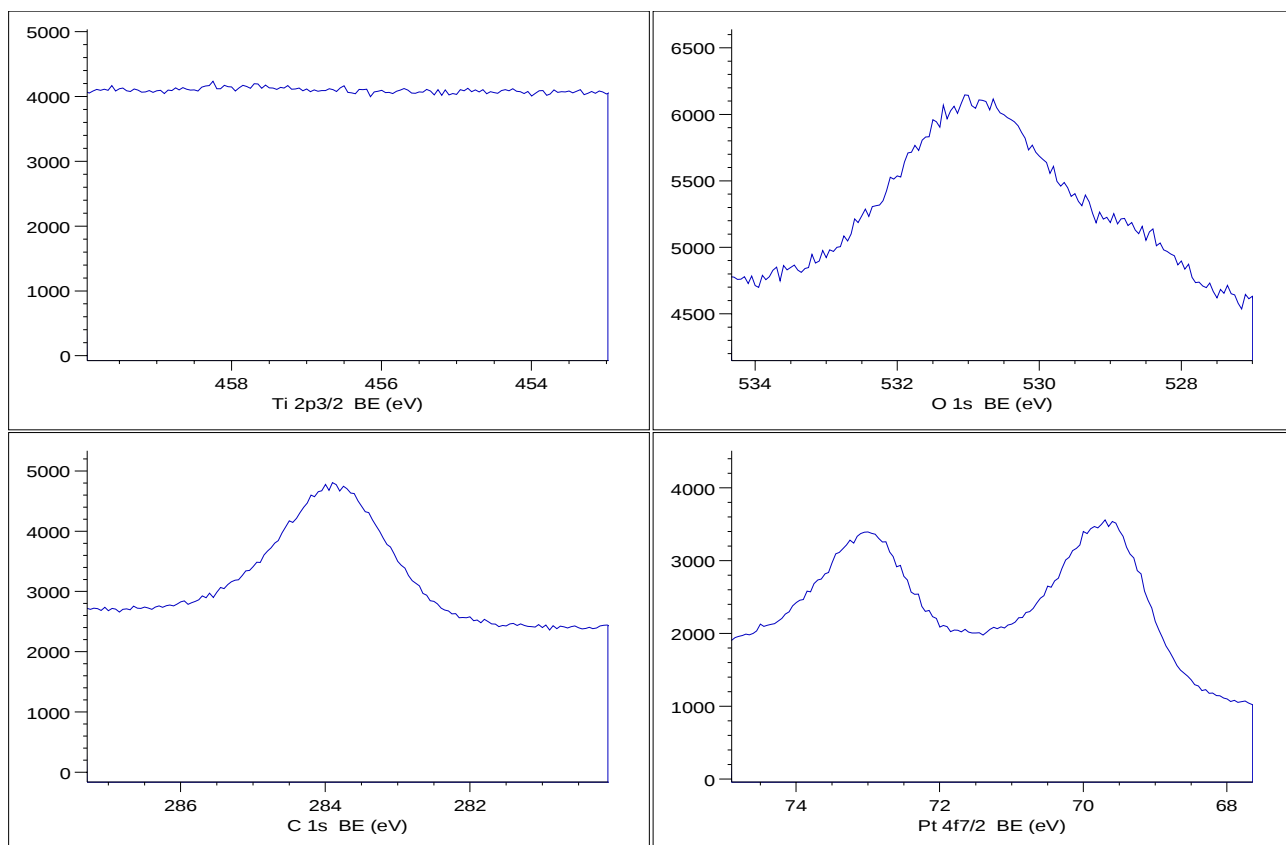


Рис. 8.4. РФС платинованого титану

Для хімічної ідентифікації поверхневих сполук використовували скоректовані значення енергій зв'язків для титану (Ti 2p<sub>3/2</sub>), платини (Pt 4f<sub>7/2</sub>) і кисню (O1s). Як впливає із значень енергій зв'язку (рис. 8.4), титан представлений як у вигляді металу, так і в окисненій формі Ti(IV), представлених титан(IV) оксидом. Останній легко утворюється в місцях непокриття платиною за рахунок окиснення металевого титану киснем повітря. Платина на поверхні представлена тільки металом.

Аналіз спектра O1s вказує, що оксигенсвмісні сполуки на поверхні існують у двох формах: оксиди (енергії зв'язків 528-529 eV) і гідроксиди (530-

532 еВ - гідроксильна форма і адсорбована вода). Наявність гідроксидної форми кисню не викликає подив, оскільки вона часто спостерігається на поверхні більшості металів і оксидів, які перебувають на повітрі або в розчині тривалий час.

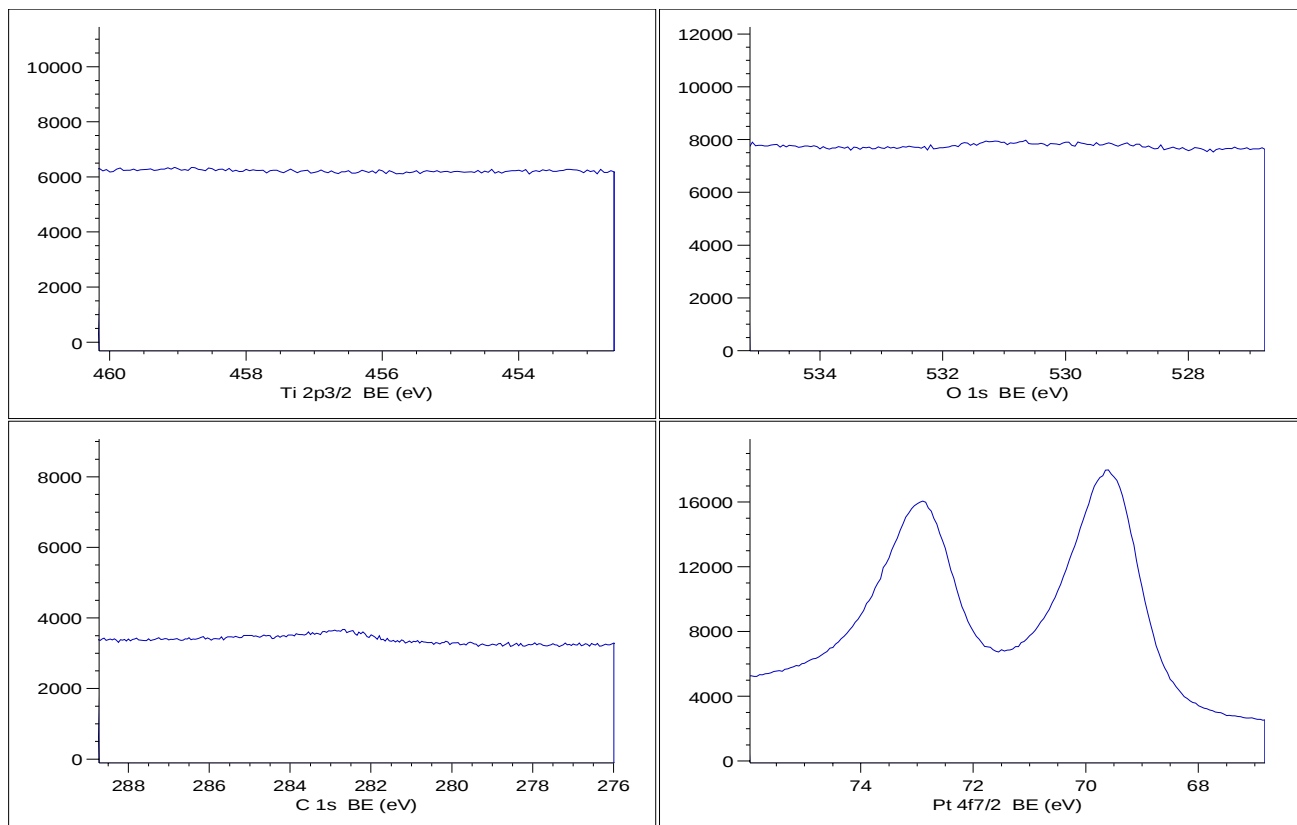


Рис. 8.5. РФС платинованого титану. Час іонного травлення 10 хв

При просуванні вглиб покриття (рис. 8.5, 8.6) зі збільшення часу іонного травлення аргонем зникають адсорбовані вуглеводні і гідроксоформи металу. Разом з тим, положення піка O1s вказує на існуванні оксидів титану по всій товщині сформованого покриття. При значних часах іонного травлення (рис. 8.6) були ідентифіковані виражені піки титану (Ti 2p<sub>3/2</sub>), які при енергіях зв'язків 452 – 455 еВ відповідають металевому титану, інтерметаліду із платиною Ti<sub>x</sub>Pt<sub>y</sub> при 454,4 еВ і титан(IV) оксиду при 458 – 460 еВ.

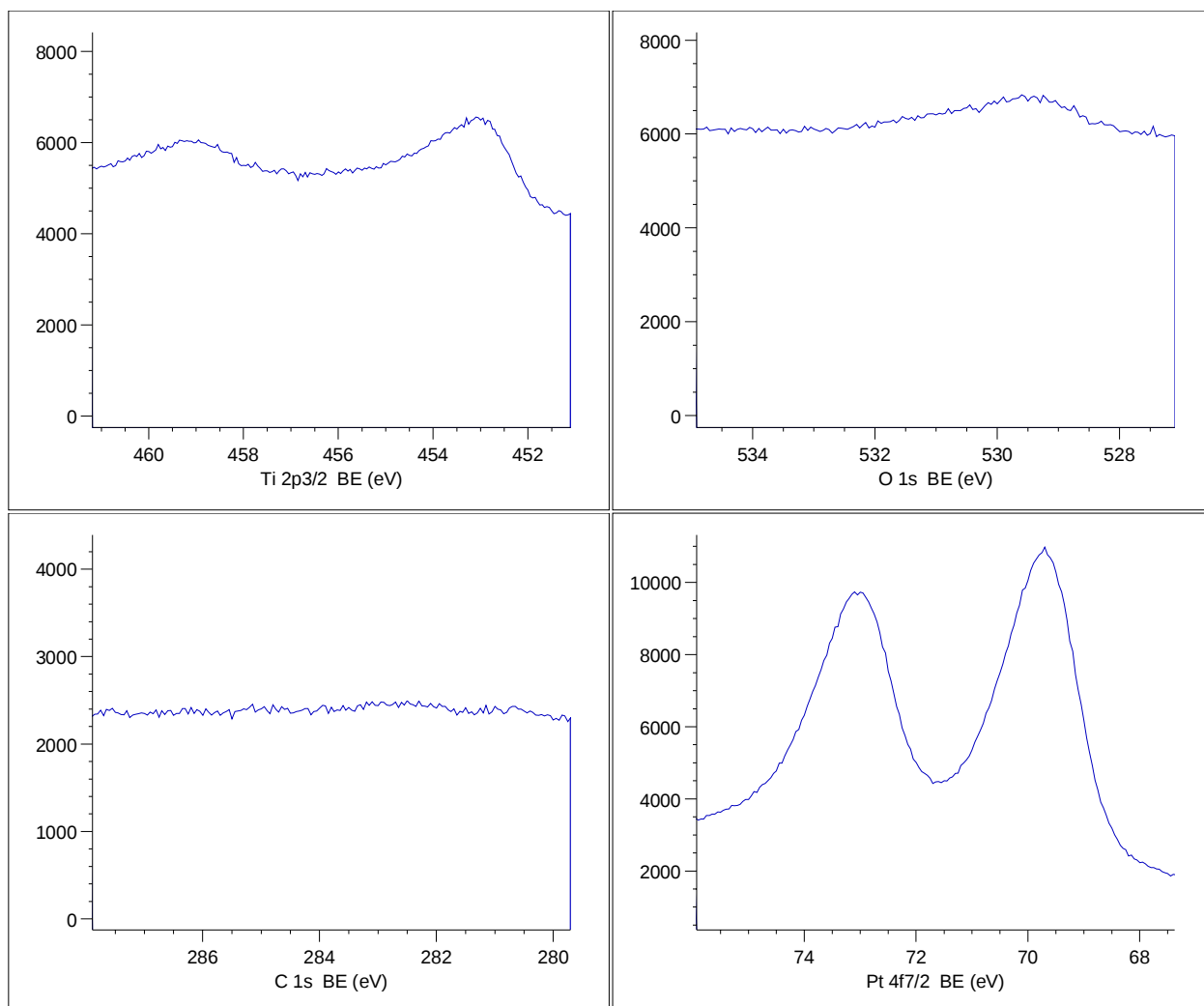


Рис. 8.6. РФС платинованого титану. Час іонного травлення 45 хв

Як випливає з концентраційного профілю РФС (табл. 8.1.), покриття не є рівномірним. Вміст платини знижується від поверхні до підложки з 92 до 67 ат.%, що вказує на локальний характер покриття і перебуває в добрій згоді з даними СЕМ. Одержані дані дозволяють припустити, що в процесі електроосадження платини на титан може формуватися деяка кількість інтерметаліду  $Ti_xPt_y$  з невеликим вмістом платини.

Таким чином, у перехідних шарах на основі платинованого титану з несуцільним покриттям, платина, в основному, представлена у вигляді металу, у той час як титан існує як у металевій, так і в оксидних формах.

Таблиця 8.1

Залежність вмісту титану і платини на поверхні зразка  
від часу іонного травлення

| Час, хв. | Ti, ат.% | Pt, ат.% |
|----------|----------|----------|
| 0        | 8,2      | 91,9     |
| 10       | 7,9      | 92,1     |
| 20       | 10,1     | 89,9     |
| 30       | 23,8     | 76,2     |
| 45       | 32,7     | 67,3     |

Така будова перехідного шару не може забезпечити тривалий ресурс роботи МЗА з активним шаром на основі плюмбум(IV) оксиду через зростання в часі експлуатації проблем, обумовлених збільшенням кількості титан(IV) оксиду на поверхні металевої підложки і як наслідок, зростання потенціалу анода і механічне руйнування активного шару. Крім цього, руйнування активного шару МЗА приведе до необоротної пасивації підложки, у тому числі і втратою значної частини платини, що унеможливить повторне використання платиного підшару при повторному нанесенні електрокаталізатора на титанову підложку.

На відміну від процесів добору кисню при кімнатній температурі в умовах анодної поляризації електрода, термооброблення покриття в кисневмісній атмосфері повинне приводитись не тільки до окиснення поверхні, але і до більш рівномірного розподілу платини по поверхні за рахунок термодифузії. Зроблене припущення підтверджується даними СЕМ, наведеними на рис. 8.7.

Дані РФС вказують на збільшення вмісту кисню не тільки в поверхневому шарі, але і в об'ємі зразка, що обумовлено більш високою швидкістю окиснення титану при підвищених температурах з формуванням його оксидів.

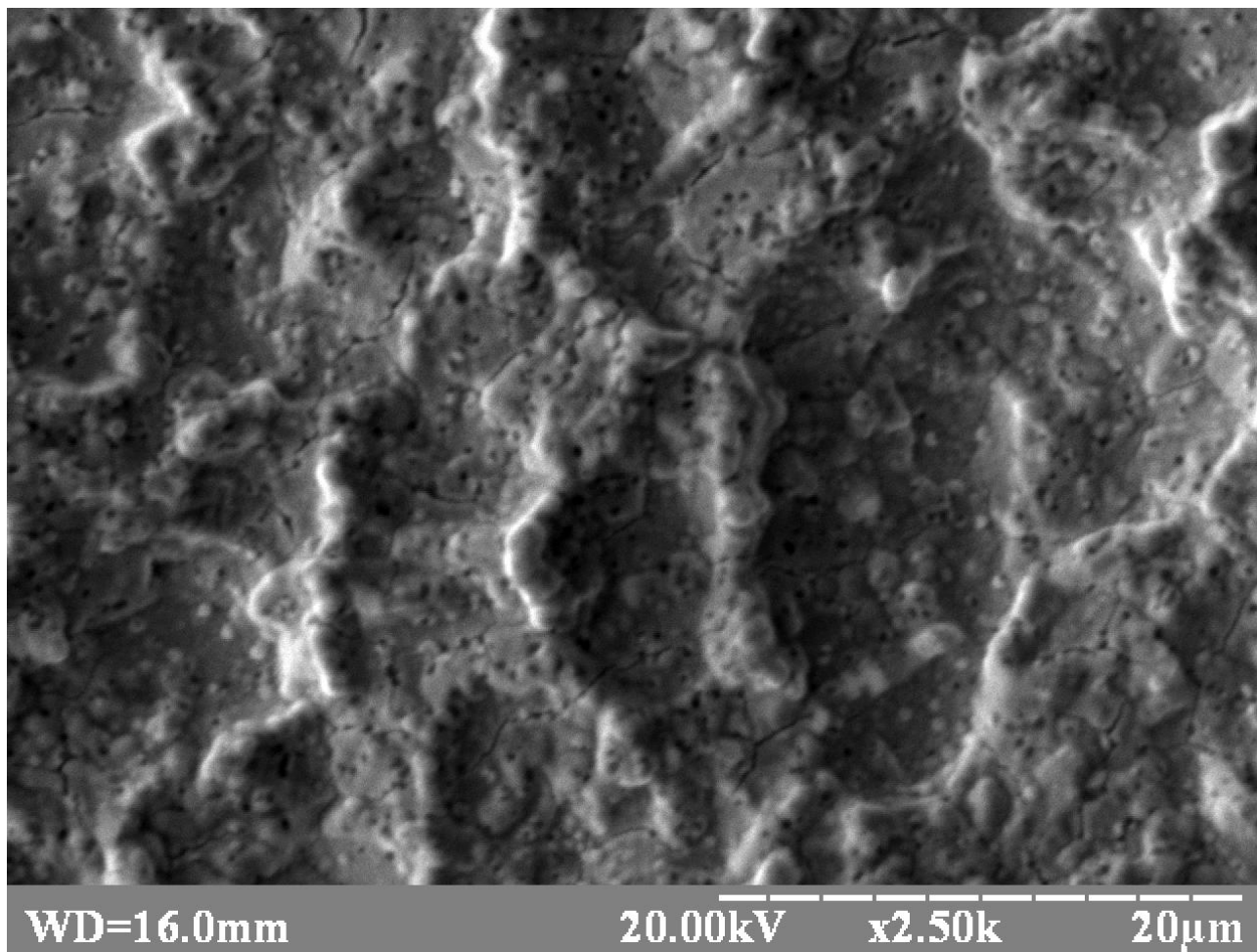


Рис. 8.7. Мікрофотографії СЕМ Ti/Pt після термооброблення на повітрі при 410 °С протягом 1 години

Закономірності зростання титан(IV) оксиду при цьому описуються параболічним законом у діапазоні температур 140–400 °С, а наявність у повітрі азоту трохи збільшує швидкість їх утворення в порівнянні з атмосферою чистого кисню завдяки утворенню дефектів у решітці оксиду. При цьому до 400 °С нітриди титану не утворюються через низьку дифузію азоту в метал. При термообробленні платинованого титану на повітрі при 410 °С протягом 1 години азот не був виявлений у поверхневому шарі (РФС).

Необхідно відзначити, що згідно з даними РФС у процесі термооброблення вміст платини на поверхні трохи знижується, а її розподіл за обсягом стає більш рівномірним (табл. 8.2). При цьому частка металевого титану в поверхневому шарі є незначною і він, в основному, представлений у чотиривалентній формі у вигляді титан(IV) оксиду.

Таблиця 8.2

Залежність вмісту титану і платини на поверхні зразка після його термооброблення при 410 °С протягом 1 години від часу іонного травлення (РФС)

| Час, хв. | Ti, ат.% | Pt, ат.% |
|----------|----------|----------|
| 0        | 25,3     | 74,7     |
| 10       | 25,9     | 74,1     |
| 20       | 26,2     | 73,8     |
| 30       | 26,5     | 73,5     |
| 45       | 26,7     | 73,3     |

Таким чином, термічне оброблення в повітряній атмосфері приводить до утворення на поверхні титанової підложки композиційного перехідного шару, що містить металеву платину і титан(IV) оксид з перевагою останнього. Перехідний шар формується в результаті високотемпературного окиснення титану з однієї сторони і термодифузії платини, як по поверхні, так і в об'єм покриття, з іншої. Виходячи із цього, електрохімічні властивості одержаного покриття можуть суттєво відрізнятися від платинованого титану. При цьому перехідний шар повинен виявитися стійким до доокиснення киснем, оскільки оксидною фазою композиту є титан(IV) оксид. Виходячи з того, що основою перехідного шару є титан(IV) оксид, він повинен забезпечити надійну адгезію осажденного плюмбум(IV) оксида і навіть у процесі розігрівання міжфазної межі перехідний шар – активне покриття перешкодити появі напруг, що сколюють, завдяки близькості коефіцієнтів лінійного розширення двох оксидних матеріалів.

Разом з тим, електрохімічні і напівпровідникові властивості одержаного перехідного шару мають важливе значення як при електроосадженні плюмбум(IV) оксиду, так і для забезпечення тривалої роботи МЗА із прийнятними значеннями потенціалів у процесі експлуатації.

ЦВА платинованих титанових електродів, які не зазнали термооброблення, наведено на рис. 8.8. На анодній галузі ЦВА спостерігається майданчик струму (0,9–1,3 В), що відповідає моношаровому заповненню киснем з утворенням фазових оксидів платини загальної стехіометрії  $\text{PtO}$ . При подальшому збільшенні потенціалу струм зростає за експонентним законом в результаті перебігання реакції виділення кисню. У всій описаній області потенціалів перебігає також електрохімічне окиснення вільних ділянок титанової підложки з утворенням оксидів титану, стехіометрія яких наближається в області РВК до  $\text{TiO}_2$ .

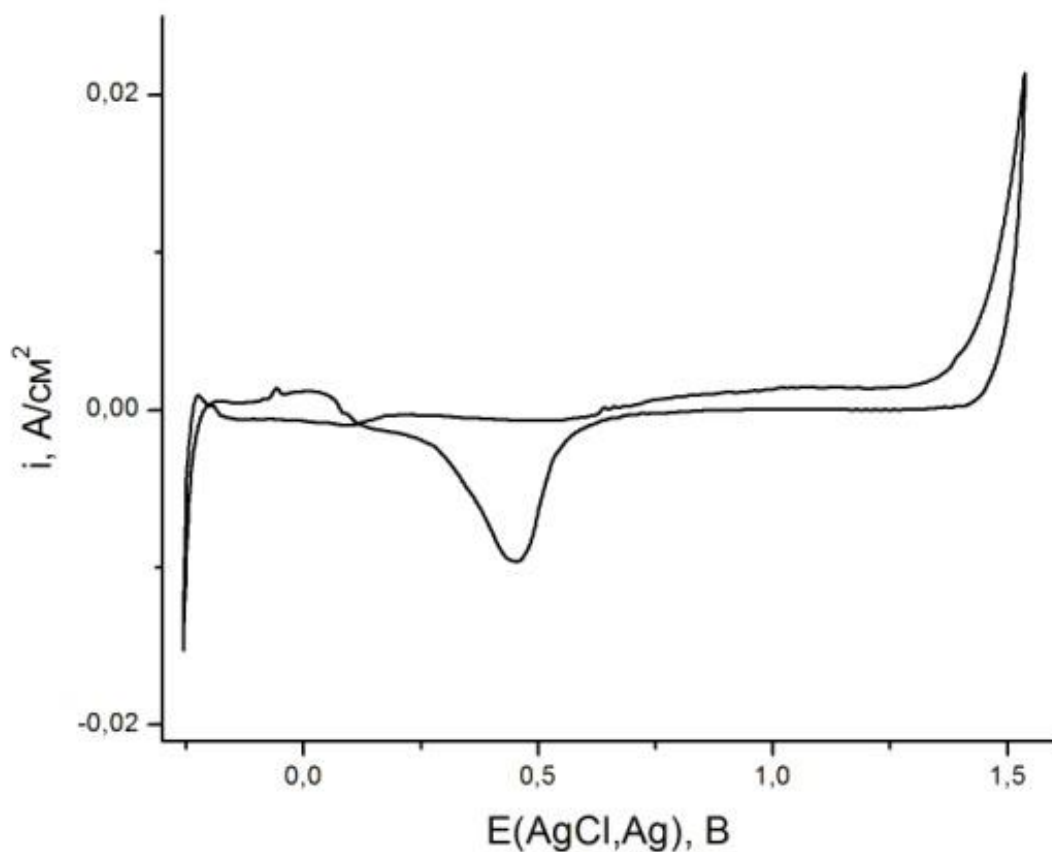


Рис. 8.8. ЦВА в 1 М  $\text{HClO}_4$  на платинованому титановому електроді. 100 мВ/с

Тривала анодна поляризація електродів даного типу при високих струмах приведе як до пасивації вільної поверхні титану, так і зменшення

заповнення поверхні платини в результаті її відшаровування від підложки, як було показано вище. На катодній галузі ЦВА спостерігається пік струму при потенціалах 0,3 - 0,5 В, відповідний до відновлення оксигенвмісних сполук платини. Оксиди титану не проявляють електрохімічної активності в даній області потенціалів і фактично є електрохімічно інертною матрицею, у якій активність можуть проявляти тільки сполуки платини.

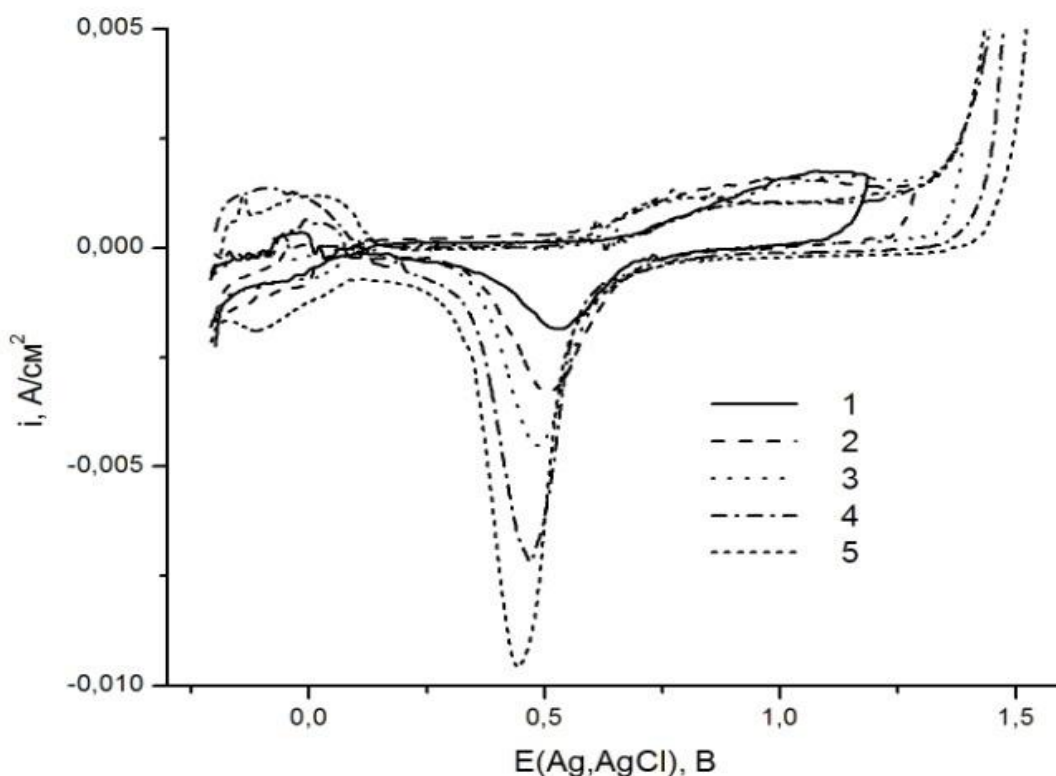


Рис. 8.9. ЦВА (100 мВ/с) в 1М  $\text{HClO}_4$  на платинованому титані при різному діапазоні потенціалів розгорнення: 1 –  $-0,2 \div 1,2$  В; 2 –  $-0,2 \div 1,3$  В; 3 –  $-0,2 \div 1,4$  В; 4 –  $-0,2 \div 1,5$  В; 5 –  $-0,2 \div 1,6$  В

Як впливає з рис. 8.9, збільшення діапазону потенціалів циклування в анодну ділянку приводить до утворення більш міцно зв'язаного хемосорбованого оксигену і фазових оксидів платини, у результаті чого спостерігається зростання струму піка відновлення і зсув потенціалу піка до

менших значень. При цьому, окиснення платини відбувається більшою мірою з утворенням як фазових оксидів, так і більш міцно зв'язаного хемосорбованого кисню. Необхідно відзначити, що активність сполук платини залежить від природи утворюваних кисневмісних сполук. Так, при збільшенні анодного діапазону циклування струм піка зростає, а потенціал піка зміщується до менших значень (рис. 8.9).

Для з'ясування відмінностей у природі і кількості оксидів платини, що утворюються в області потенціалів РВК на Ti/ Pt-електродах, був використаний метод інверсійної вольтамперометрії (ІВА) з лінійним розгорненням потенціалу. Потенціал піка на ІВА, одержаних для Ti/Pt-електродів зміщується до менших значень при збільшенні швидкості розгорнення потенціалу (рис. 8.10 а), що характерно для необоротного перенесення електрона і підтверджується даними, представленими на рис. 8.10 б,в. Однак, величина критерію Семерано становить 0,9 (рис. 8.10 г), що вказує на адсорбційні ускладнення процесу перенесення заряду.

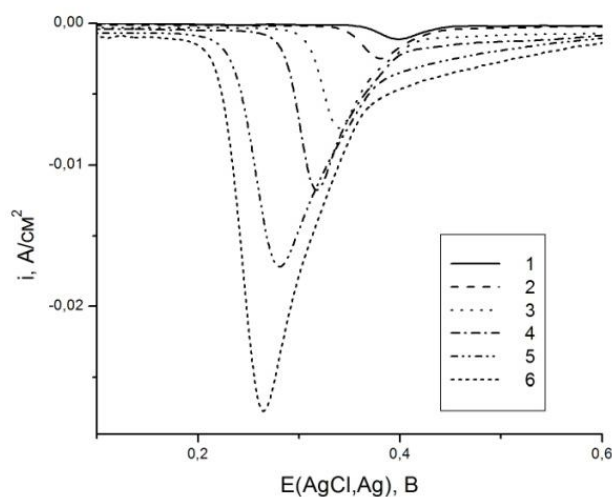


Рис. 8.10 а. Пік відновлення оксидів платини на Ti/Pt –електроді при різних швидкостях розгорнення потенціалу: 5 (1), 10 (2), 30 (3), 50 (4), 100 (5), 150 мВ/с (6)

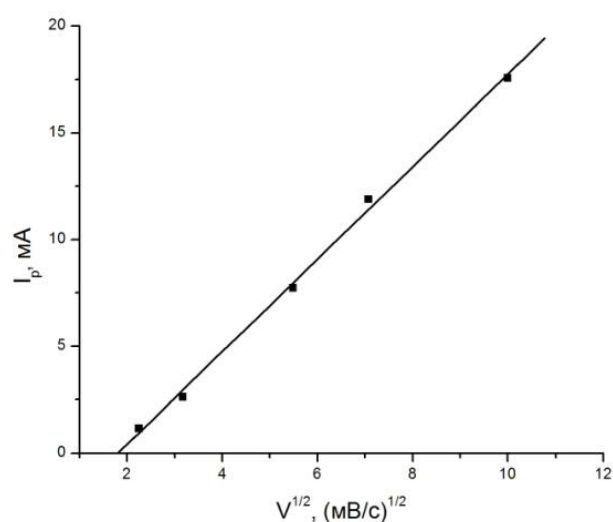


Рис. 8.10 б. Залежність струму піка від швидкості розгорнення потенціалу для Ti/Pt

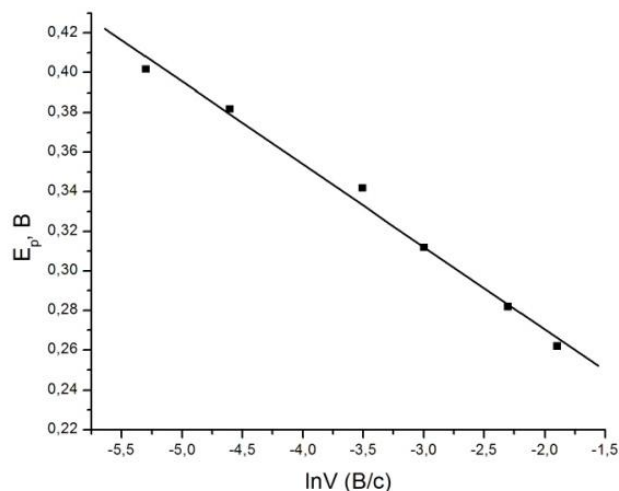


Рис. 8.10 в. Залежність потенціалу піка від швидкості розгорнення потенціалу для Ti/Pt

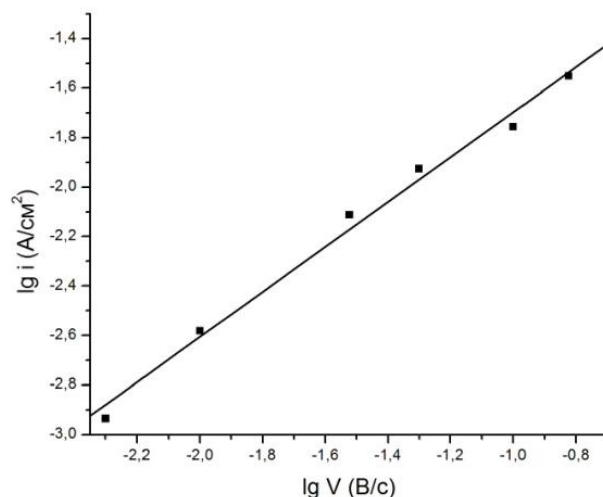


Рис. 8.10 г. Залежність струму піка від швидкості розгорнення для Ti/Pt представлена в логарифмічних координатах

Термооброблення Ti/ Pt-Електродів на повітрі приводить до кількісних змін ЦВА при незмінності її загального характеру (рис. 8.11, 8.12 а. б). При цьому зі зростанням температури оброблення струм РВК зростає при сталості перенапруги процесу. Спостережуване явище обумовлене диспергуванням платини як на поверхні електрода, так і в об'ємі перехідного шару при утворенні композита системи Ti-Pt-O. Додатковим експериментальним підтвердженням зробленого припущення є зсув піків відновлення сполук платини на ЦВА до більш негативних значень (рис. 8.8). При цьому для всіх розглянутих електродів електрохімічно активними центрами є сполуки платини на поверхні, чому і обумовлена сталість перенапруги РВК.

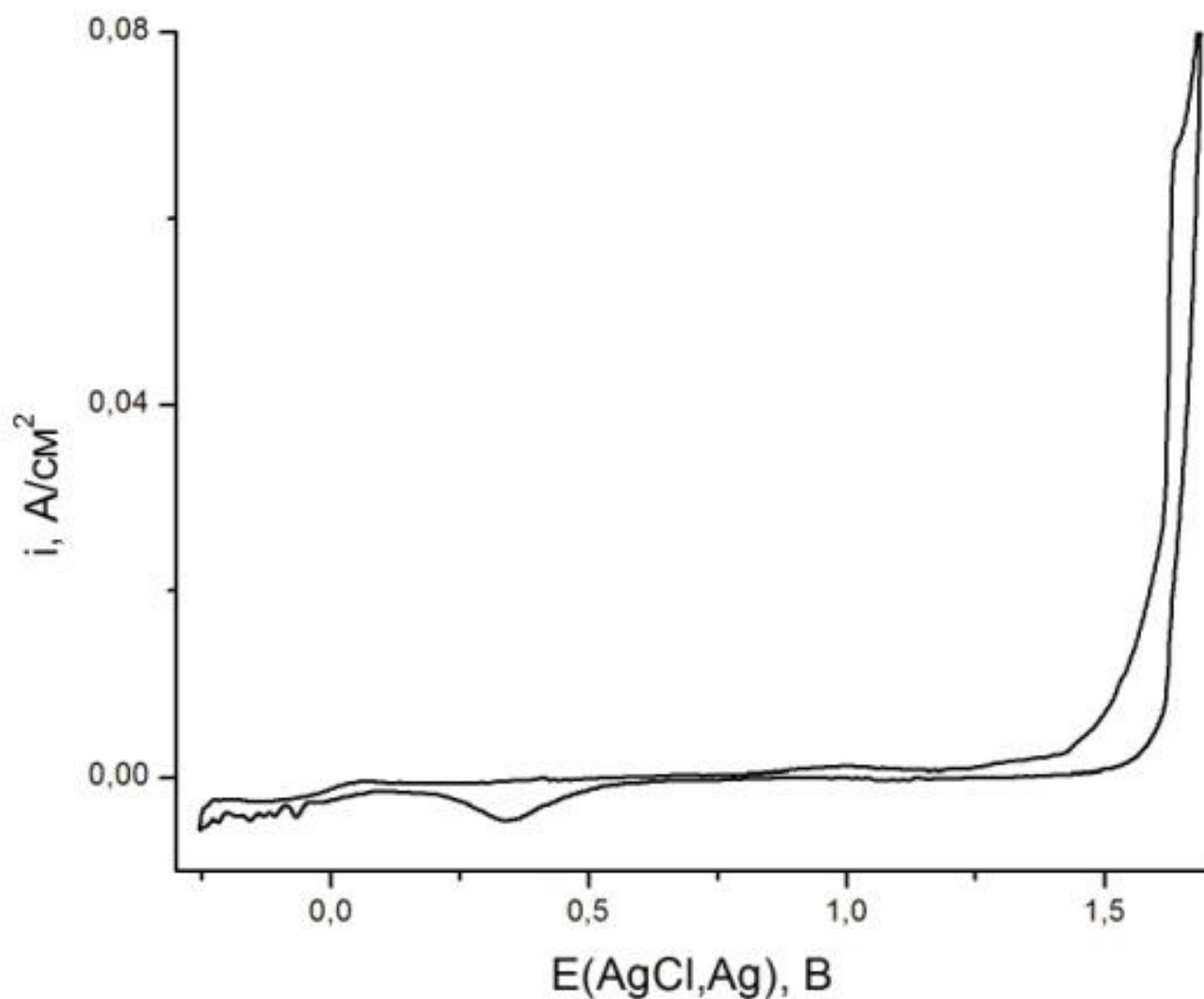


Рис. 8.11. ЦВА (100 мВ/с) в 1М  $\text{HClO}_4$  на платинованому титановому електроді, термообробленому на повітрі при 230 °С

На рис. 8.13 наведені ІВА для різних платинованих титанових електродів, одержаних у різних умовах: без термооброблення і при різних температурах оброблення на повітрі протягом однієї години. Для порівняння представлені дані з платинового електрода з однаковою площею видимої поверхні.

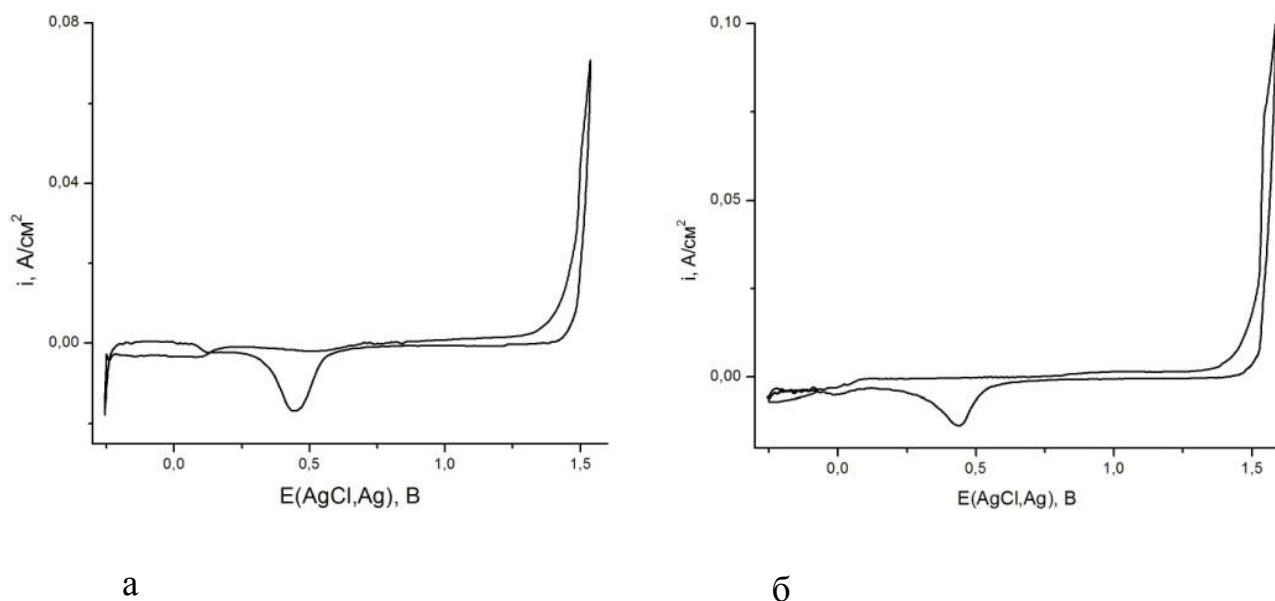


Рис. 8.12. ЦВА (100 мВ/с) в 1М  $\text{HClO}_4$  на платинованих титанових електродах, термооброблених на повітрі при: 310  $^{\circ}\text{C}$  (а) і 410  $^{\circ}\text{C}$  (б).

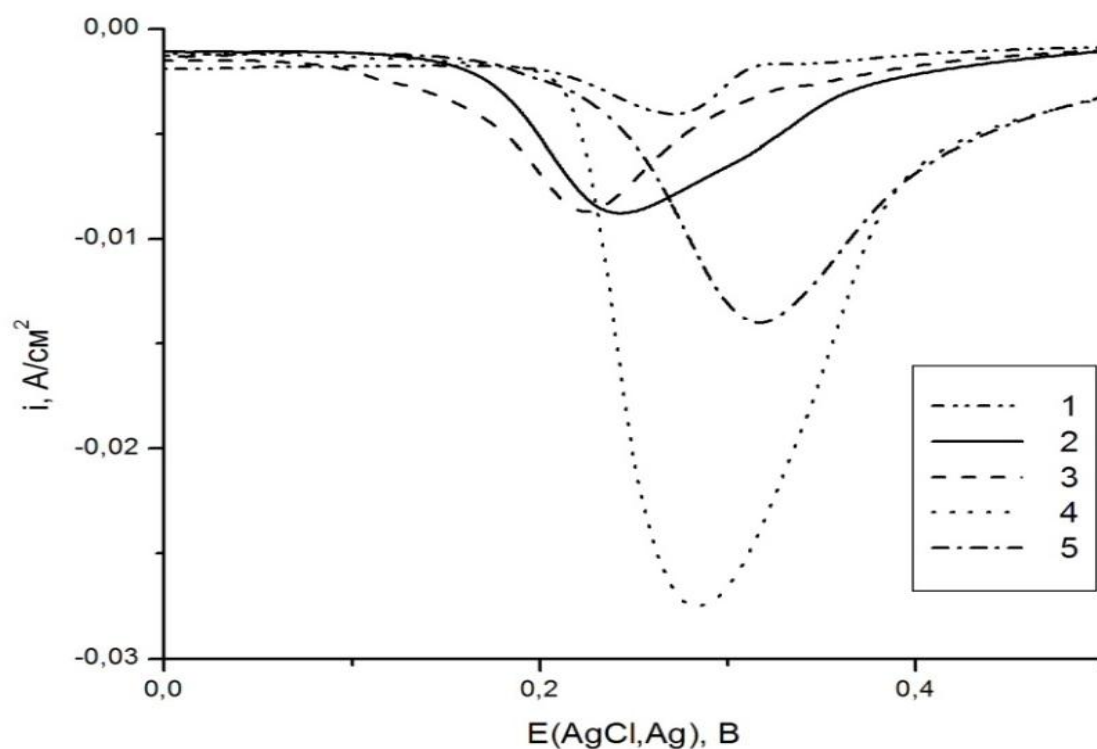


Рис. 8.32. Пік відновлення оксидів платини на ВА з лінійним розгорненням потенціалу при 100 мВ/с у розчині 1М хлорної кислоти для Pt (1) і Ti/Pt, одержаного без термооброблення (2) і термообробленого при 230 (3), 310 (4) і 410  $^{\circ}\text{C}$  (5)

Як впливає з одержаних даних (рис. 8.13), піки відновлення оксигенвмісних сполук платини відрізняються як за величиною, так і за потенціалом відновлення, що вказує на значні відмінності в природі і вмісті електроактивних форм. У першу чергу слід зазначити, що струм піка відновлення оксидів платини для електрода Ti/Pt, який не зазнав термічного оброблення, суттєво більше, ніж звичайної металевої платини.

Це, швидше за все, обумовлено двома причинами: розвиненою поверхнею платинованого титану і відмінністю структури та текстури між металургійною й гальванічною платиною. Остання характеризується меншим розміром кристалів і більшою часткою дефектів структури, що полегшує її окиснення при анодній поляризації і робить більш електрохімічно активною. При цьому також слід зазначити, що потенціали піків суттєво різняться, що вказує на відмінності в природі оксигенвмісних сполук, що утворюються (рис. 8.13, кр. 1 і 2). У випадку платинованого титану пік є несиметричним, ніби розщеплюючись на дві складові, більша з яких зміщується в ділянку негативних значень, а менша – позитивних у порівнянні з металевим платиновим електродом. Це вказує на одночасну присутність на поверхні електрода хемосорбованих і фазових форм оксигену різної природи, на які може впливати титан(IV) оксид. Останній легко утворюється при анодній поляризації і характеризується високою енергією зв'язку з оксигенвмісними частками [123]. Термооброблення платинованого титану на повітрі при 230 °C приводить до зсуву потенціалу піка до менших значень на 20 мВ. При цьому величина струму піка не змінюється, а пік стає симетричним. Спостережуване зменшення кількості електрики в піці, швидше за все, обумовлено окисненням металевого титану з утворенням оксидів із блокуванням частини платини, що приводить до зменшення дійсної поверхні електрода. Подальше зростання температури оброблення до 310 °C зсуває потенціал піка до більш позитивних значень, близьких за величиною до металевої платини, майже трикратного зростання струму і кількості електрики в піці, що однозначно вказує на утворення композиційного оксидного покриття системи Ti-Pt-O і підтверджується даними

СЕМ і РФС. Це обумовлено термічною дифузією платини і її рівномірним розподілом по поверхні електрода і в об'ємі перехідного шару, яка супроводжується інтенсивним хімічним окисненням металів киснем повітря. Результатом є максимальна кількість електроактивних форм платини в перехідному шарі.

Значніше збільшення температури оброблення до 410 °С дворазово знижує струм піка і кількість електрики при незначному зсуві потенціалу піка до більш позитивних значень. Спостережуваний ефект, швидше за все, обумовлений утворенням більшої кількості титан(IV) оксиду і частковою інкапсуляцією платини утворюваним оксидом, що викличе зниження кількості сполук платини, доступних для участі в електрохімічній реакції. Аналогічне явище було описане при високотемпературному модифікуванні поверхні діоксидно-титанового фотокаталізатора.

Як впливає з одержаних даних (рис. 8.14), перенапруга виділення кисню залежить від умов одержання перехідного шару на платинованому титані. При цьому зі зростанням температури оброблення електрода на повітрі знижується перенапруга РВК. Слід також зазначити, що поляризаційні криві, побудовані в напівлогарифмічних координатах, мають лінійний характер, але їх нахили перевищують теоретичні значення (табл. 8.3). Це вказує на наявність напівпровідникової складової і її внесок у певні експериментальні значення за рахунок появи зони об'ємного заряду напівпровідника. Напівпровідникові властивості платинованих титанових анодів обумовлені утворенням при анодній поляризації і/або термооброблення на повітрі титан(IV) оксиду, що є напівпровідником n-типу [424].

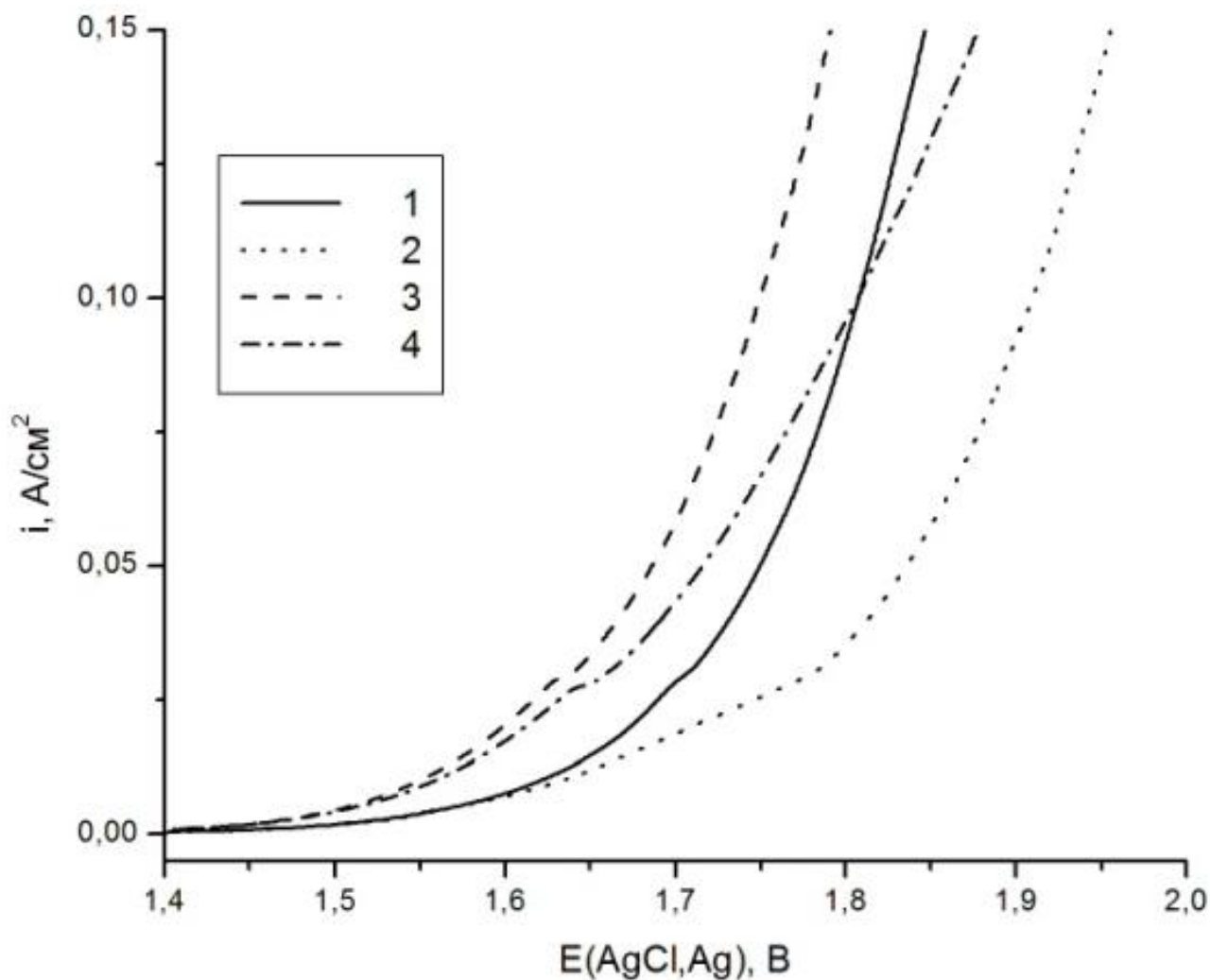


Рис. 8.14. Поляризаційні криві (5 мВ/с) у розчині 1М хлорної кислоти на платинованих титанових електродах, одержаних у результаті термооброблення при 25 (1), 230 (2), 310 (3) і 410 °C (4)

Як було показано [425], наявність титан(IV) оксиду в покритті, перехідному шарі або підложці впливає на електрохімічну поведінку анодів з активним шаром на основі плюмбум(IV) оксиду [252]. Напівпровідникові властивості титан(IV) оксиду і матеріалів на його основі визначаються способом одержання, товщиною оксидної плівки, її стехіометрією і алотропною формою оксиду [426-431].

Таблиця 8.3

Величини нахилу напівлогарифмічних залежностей потенціалу від струму і напівпровідникові властивості композиційних платинових титанових електродів

| Характеристика Ti/ Pt-електрода |                            | Величина відрізка, що відтинається (a) і нахилу (b) поляризаційних кривих |       | Напівпровідникові характеристики |                                        |
|---------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------------------------------------|-------|----------------------------------|----------------------------------------|
| Вміст Pt, мг/см <sup>2</sup>    | Температура оброблення, °C | a, В                                                                      | b, мВ | E <sub>FB</sub> , В              | N×10 <sup>-23</sup> , см <sup>-3</sup> |
| 2                               | 25                         | 1,94                                                                      | 157   | 0,788                            | 6,8                                    |
|                                 | 230                        | 1,88                                                                      | 134   | 0,337                            | 5,2                                    |
|                                 | 310                        | 1,84                                                                      | 140   | 0,412                            | 14                                     |
|                                 | 410                        | 1,85                                                                      | 147   | 0,487                            | 16                                     |

Для зіставлення з досліджуваними системами були проаналізовані напівпровідникові властивості оксидної плівки, отриманої на титані при його термічному обробленні в повітряній атмосфері при 410 °C протягом години (рис. 8.15). Отриманий титан(IV) оксид є напівпровідником n-типу з потенціалом плоских зон рівним -0,589 В і концентрацій носіїв  $6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Остання величина є задовільно високою і обумовлена незначною товщиною оксидної плівки, при якій металічний титан може виступати в якості донора електронів.

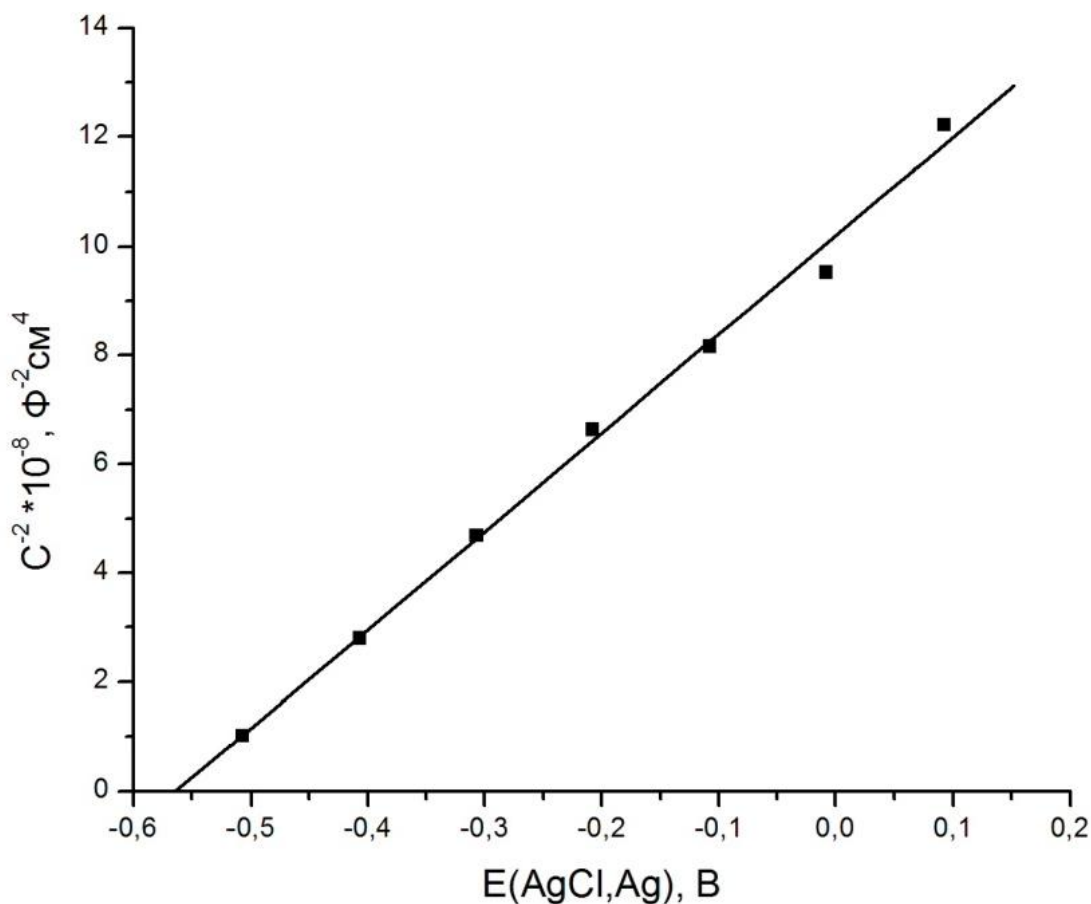


Рис. 8.15. Залежність Мота-Шотки для  $\text{TiO}_2$ , одержаного шляхом термооброблення титану при  $410^\circ\text{C}$  протягом години. Частота змінного струму становила 20 Гц

На рис. 8.16 представлені залежності Мота-Шотки для платинованих титанових електродів, які є високолегованими напівпровідниками n-типу, оскільки в якості донорів електронів у цьому випадку крім металевого титану буде виступати ще й платина.

Осадження металевої платини на поверхню титанової підложки без наступного термооброблення приводить як до значного зростання потенціалу пласких зон, так і числа носіїв (табл. 8.3). Спостережуваний ефект обумовлений тим, що оксидна плівка титану, що утворився в результаті анодної поляризації, є тонкою, менш стехіометричною і значною мірою гідратованою. Велика

кількість металевої платини на поверхні створює ситуацію, коли тонка нестехіометрична плівка оксиду титану перебуває між двома провідниками першого роду, що є донорами електронів.

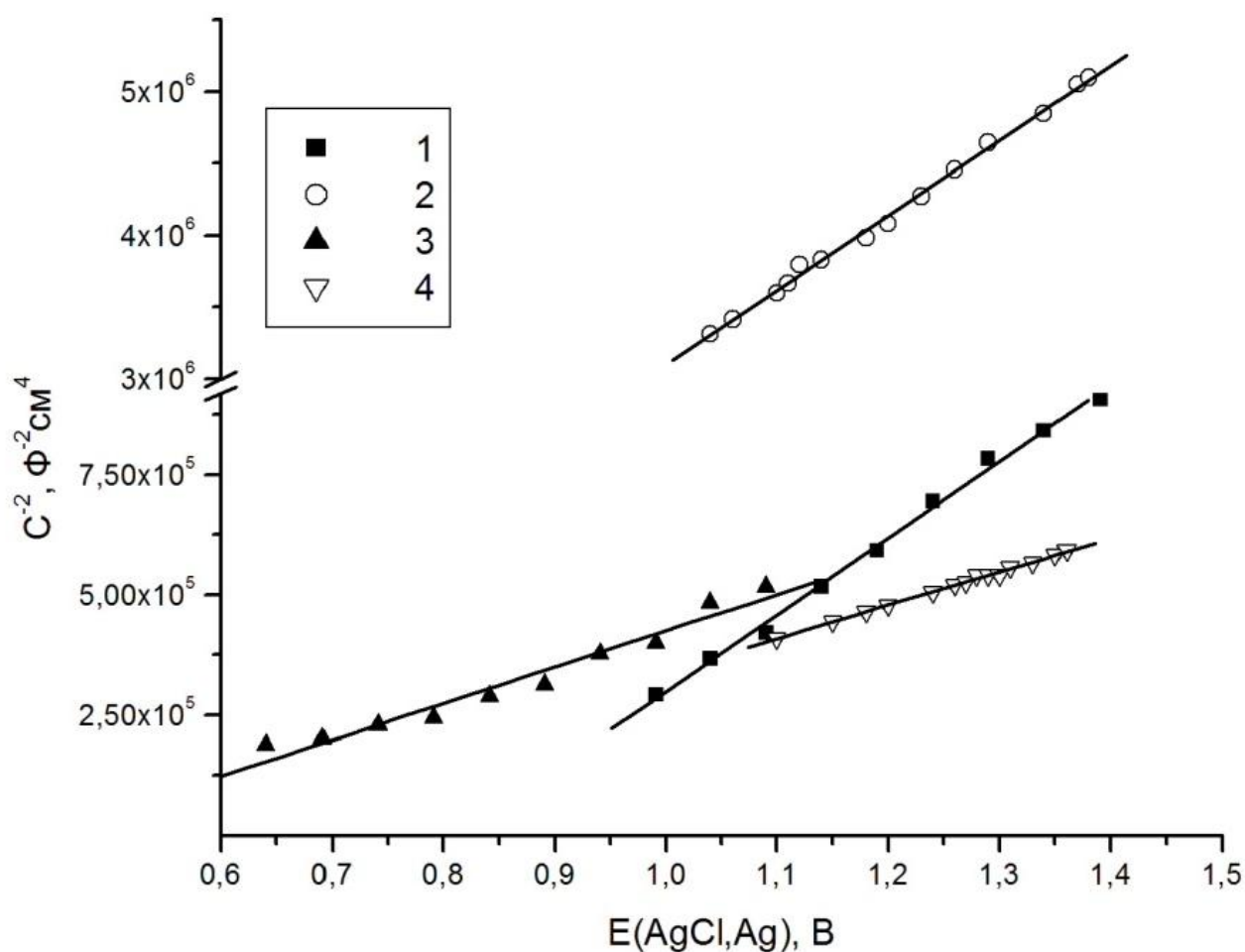


Рис. 8.16. Графік залежності Мота-Шотки для Ti/Pt електродів, одержаних у результаті термооброблення при 25 (1), 230 (2), 310 (3) і 410 °C (4). Частота змінного струму 20 Гц

Оброблення платинованого титану на повітрі при температурі 230 °C веде до зниження потенціалу плоских зон, що обумовлено збільшенням кількості титан(IV) оксиду. При цьому, кількість носіїв практично залишається постійною, оскільки металева платина, яка виступає в якості донора електронів, не змінює свій стан у результаті термічного оброблення при відносно низьких

температурах. Зі збільшенням температури оброблення значення потенціалу плоских зон і концентрація носіїв зростає, що може бути обумовлено термічною дифузією легуючого елемента (платини) углиб шару титан(IV) оксиду, що зростає на титановій підложці в результаті її окиснення киснем повітря. Фактично це приводить до формування в перехідному шарі композиту системи Ti-Pt-O. Дані представлені в табл. 8.3 перебувають у задовільній згоді, доповнюючи один одного і пояснюючи природу зміни нахилу поляризаційних кривих, наведених у напівлогарифмічних координатах. Так, збільшення числа носіїв приводить до зменшення внеску напівпровідникової складової, у результаті чого нахил поляризаційних кривих знижується.

Як впливає з наведених даних, одержані в результаті термооброблення платинованого титану перехідні шари не схильні до пасивації при анодній поляризації і можуть становити значний інтерес при створенні МЗА з активним шаром на основі плюмбум(IV) оксиду. Для вибору оптимальних умов створення перехідних шарів даного типу проведені прискорені ресурсні випробування в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при анодній густині струму  $500 \text{ mA/cm}^2$ .

Як впливає з рис. 8.17, спостерігається істотне зростання терміну слугування анодів для перехідних шарів, одержаних комбінованим електрохімічно-піролітичним способом. При цьому збільшення температури оброблення веде до зростання ресурсу роботи анодів, що, швидше за все, пов'язане з утворенням композиційного покриття системи Ti-Pt-O, який забезпечує високу адгезію плюмбум(IV) оксиду на границі з перехідним шаром. Крім цього, збільшується число носіїв у напівпровіднику і потенціал плоских зон, а також знижується схильність підложки до пасивації за рахунок добору кисню при порушенні суцільності активного покриття. Необхідно також відзначити зниження потенціалу анодів даного типу в умовах експлуатації, а також відсутність зростання поляризації навіть при порушенні суцільності активного покриття. Стрілки на рис. 8.17 вказують не на зростання потенціалу анода, а на порушення суцільності діоксидносвинцевого покриття, тому час виходу анода з ладу є досить умовним. У цьому випадку термін слугування

анодів в реальності є більшим, оскільки електрод ще якийсь час буде перебувати в частково працездатному стані.

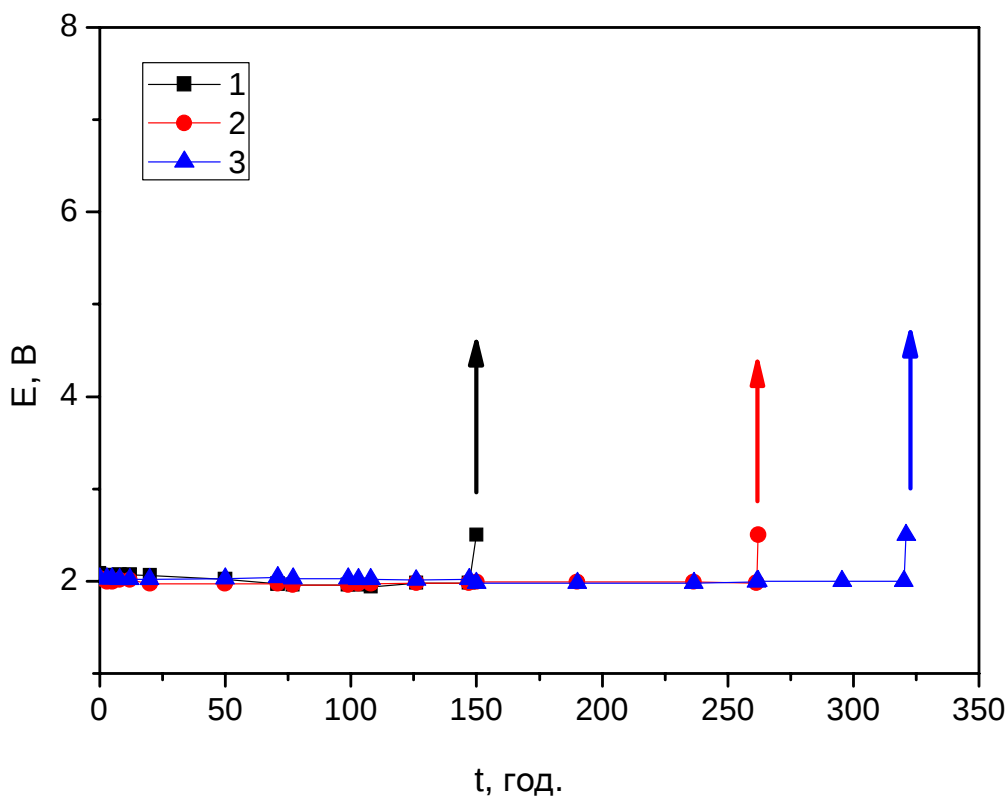


Рис 8.17. Залежність потенціалу від часу поляризації при  $500 \text{ мА/см}^2$  в  $1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$  для електродів, одержаних з електроліту складу:  $0,1 \text{ М Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,1 \text{ М CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ , на різних підложках: 1) Ti-Pt ( $230^\circ\text{C}$ ); 2) Ti-Pt ( $310^\circ\text{C}$ ); 3) Ti-Pt ( $410^\circ\text{C}$ )

Таким чином, як впливає з наведених даних (рис. 8.17), використання запропонованого способу одержання перехідного шару веде до збільшення терміну слугування анодів від 7,5 до 17,5 раз при тому ж вмісті платини в перехідному шарі.

Як і у випадку традиційного способу одержання перехідного шару (рис. 8.2), на термін слугування анодів практично не впливає товщина покриттів, одержаних з метансульфонатних електролітів, а також їх модифікування іонними добавками. Разом з тим, як впливає з рис. 8.18, ресурс роботи анодів

зростає більш ніж в 2 рази при використанні в якості активного покриття композита  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ .

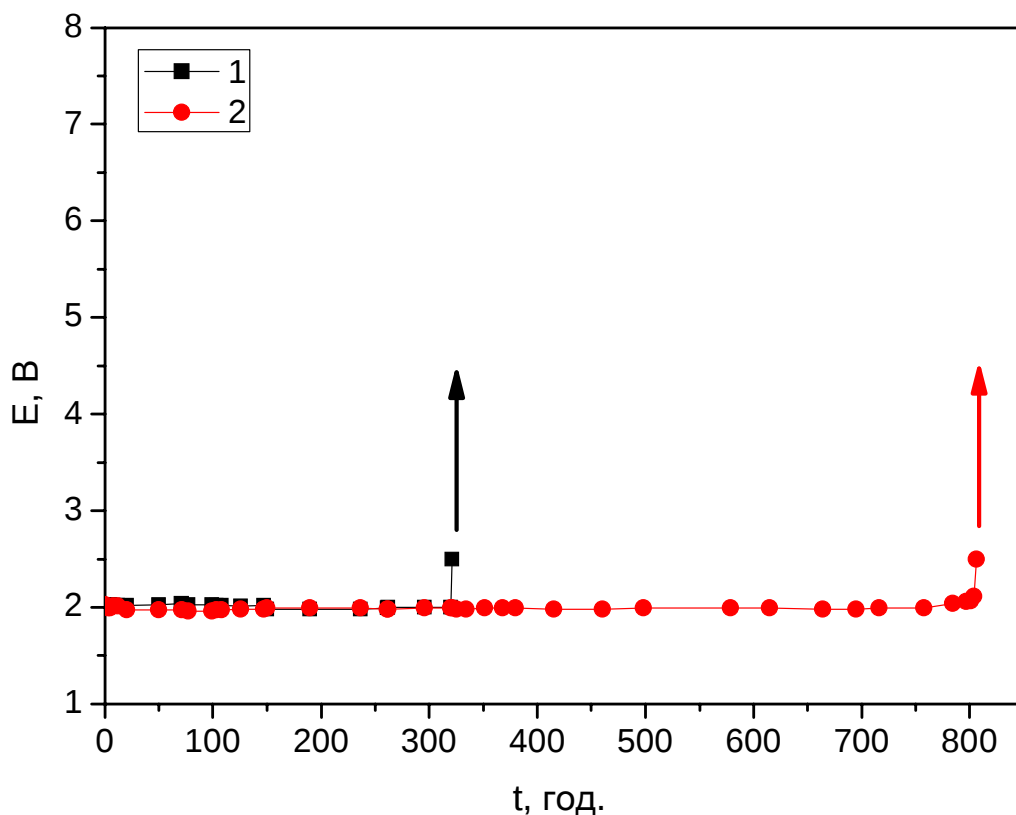


Рис 8.18. Залежність потенціалу від часу поляризації при  $500 \text{ мА/см}^2$  в  $1 \text{ М } \text{H}_2\text{SO}_4$  для електродів, одержаних з електролітів складу: 1 -  $0,1 \text{ М } \text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,1 \text{ М } \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ , 2 -  $0,1 \text{ М } \text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,1 \text{ М } \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 2 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2$  осаджених на підложку  $\text{Ti/Pt}$ , термооброблену при  $410^\circ\text{C}$

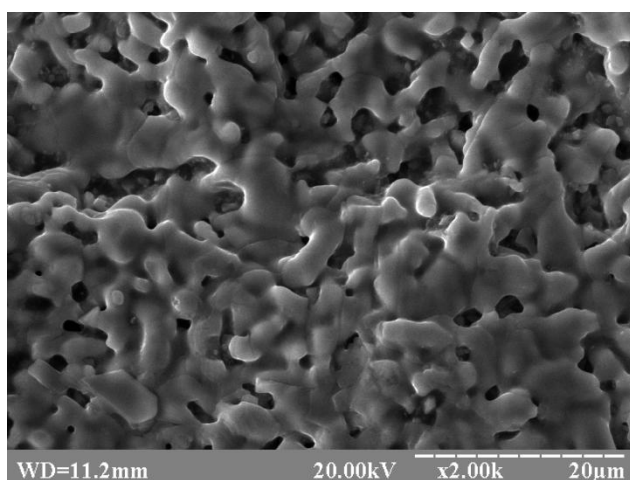
Таким чином, використання перехідних шарів на титані, одержаних комбінованим електрохімічно-піролітичним методом і композиту  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ , осадженого із суспензійних метансульфонатних електролітів, дозволяє збільшити термін слугування анодів приблизно в 40 раз. Одержані результати дозволяють вважати розроблені аноди перспективними для промислового застосування. Навіть повне механічне руйнування активного шару не приводить до деструктивних змін перехідного шару, що дає можливість

багаторазового використання титанової підложки з перехідним шаром даного типу при виготовленні МЗА з активним покриттям на основі плюмбум(IV) оксиду.

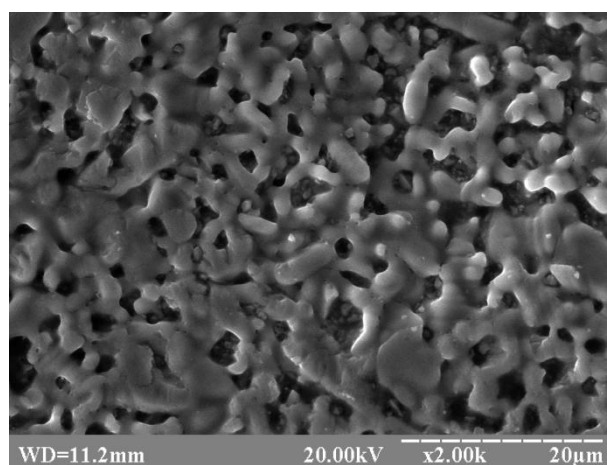
## **8.2. Підложки на основі Ebonex<sup>®</sup> з перехідним шаром, що містить платину**

Матеріали на основі субоксидів титану, які в даний момент випускають у промислових масштабах під торговельної маркою Ebonex<sup>®</sup>, становлять значний інтерес для їх використання в якості підложок для складових малозношуваних анодів у зв'язку з високою електропровідністю і задовільними механічними властивостями. Разом з тим, сам Ebonex<sup>®</sup> має низку недоліків, які роблять недоцільним його використання в незмінному вигляді у зв'язку зі схильністю до пасивації при анодній поляризації за рахунок збільшення кількості кисню до стехіометричного значення, що приводить до утворення в часі титан(IV) оксиду. Останній є напівпровідником n-типу з низьким вмістом носіїв. При цьому МЗА з підложкою даного типу будуть виходити з ладу не лише за рахунок механічного руйнування активного шару каталізатора, але і через значне зростання потенціалу анода, обумовленого пасивацією підложки. Для усунення цих недоліків необхідне створення перехідного шару між Ebonex<sup>®</sup> і активним покриттям, наприклад, за рахунок нанесення тонкого шару металів платинової групи [432–437], які будуть використані в якості донорів носіїв струму в напівпровіднику і перешкоджати пасивації підложки. При цьому, у якості додаткових параметрів, що впливають на склад і властивості перехідного шару можливо використовувати температуру і час оброблення в кисневмісній атмосфері. Процедура одержання матеріалів даного типу складалася із трьох стадій: попереднє механічне і хімічне оброблення комерційного Ebonex<sup>®</sup>, електролітичне нанесення тонкого не суцільного шару платини на поверхню підложки з наступним термічним обробленням на повітрі.

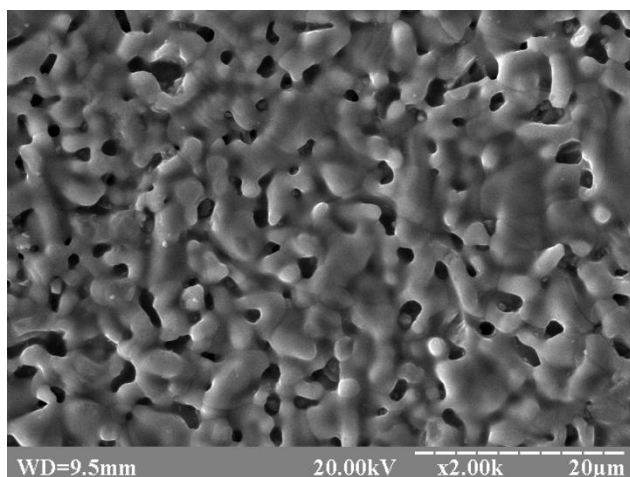
У першу чергу розглянемо вплив умов одержання перехідних шарів на морфологію поверхні та їх фазовий склад. Як випливає з рис. 8.19, вихідний Ebonex<sup>®</sup> має типову морфологію для матеріалів, одержуваних з порошків шляхом спікання в інертній або відновній атмосфері і характеризується досить розвиненою пористою поверхнею. Зі зростанням температури спостерігається поступове руйнування оплавлених аморфних зон з появою хаотично орієнтованих дрібних кристалів. Цьому також сприяє збільшення тривалості термічного оброблення (рис. 8.20).



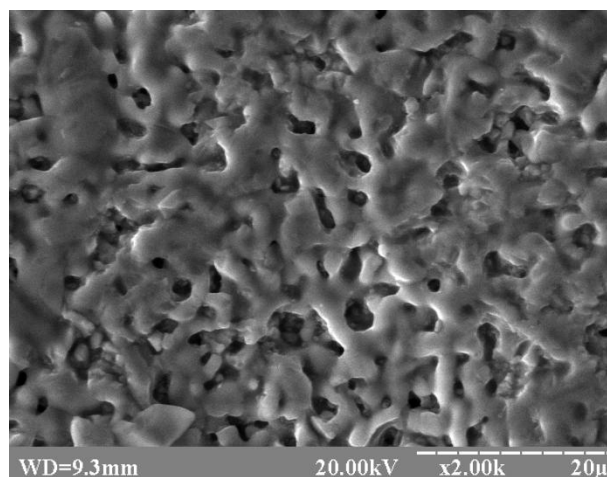
а



б



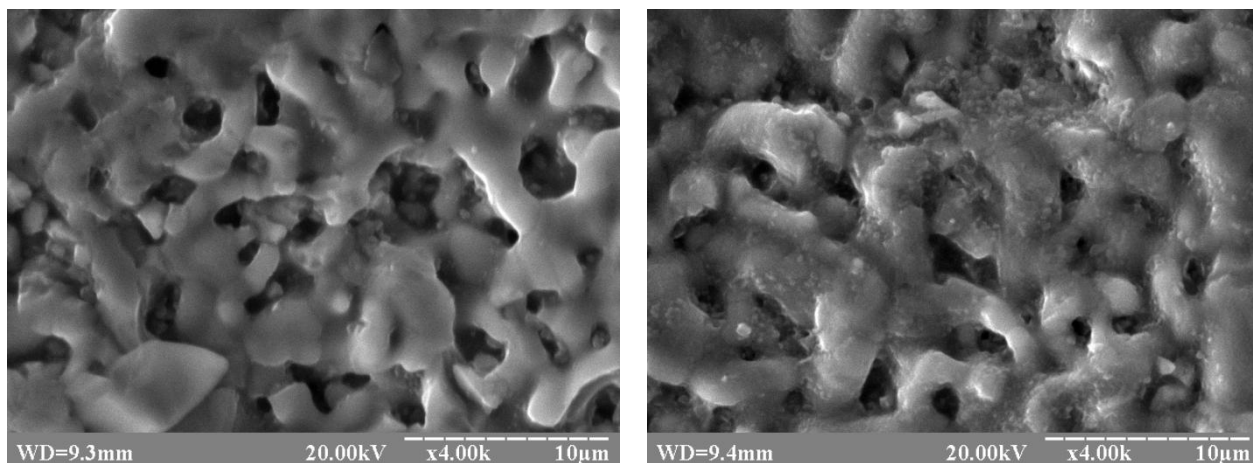
в



г

Рис. 8.19. Мікрофотографії (СЕМ) поверхні Ebonex<sup>®</sup> (а), термообробленого протягом 1 години при різних температурах: б – 230 °С; в – 310 °С; г – 410 °С

Слід припустити, що спостережувані відмінності в морфології обумовлені як зміною хімічного, так і фазового складу оксидів титану за рахунок їх доокиснення киснем повітря. Разом з тим, спостережувані зміни є досить повільними через відносно низький парціальний тиск кисню і незначних швидкостей дифузії у твердій фазі.

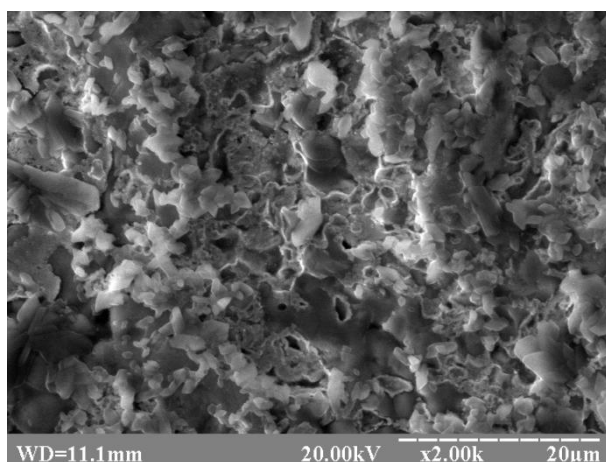


а

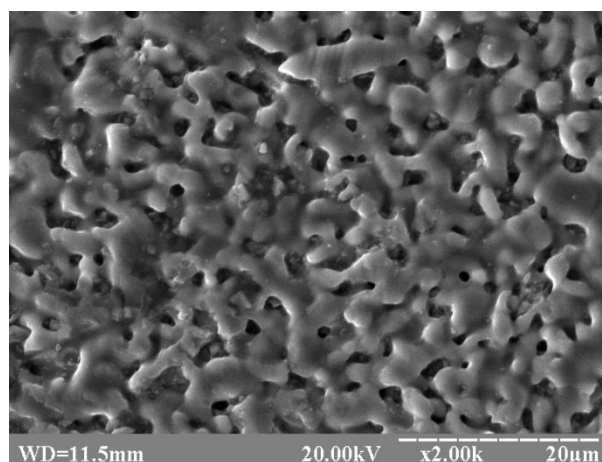
б

Рис. 8.20. Мікрофотографії (SEM) поверхні Ebonex<sup>®</sup>, термообробленого при 410 °C протягом різного часу: а – 1 година; б – 4 години

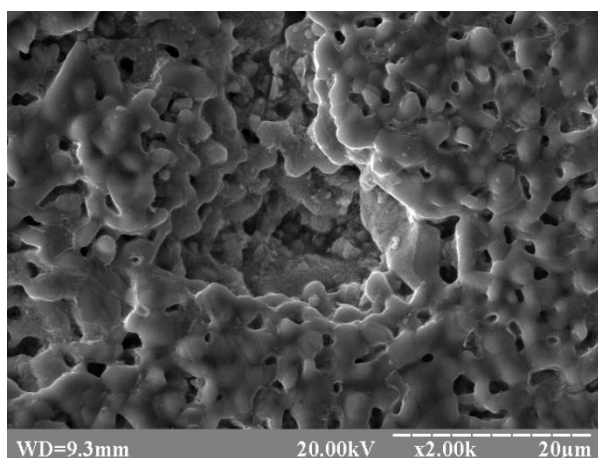
Як впливає з рис. 8.21, при електрохімічному осадженні 2 мг/см<sup>2</sup> платини на поверхню Ebonex<sup>®</sup>, покриття металом не є суцільним і являє собою окремі островці зі слабо вираженою кристалічністю. Термооброблення покриття приводить до зміни його морфології, яка відрізняється від Ebonex<sup>®</sup> лише наявністю як би вплавлених у підложку дрібних кристалів платини. Одержані результати вказують не тільки на можливість термодифузії металу, але й на його хімічну взаємодію як з киснем повітря, так і оксидами титану.



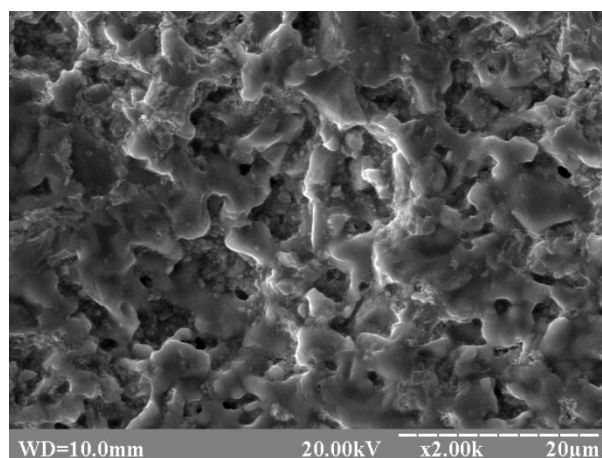
а



б



в



г

Рис. 8.21. Мікрофотографії (СЕМ) поверхні Ebonex<sup>®</sup>/Pt (а), термообробленого протягом 1 години при різних температурах: б – 230 °С; в – 310 °С; г – 410 °С

Для оцінювання змін фазового складу електродів залежно від умов їх одержання були проведені дослідження методом рентгено-фазового аналізу (РФА). Згідно з літературними даними [438–447], основу матеріалу–кераміки Ebonex<sup>®</sup> складають оксиди титану загальної формули  $Ti_nO_{2n-1}$  ( $n = 4-10$ :  $Ti_4O_7$ ,  $Ti_5O_9$ ,  $Ti_6O_{11}$ ,  $Ti_7O_{13}$ ,  $Ti_8O_{15}$ ,  $Ti_9O_{17}$ ,  $Ti_{10}O_{19}$ ).

Результати РФА зразків представлені в табл. 8.4.

Результати РФА зразків Ebonex<sup>®</sup>, не покритих платиною

| Характеристика зразка (темп., час обробл.) | Фазовий склад, ПГ/СП <sup>1</sup>                                     | Параметри елементарного гнізда (Å, °) <sup>2</sup> |             |              | Літ. |
|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-------------|--------------|------|
|                                            |                                                                       | $a / \alpha$                                       | $b / \beta$ | $c / \gamma$ |      |
| Ebonex <sup>®</sup>                        | Ti <sub>6</sub> O <sub>11</sub> <i>P-1</i> / <i>ap34</i>              | 5.554/89.81                                        | 7.128/79.78 | 9.715/71.51  | 451  |
| Ebonex <sup>®</sup><br>230 °C, 1 год.      | Ti <sub>5</sub> O <sub>9</sub> <i>P-1</i> / <i>ap28</i>               | 5.567/69.80                                        | 7.114/74.97 | 8.485/71.52  | 452  |
|                                            | Ti <sub>6</sub> O <sub>11</sub> <i>P-1</i> / <i>ap34</i>              | 5.553/89.78                                        | 7.127/79.76 | 9.716/71.48  | 451  |
|                                            | TiO <sub>2</sub> hollandite <i>I4/m</i> / <i>ti24</i>                 | 10.061                                             |             | 2.944        | 450  |
| Ebonex <sup>®</sup><br>310 °C, 1 год.      | Ti <sub>6</sub> O <sub>11</sub> <i>P-1</i> / <i>ap34</i>              | 5.553/89.77                                        | 7.126/79.77 | 9.716/71.51  | 451  |
|                                            | TiO <sub>2</sub> hollandite <i>I4/m</i> / <i>ti24</i> НФ <sup>3</sup> | 10.240                                             |             | 2.870        | 450  |
| Ebonex <sup>®</sup><br>410 °C, 1 год.      | Ti <sub>5</sub> O <sub>9</sub> <i>P-1</i> / <i>ap28</i>               | 5.565/69.81                                        | 7.112/75.01 | 8.483/71.55  | 452  |
|                                            | Ti <sub>6</sub> O <sub>11</sub> <i>P-1</i> / <i>ap34</i>              | 5.548/89.77                                        | 7.122/79.76 | 9.712/71.51  | 451  |
|                                            | TiO <sub>2</sub> hollandite <i>I4/m</i> / <i>ti24</i>                 | 10.178                                             |             | 2.981        | 450  |
|                                            | TiO <sub>2</sub> rutile <i>P42/mnm</i> / <i>tp6</i>                   | 4.595                                              |             | 2.950        |      |
| Ebonex <sup>®</sup><br>410 °C, 4 год.      | Ti <sub>6</sub> O <sub>11</sub> <i>P-1</i> / <i>ap34</i>              | 5.540/89.85                                        | 7.141/79.87 | 9.731/71.70  | 451  |
|                                            | TiO <sub>2</sub> hollandite <i>I4/m</i> / <i>ti24</i>                 | 10.261                                             |             | 2.870        | 450  |
|                                            | TiO <sub>2</sub> rutile <i>P42/mnm</i> / <i>tp6</i>                   | 4.603                                              |             | 2.966        |      |

Примітки:

<sup>1</sup> Просторова група / Символ Пірсона. Наведена стандартизована метрика елементарного гнізда.<sup>2</sup> Наведені уточнені параметри із середніми стандартними відхиленнями 0,005 для періодів і 0,01 для кутів.<sup>3</sup> Не ідентифікована фаза. Фактично, чітко проявляється один максимальний пік при ~ 14.80 °2θ.

При цьому склад конкретних матеріалів залежить від методики їх одержання. Як правило, основними формами субоксидів титану, що входять до складу Ebonex<sup>®</sup>, є  $Ti_4O_7$ ,  $Ti_5O_9$  і  $Ti_6O_{11}$ . Із кристалохімічної точки зору загальними для них є триклинна симетрія і подібна метрика елементарного гнізда. Це ускладнює проведення РФА на прецизійному рівні, тому що кристалічна структура всіх цих фаз встановлена методами монокристалу. При цьому теоретичні дифрактограми однієї і тієї ж фази можуть різнитися інтенсивностями максимальних піків, появою додаткових максимумів, перекриттям максимумів у присутності у зразку двох і більш споріднених фаз.

Як впливає з одержаних даних, основною фазою комерційного Ebonex<sup>®</sup> є  $Ti_6O_{11}$ . При термообробленні система починає добирати кисень за рахунок доокиснення субоксидів киснем повітря і уже при температурі 230 °C в якості однієї з фаз з'являється голандит, що представляє собою гідратовану форму титан(IV) оксиду у вигляді  $TiO_2(H)$ , що забезпечує полегшену дифузію платини по решітці [448, 449]. Ця поліморфна форма містить у собі подвійний ланцюжок октаедрів  $TiO_6$  утворюючих (2x2) тунелі. При термообробленні фаза  $Ti_6O_{11}$  як би розщеплюється на дві –  $Ti_5O_9$  і  $TiO_2$ , що пов'язано з низькою швидкістю дифузії кисню у твердій фазі. У зв'язку із цим більш термодинамічно стабільний титан(IV) оксид як би «добирає» кисень із фази  $Ti_6O_{11}$ . З подальшим збільшенням температури при фіксованому часі оброблення трансформація системи триває і при 310 °C і замість  $Ti_5O_9$  з'являється нова фаза оксиду титану, ідентифікована вперше. При температурі 410 °C кількість кисню в системі зростає, що приводить до додаткової появи  $TiO_2$  у вигляді рутилу. При цьому збільшення часу оброблення веде до повного зникнення фази  $Ti_5O_9$ . Таким чином, температура і час оброблення Ebonex<sup>®</sup> значно впливає на фазовий склад системи.

Як впливає з одержаних даних (рис. 8.22), зі збільшенням температури і часу оброблення ступінь кристалічності зерна фази платини збільшується – спостерігається перехід від напівморфних гало на зразках без термооброблення до рефлексів, що задовільно сформувалися, для матеріалів,

одержаних при температурі 410 °С. Параметр елементарного гнізда граніцентованої кубічної решітки платини в якості фази покриття (facecenteredcubic (fcc), структурний тип міді) рівний  $a \sim 3.90 \text{ \AA}$ , що трохи менше, ніж для металургійної платини ( $a = 3.9236 \text{ \AA}$ ). У зв'язку з тим, що рефлекси платини від покриття перетинаються із групами рефлексів підложки фаз Ebonex<sup>®</sup>, точне визначення параметра елементарного гнізда, а також визначення розмірів зерен фази платини практично неможливо.

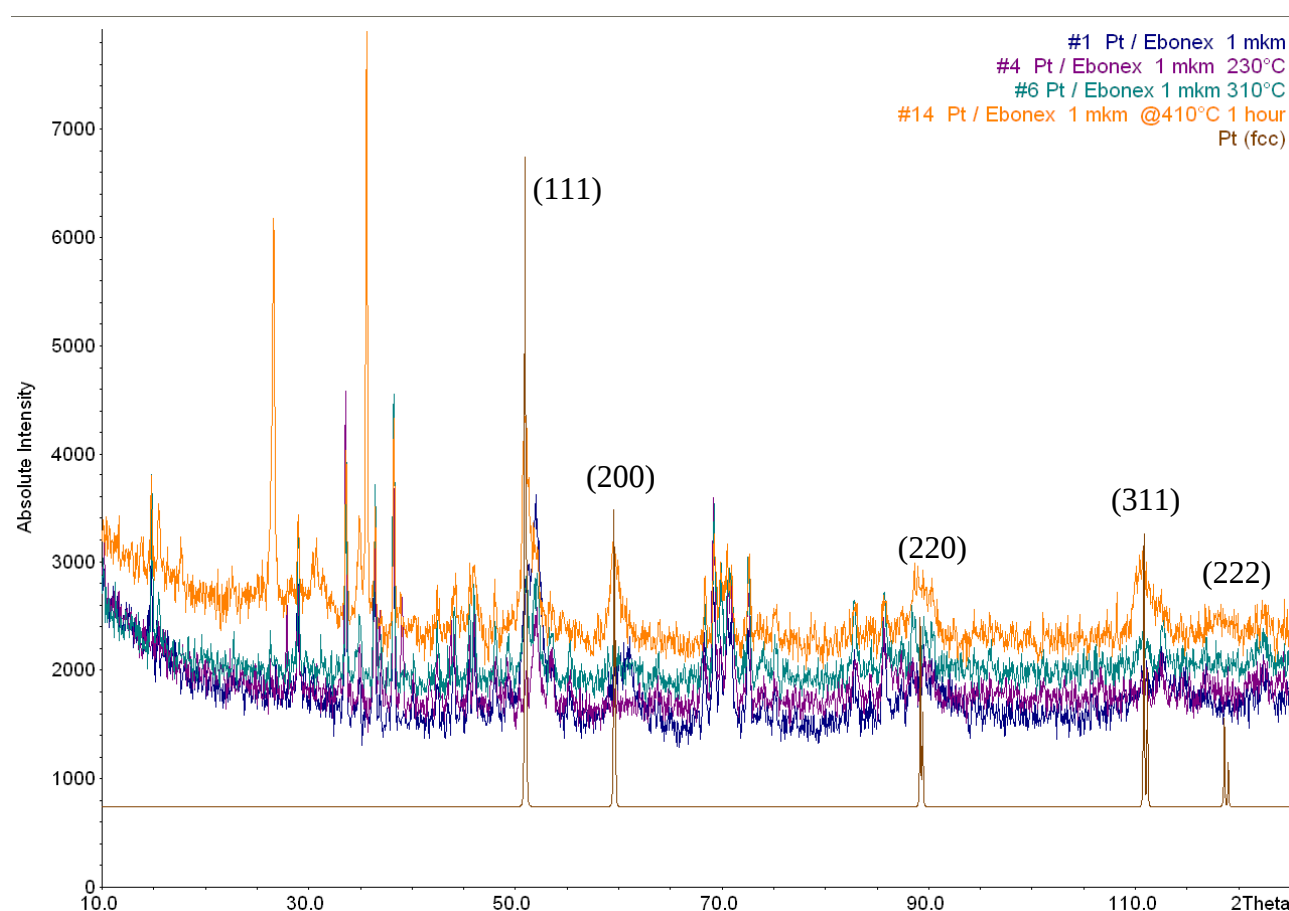


Рис.8.19. Порівняння зразків Ebonex<sup>®</sup>/Pt і теоретичної дифрактограми чистої платини (fcc, структурний тип міді, просторова група  $Fm-3m$ ,  $a \sim 3.90 \text{ \AA}$ ).

Кольорове маркування дифрактограм зразків наведене в правому верхньому куті, позначені індекси Міллера  $hkl$  для платини

Як випливає з результатів, наведених в табл. 8.5, при вищій температурі і збільшенні часу оброблення суттєво збільшуються розміри зерен і параметри елементарного гнізда для фази платини, наближаючись до металу, одержаного металургійним способом ( $a = 3.9236 \text{ \AA}$ ) ( $410^\circ\text{C}$ , 4 години). При цьому суттєво знижуються внутрішні напруження металевого покриття (практично в 4 рази), що дозволяє значно поліпшити механічну стабільність одержаного підшару в процесі експлуатації. Останнє особливо важливо, оскільки однією з основних проблем систем оксид-метал є напруги, які сколюють, призводять до швидкого механічного руйнування активного шару МЗА і, як результат, низького ресурсу роботи таких електродів.

Таблиця 8.5

Параметр елементарного гнізда фази платини (ПГ *Fm-3m*, СП *cf4*, структурний тип Cu) як складової покриття на Ebonex<sup>®</sup>/Pt і характеристики мікроструктури

| Характеристика зразка<br>(температура, час оброблення) | Параметр елементарного гнізда $a$ (Å) | Середній розмір доменів когерентного розсіювання (Å) <sup>1</sup> | Середнє максимальне внутрішнє напруження (%%) <sup>2</sup> |
|--------------------------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| Ebonex <sup>®</sup> /Pt                                | 3.840(3)                              | 47±23                                                             | 198(70)                                                    |
| Ebonex <sup>®</sup> /Pt<br>230 °C, 1 год.              | 3.842(4)                              | 46±24                                                             | 207(77)                                                    |
| Ebonex <sup>®</sup> /Pt<br>310 °C, 1 год.              | 3.854(8)                              | 53±19                                                             | 161(49)                                                    |
| Ebonex <sup>®</sup> /Pt<br>410 °C, 1 год.              | 3.898(3)                              | 67±16                                                             | 116(5)                                                     |
| Ebonex <sup>®</sup> /Pt<br>410 °C, 4 год.              | 3.9111(17)                            | 154±26                                                            | 51(8)                                                      |

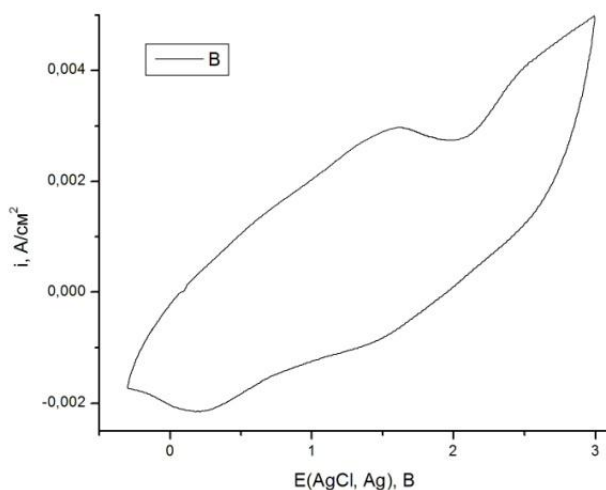
Примітки:

<sup>1</sup> В першому наближенні – середній розмір зерна фази

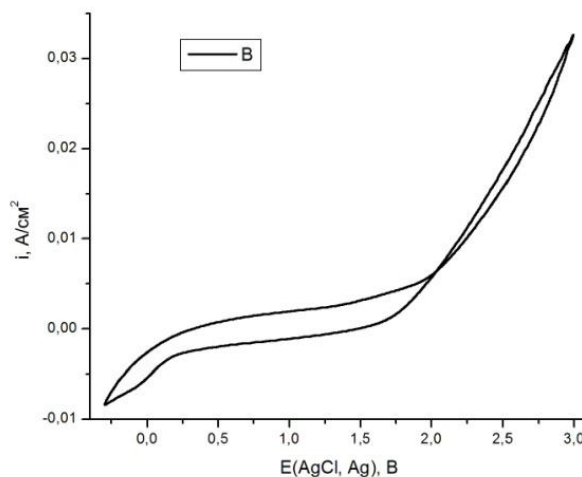
<sup>2</sup> Фактично деформація – мікронапруги в кристалічній решітці

При температурі оброблення  $310^{\circ}\text{C}$  для Ebonex<sup>®</sup> на рентгенівських дифрактограмах для Ebonex<sup>®</sup> з'являється відбиття при  $\sim 14.80^{\circ}2\theta$  не ідентифікованої фази (фактично, лише один максимальний пік), яке не зникає й у зразках Ebonex<sup>®</sup>/Pt. Правда, при цьому зменшується його інтенсивність. При температурі  $410^{\circ}\text{C}$  і вмісті платини  $2\text{ мг/см}^2$  на дифракційній картині чітко проявляються відбиття невідомої фази ( при  $2\theta (^{\circ}) / d (\text{\AA})$ :  $17.70 / 6.292$ ;  $26.60 / 4.208$ ;  $30.63 / 3.665$  і максимальне відбиття при  $35.59 / 3.168$ ). На жаль, цю фазу також не вдалося ідентифікувати за ймовірними варіантами відомих сполук. Можливо, це невідома раніше фаза системи Pt-Ti-O.

Таким чином, морфологія поверхні електродів, як і їх фазовий склад, залежать від товщини покриттів платиною, температури і часу оброблення. При термообробленні утворюється фаза титан(IV) оксиду голандит, існування якої полегшує дифузію платини вглиб підложки і може приводити до істотної зміни фізико-хімічних властивостей матеріалів. При температурі оброблення Ebonex<sup>®</sup>  $310^{\circ}\text{C}$  формується нова фаза оксиду титану, ідентифікована вперше. Встановлено, що без термооброблення платинове покриття в значній мірі є ренгеноаморфним, а його кристалічність зростає зі збільшенням температури і терміну оброблення. При цьому знижуються внутрішні напруження покриття практично в 4 рази. При температурі оброблення  $410^{\circ}\text{C}$  на зразках Ebonex<sup>®</sup>/Pt утворюється нова фаза, яка є невідомою раніше фазою системи Pt-Ti-O.



а



б

Рис. 8.23. ЦВА (100 мВ/с) в 1М хлорній кислоті для Ebopex<sup>®</sup> (а) і Ebopex<sup>®</sup> термообробленого при 410 °С протягом 4 годин (б)

Як впливає з ЦВА (рис. 8.23,а) Ebopex<sup>®</sup> характеризується значною поляризованістю, обумовленою високою перенапругою виділення кисню і водню в оксидах титану [443]. Значний струм зарядження вказує на пористу структуру матеріалу, що підтверджується даними СЕМ. Термооброблення при 410 °С протягом 4 годин приводить до помітного зростання струму РВК при незмінній перенапрузі процесу (рис. 8.23 б). Як було показано вище, в цих умовах у складі Ebopex<sup>®</sup> з'являються фази TiO<sub>2</sub> у вигляді голандиту і рутилу. Оскільки, при високих поляризаціях лімітуючою стадією РВК із кислих розчинів є перенесення першого електрона [166], наявність TiO<sub>2</sub> сприяє збільшенню швидкості реакції через зростання енергії зв'язку адсорбованих оксигенвмісних часточок з поверхнею електрода. Анодна галузь ЦВА характеризується наявністю гістерезису в галузі потенціалів виділення кисню. При цьому індукційний період процесу, імовірно, обумовлений низькою швидкістю адсорбції оксигенвмісних часточок.

Нанесення шару платини на Ebopex<sup>®</sup> приводить до збільшення активності електрода, що проявляється в зростанні струму і зниженні перенапруги електрохімічних процесів (рис. 8.24,а). ЦВА такого матеріалу

суттєво відрізняється від відповідної кривої для Ebonex<sup>®</sup> і за виглядом нагадує вольтамперограму для платинованого титану. Катодна галузь кривої характеризується наявністю піка відновлення оксидів платини. На анодній галузі ЦВА спостерігається пік десорбції водню при потенціалі 0,3 В, майданчик струму (1,0 – 1,4 В), що відповідає утворенню фазових оксидів платини і експонентне зростання струму в результаті реакції виділення кисню (РВК) при  $E \geq 1,4$  В.

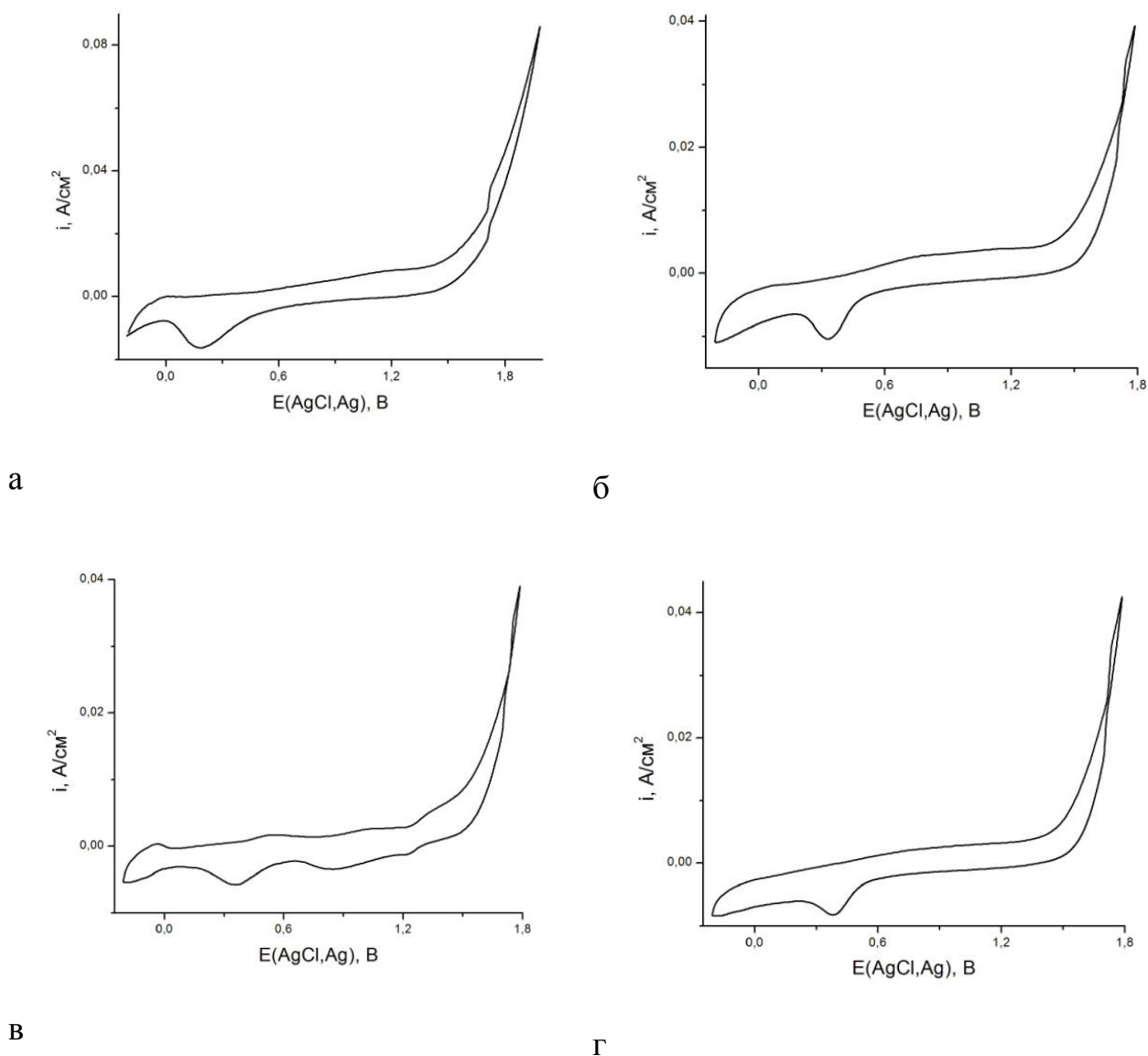


Рис. 8.24. ЦВА (100 мВ/с) в 1М хлорній кислоті для Ebonex<sup>®</sup>/Pt-електродів термооброблених при: а – без термооброблення; б – 230 °С; в – 310 °С; г – 410 °С

Термічне оброблення електродів не виявляє впливу на перенапругу виділення кисню, оскільки у всіх випадках електрохімічно активною залишається металева платина. Струм РВК знижується при термічному обробленні Ebonex<sup>®</sup>/Pt-електродів при 230 °С. Імовірно, це пов'язано з окисненням платини при взаємодії з киснем повітря та її дифузії в глиб підложки, що веде до зменшення її кількості на поверхні Ebonex<sup>®</sup>/Pt-електродів. Подальше збільшення температури оброблення не приводить до зміни струму РВК. В області потенціалів РВК на ЦВА, одержаних для термооброблених електродів спостерігається гістерезис, що вказує на наявність індукційного періоду процесу, обумовленого, швидше за все, повільною адсорбцією оксигенвмісних часточок на нестехіометричних сполуках оксидів титану.

Слід зазначити, що ЦВА Ebonex<sup>®</sup>/Pt, термообробленого при 310 °С, суттєво відрізняється від кривих, одержаних для інших електродів. В анодній і катодній частинах кривої спостерігаються майданчики і піки, що відповідають утворенню і відновленню різних фазових і хемосорбованих форм кисню. Імовірно, зміни у формі ЦВА обумовлені наявністю нової фази Ti-O для термообробленого при 310 °С Ebonex<sup>®</sup>.

Для термічно обробленого при 410 °С Ebonex<sup>®</sup>/Pt (рис. 8.24 г) майданчик струму, що відповідає утворенню фазових оксидів платини, відсутній. Це, швидше за все, обумовлене тим, що платина вже окиснена киснем повітря при термічному обробленні з утворенням стабільних фазових оксидів. Крім цього на ЦВА відсутній пік десорбції водню.

Для з'ясування відмінностей у природі і кількості оксидів платини, що утворюються в області потенціалів РВК на Ebonex<sup>®</sup>/Pt-електродах, використовували метод інверсійної вольтамперометрії з лінійним розгорненням потенціалу. Одержані дані представлені на рис. 8.25.

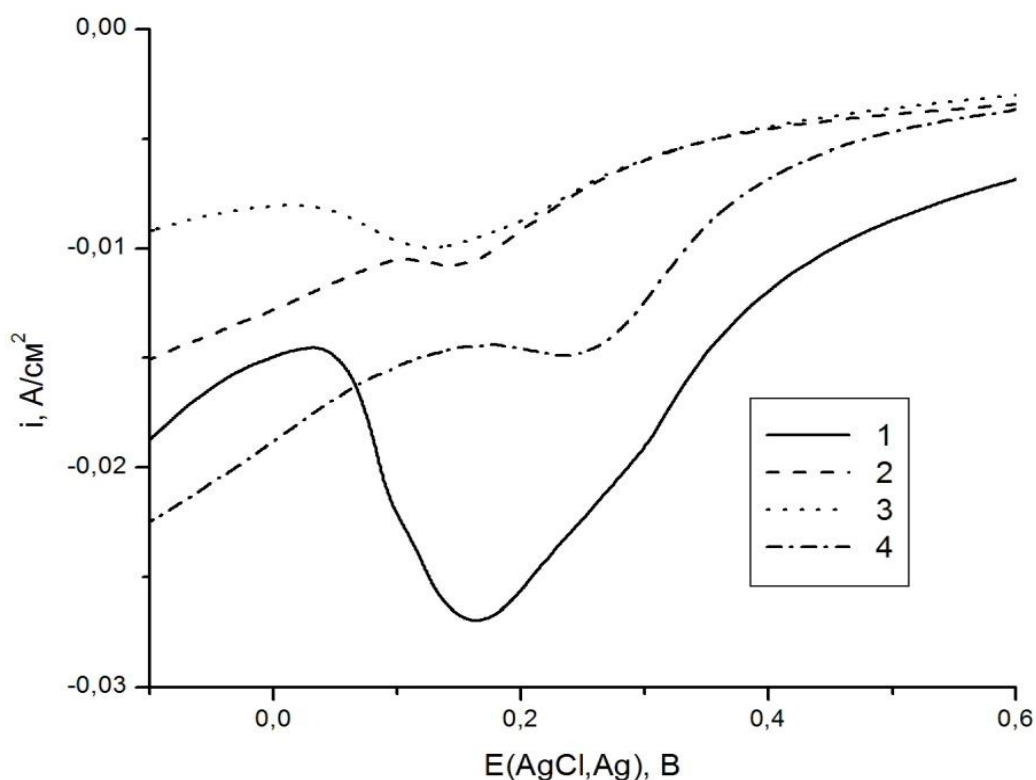


Рис. 8.25. Пік відновлення оксидів платини на ВА з лінійним розгорненням потенціалу при 100 мВ/с у розчині 1М хлорної кислоти для Ebonex<sup>®</sup>/Pt-електродів без термооброблення (1), термооброблених при 230 °С (2), 310 °С (3) і 410 °С (4)

Електрод, який не зазнав термооброблення, характеризується значним струмом зарядження і добре вираженим піком відновлення оксидів платини, що, швидше за все, обумовлено високою дисперсністю платиного покриття на поверхні. Термічне оброблення електрода при 230 і 310 °С веде до зниження струму піка фазових оксидів платини і незначному зменшенню його потенціалу. Спостережуваний ефект обумовлений, приблизно, зменшенням кількості електрохімічно активних сполук платини на поверхні за рахунок її дифузії вглиб підложки. Процеси термічної дифузії полегшують за рахунок утворення  $\text{TiO}_2$  у вигляді голандиту при термообробленні Ebonex<sup>®</sup>. Слід також зазначити падіння струму зарядження при термообробленні електрода, що є

додатковим доказом зменшення площі дійсної поверхні анода за рахунок спікання [453]. Збільшення температури оброблення до  $410^{\circ}\text{C}$  веде до зміни характеру піка катодного відновлення оксидів платини, яке, в основному, проявляється в значному зростанні потенціалу. При цьому також суттєво зростає струм зарядження. Спостережуваний ефект, згідно з даними рентгенівської дифракції, обумовлений утворенням змішаних оксидів титану і платини в результаті фазового перегрупування із частковим диспергуванням електрохімічно активних сполук Pt на поверхні електрода. Додатковим підтвердженням цьому є зміна морфології поверхні електрода. Слід також зазначити, що процеси дифузії Pt для такого електрода утруднюються, оскільки при високих температурах частина голандиту починає переходити в рутил.

На рис. 8.26 представлені ІВА з лінійним розгорненням потенціалу для Ebonex<sup>®</sup>/Pt (а), який не зазнав термічного оброблення і термообробленого при  $310^{\circ}\text{C}$  (б) залежно від швидкості розгорнення потенціалу.

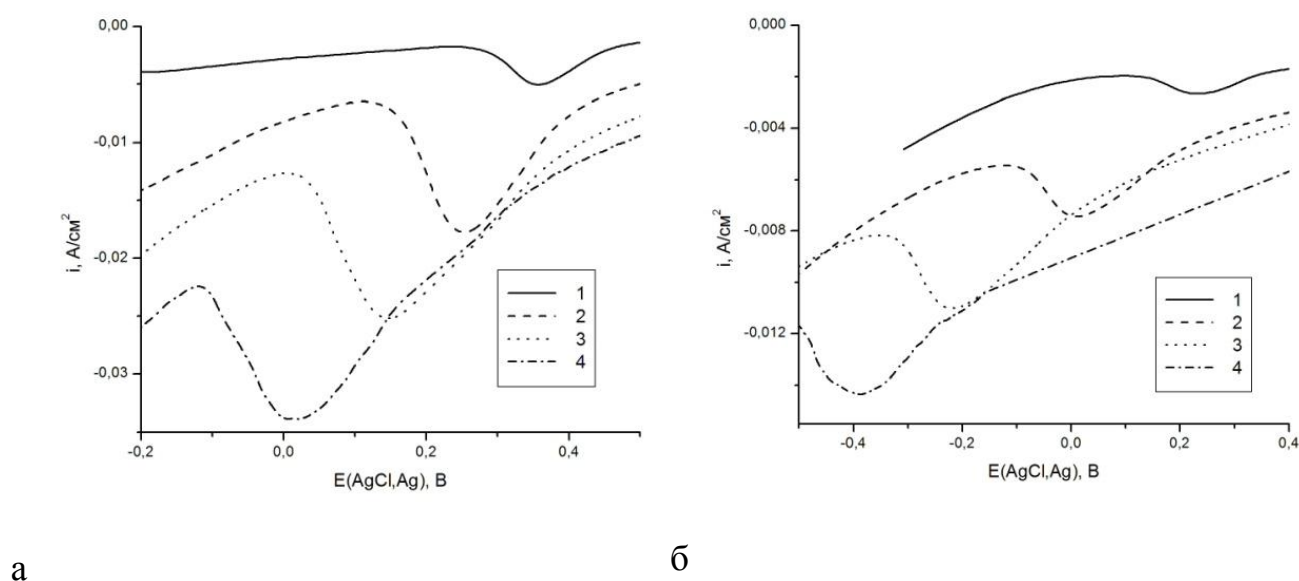


Рис. 8.26. Пік відновлення оксидів платини на Ebonex<sup>®</sup>/Pt без термооброблення (а) і термообробленому при  $310^{\circ}\text{C}$  (б) при різних швидкостях розгорнення потенціалу (мВ/с): 1 – 10; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 150

При збільшенні швидкості розгорнення в обох випадках спостерігається значний зсув потенціалу в негативну галузь, що свідчить про необоротне перенесення електрона, як і у випадку платинованих титанових електродів.

Залежність струму піка від квадратного кореня швидкості розгорнення для обох електродів є лінійною й підкоряється рівнянню Делахея [280]. Величини критерію Семерано для термообробленого при 310 °С і Ebonex®/Pt, який не зазнав термічного оброблення, були одержані з нахилу залежностей  $\lg E - \lg i$  і становлять 0,6 і 0,7 відповідно, що вказує на адсорбційні ускладнення процесу перенесення заряду.

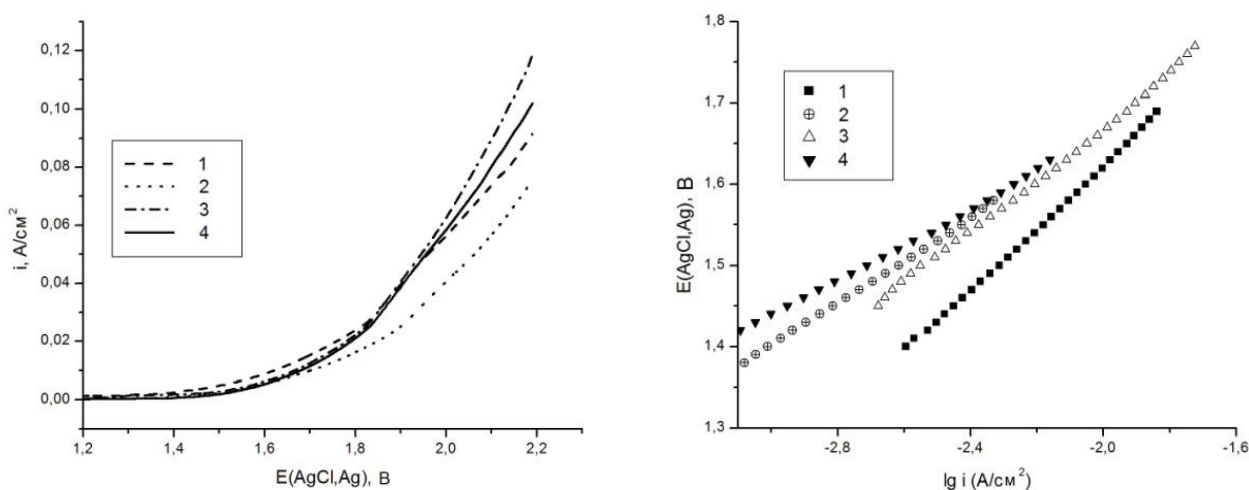


Рис.8.27. Поляризаційні криві (5 мВ/с) у розчині 1М хлорної кислоти на Ebonex®/Pt електродах одержані без термооброблення (1) і термооброблені при 230 °С (2), 310 °С (3) і при 410 °С протягом години (4)

На рис. 8.27 представлені поляризаційні криві для Ebonex®/Pt-електродів, одержані в розчині 1 М хлорної кислоти при швидкості розгорнення потенціалу, яка дорівнювала 5 мВ/с. У всіх випадках спостерігаються високі нахили поляризаційних кривих (табл. 8.6), побудованих у напівлогарифмічних координатах.

Таблиця 8.6

Величини нахилу напівлогарифмічних залежностей потенціалу від струму і напівпровідникові властивості Ebonex<sup>®</sup>/Pt-електродів

| Ebonex <sup>®</sup> /Pt -електрод |                            | Величина відрізка, що відтинається (a) і нахилу (b) поляризаційних кривих |       | Напівпровідникові характеристики |                                       |
|-----------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------------------------------------|-------|----------------------------------|---------------------------------------|
| Вміст Pt, мг/см <sup>2</sup>      | Температура оброблення, °C | a, В                                                                      | b, В  | E <sub>FB</sub> , В              | N×10 <sup>23</sup> , см <sup>-3</sup> |
| 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                                   |

Значення нахилів, які суттєво перевищують теоретично можливі, і лінійний характер наведених залежностей однозначно вказує на наявність напівпровідникової складової ємності електрода. У зв'язку із цим були проведені дослідження напівпровідникових властивостей Ebonex<sup>®</sup>/Pt-електродів методом електродного імпедансу.

Згідно з отриманими даними (рис. 8.28), досліджувані матеріали є напівпровідниками n-типу і при їх анодній поляризації вище потенціалу пласких зон, буде спостерігатися збідніння напівпровідника носіями. Це, у свою чергу, приведе до зменшення ємності напівпровідникової складової і, як результат, зростання нахилу поляризаційної кривій, побудованої в напівлогарифмічних координатах.

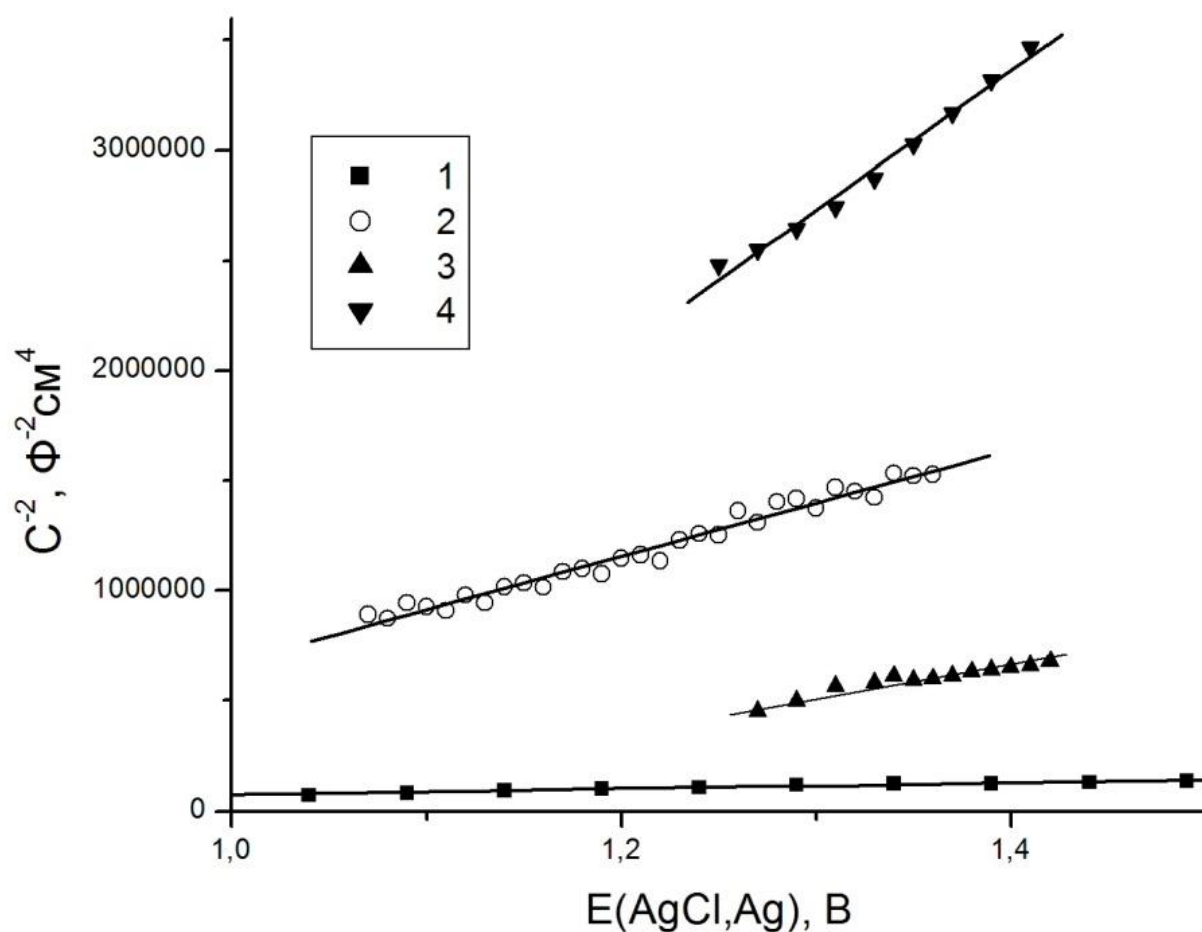


Рис.8.28. Графік залежності Мота-Шотки для Ebonex<sup>®</sup>/Pt електродів, одержаних без термооброблення (1) і термооброблених при 230 °С (2), 310 °С (3) і при 410 °С (4). Частота змінного струму 5 Гц

Зі збільшенням температури оброблення значення потенціалу плоских зон зростає (табл. 8.6), що може бути обумовлено термічною дифузією легуючого елемента (платини) вглиб Ebonex<sup>®</sup> і більш рівномірним його розподілом зі зростанням температури оброблення. При цьому знижується число носіїв, що викликане окисненням платини, у результаті чого зменшується число вільних електронів. Електроди, одержані термообробленням при 310 °С випадають із загальної закономірності. Імовірно, це обумовлено

утворенням при даній температурі нової фази Ti-O, яка може вносити свій внесок у напівпровідникові властивості одержаних таким способом матеріалів.

Як випливає з одержаних даних, спостерігається взаємозв'язок між піком відновлення кисню, потенціалом плоских зон і електрокаталітичною активністю термообробленого платинованого Ebonex<sup>®</sup>. Так, збільшення температури оброблення з 230 до 410 °С приводить до збільшення кількості електрики, що витрачається на відновлення оксидів платини, з 0,13 до 0,40 мКл і до зростання потенціалу плоских зон. При цьому електрокаталітична активність електрода стосовно реакції виділення кисню зростає майже в 1,5 рази (при потенціалі 2,2 В струм РВК збільшується з 76 до 102 мА/см<sup>2</sup>).

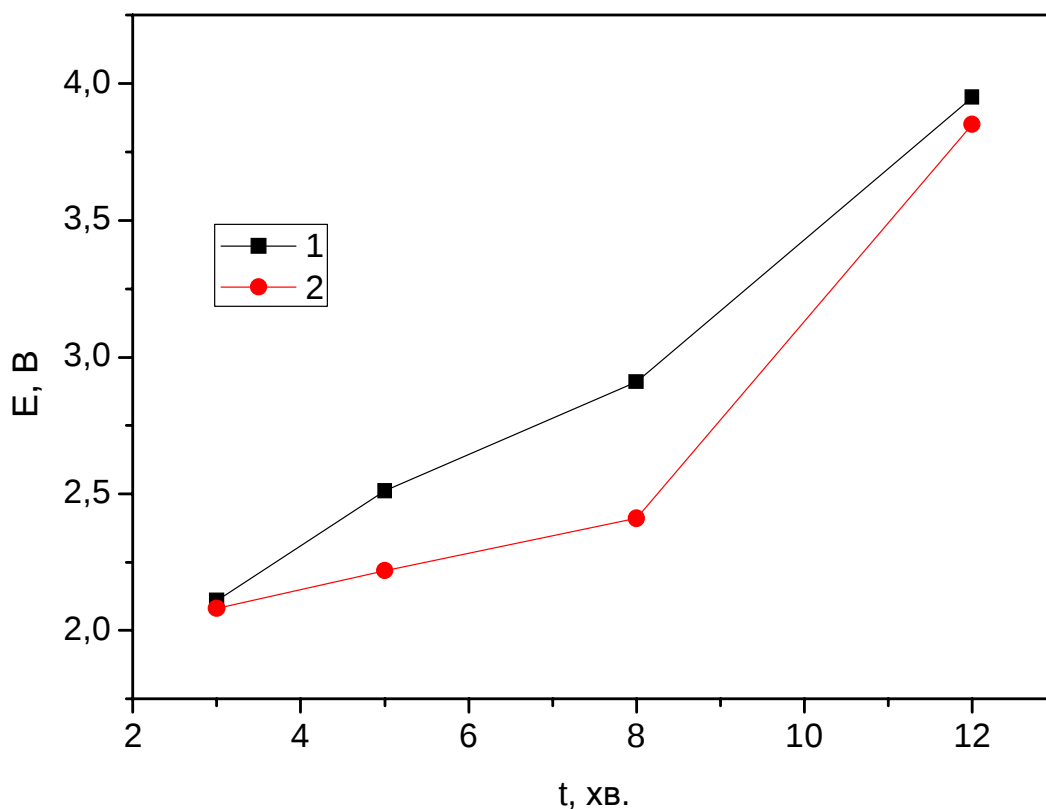


Рис 8.29. Залежність потенціалу від часу поляризації при 500 мА/см<sup>2</sup> в 1М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> для електродів, одержаних з електроліту складу 0,1 М Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 0,1 М CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, на різних підложках: 1) Ebonex<sup>®</sup>; 2) Ebonex<sup>®</sup>-Pt

Для зіставлення ресурсу роботи анодів на підложці з Ebopex<sup>®</sup> і активним шаром з матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду в першу чергу були одержані відомості про характеристики електродів, які не містили перехідного шару, модифікованого платиною. Як показали дослідження, при використанні стандартного метансульфонатного електроліту ( $0,1 \text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,1 \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) при густинах струму до  $10 \text{ mA/cm}^2$  осаджуються якісні діоксидносвинцеві покриття товщиною до 2 мм із 100% виходом за струмом. Одержані покриття мають гарну пластичність і адгезію до основи. Незважаючи на це, одержані дані вказують на надзвичайно низький ресурс роботи таких анодів, що становлять усього кілька годин, в умовах прискорених випробувань при анодній густині струму  $500 \text{ mA/cm}^2$  (рис. 8.29, кр. 1). Нанесення підшару платини ( $2 \text{ mg/cm}^2$ ) на поверхню Ebopex<sup>®</sup> практично не впливає на термін слугування анодів, хоч і відзначається деяке зниження потенціалу електрода при анодній поляризації (рис. 8.29, кр. 2).

Різке зростання потенціалу спостерігається при повному відшаровуванні діоксидносвинцевого покриття від підложки, а сам Ebopex<sup>®</sup>, у тому числі і з нанесеним несучільним шаром платини, легко піддається пасивації при високих анодних густинах струму. Спостережуваний ефект обумовлений сильним розігріванням Ebopex<sup>®</sup> при значних густинах струму через його досить низьку провідність, що і викликає розтріскування та повне відшаровування плюмбум(IV) оксиду в умовах прискорених ресурсних випробувань. Разом з тим, при анодних густинах струму не більш  $100 \text{ mA/cm}^2$  такі електроди працюють сотні годин при стабільному потенціалі і без помітних механічних руйнувань активного покриття.

Як впливає з одержаних даних (рис. 8.30), використання перехідного платиновміщуючого шару, одержаного комбінованим електрохімічно-піролітичним методом дозволяє суттєво збільшити ресурс роботи анодів у режимі прискорених випробувань. Як і спостерігалось при формуванні перехідних шарів на титанових підложках, зі зростанням температури оброблення зростає термін слугування анодів при інших однакових умовах

(рис. 8.30). Максимальний ресурс роботи анодів спостерігається при температурі формування перехідного шару  $410^{\circ}\text{C}$ , який становить близько 105 годин у порівнянні з 8 годинами для Ebonex<sup>®</sup> і 20 годинами для стандартного варіанта виготовлення анода на тинановій підложці, тобто спостерігається збільшення терміну слугування в 12 і 5 раз, відповідно.

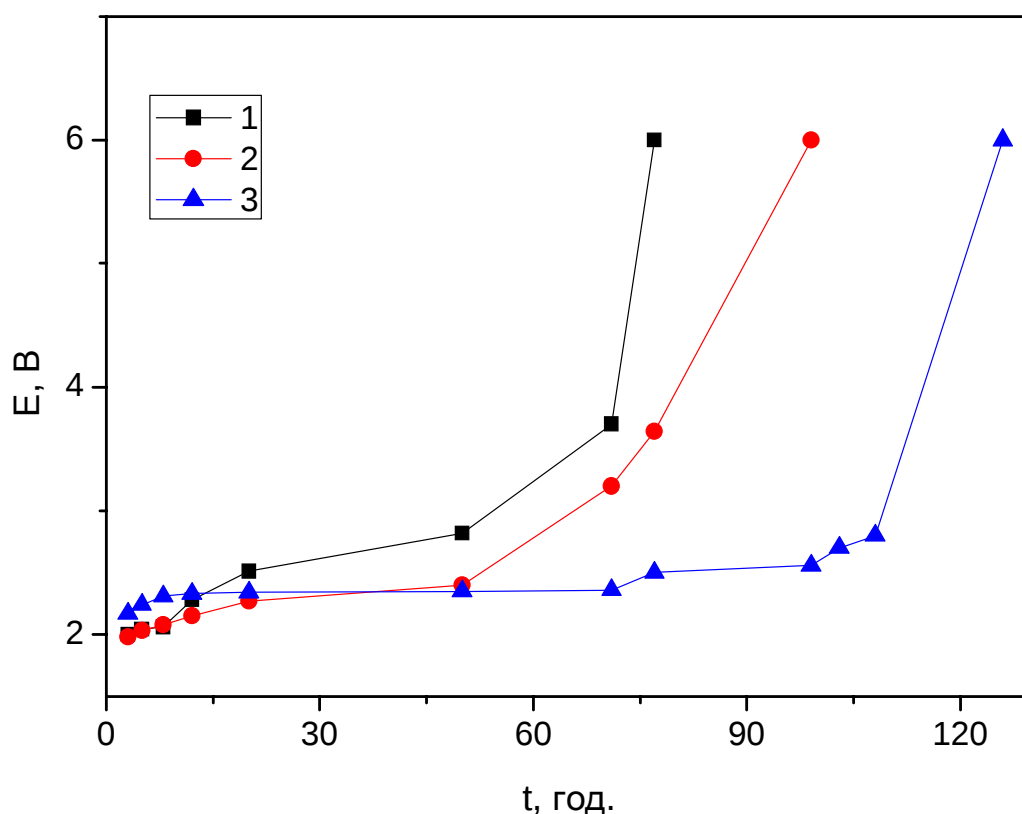


Рис 8.30. Залежність потенціалу від часу поляризації при  $500 \text{ мА/см}^2$  в  $1\text{М H}_2\text{SO}_4$  для електродів, одержаних з електроліту складу  $0,1 \text{ М Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,1\text{М CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ , на різних підложках: 1) Ebonex<sup>®</sup>-Pt ( $230^{\circ}\text{C}$ ); 2) Ebonex<sup>®</sup>-Pt ( $310^{\circ}\text{C}$ ); 3) Ebonex<sup>®</sup>-Pt ( $410^{\circ}\text{C}$ )

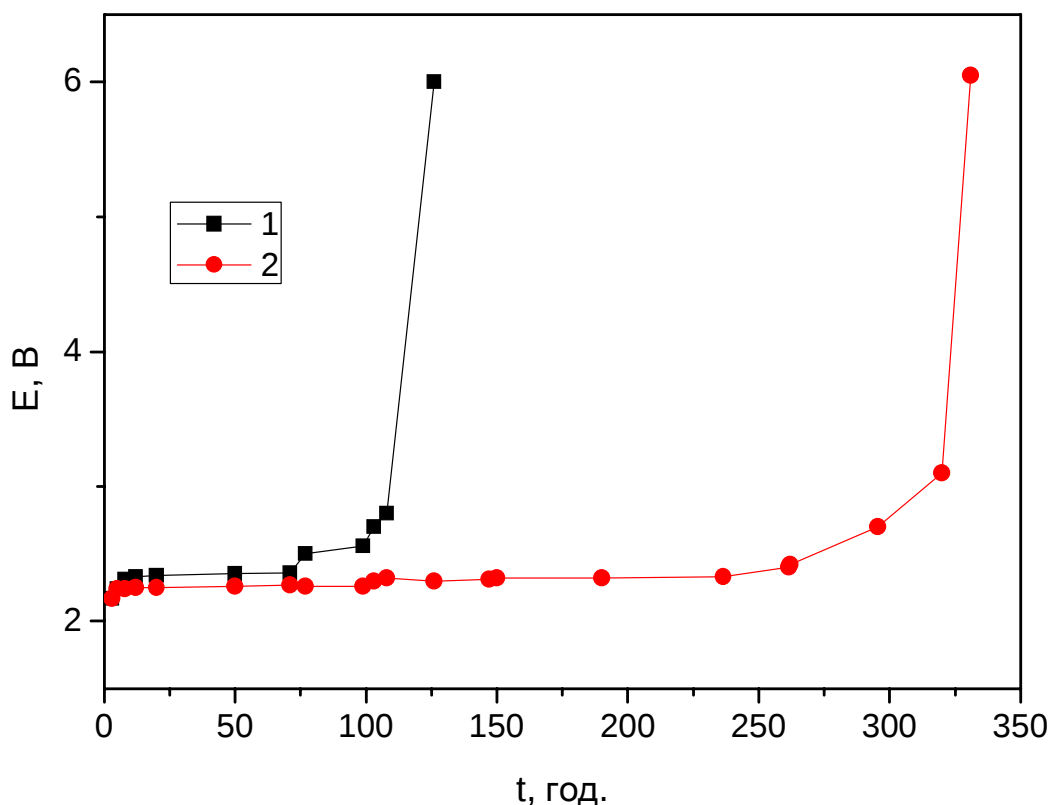


Рис 8.31. Залежність потенціалу від часу поляризації при  $500 \text{ мА/см}^2$  в  $1\text{М H}_2\text{SO}_4$  для електродів, осаджених на підложку Ebonex<sup>®</sup>/Pt, термооброблену при  $410^\circ\text{C}$  із електролітів складу: 1 -  $0,1 \text{ М Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,1\text{М CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ , 2 -  $0,1 \text{ М Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,1\text{М CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 2 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2$

Використання в якості активного покриття композиту  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ , осадженого із суспензійних метансульфонатних електролітів дозволяє досягти результату в прискорених випробуваннях в 325 години, що перевищує термін слугування стандартної системи 16 раз, хоч і майже 2, 5 рази поступається кращому результату, отриманому для перехідного шару, сформованому на титановій підложці.

Таким чином, використання в якості підложки Ebonex<sup>®</sup> з отриманим на ньому електрохімічно-піролітичним способом платиновміщуючого перехідного шару дозволяє одержати аноди з активним шаром на основі плюмбум(IV)

оксиду, які можуть бути використані в промислових умовах експлуатації при густинах струму не більше  $100 \text{ мА/см}^2$ . Разом з тим, розвинена поверхня Ebonex<sup>®</sup> не дозволяє його повністю захистити від можливої пасивації при порушенні суцільності активного шару, що створює проблеми для повторного використання підложек даного типу.

*Таким чином, на підставі наведених у даному розділі експериментальних даних можна зробити наступні висновки:*

*Використання комбінованого електрохімічно-піролітичного методу, що полягає в електроосадженні тонкого несучільного шару платини ( $2 \text{ г/см}^2$ ) на поверхню металевої (Ti) або оксидної (Ebonex<sup>®</sup>) підложки з наступним термообробленням в повітряній атмосфері дозволяє формувати композиційні перехідні шари, що представляють собою оксидтитанову матрицю, у якій диспергована металева платина.*

*Хімічний і фазовий склад одержаного шару, його фізико-хімічні, а також електрокаталітична активність стосовно реакції виділення кисню залежать від температури оброблення на повітрі. Напівпровідникові властивості композиційних перехідних шарів  $\text{Ti}_x\text{O}_y/\text{Pt}$  обумовлені утворенням титан(IV) оксиду, що є напівпровідником n-типу. При цьому зі збільшенням температури оброблення, як правило, зростає потенціал плоских зон і число носіїв. Аномально високі значення нахилів поляризаційних кривих РВК обумовлені присутністю напівпровідникової складової у вигляді зони об'ємного заряду.*

*Термін слугування МЗА з активним шаром на основі плюмбум(IV) оксиду, одержаного електроосадженням з метансульфонатних електролітів, практично не залежить від товщини покриття і модифікування його іонними добавками, однак для наноконпозиційних покриттів  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$  зростає приблизно в 2,5 рази в умовах прискорених випробувань при анодній густині струму  $500 \text{ мА/см}^2$ .*

*Термін слугування МЗА значною мірою визначається природою підложки і температурою формування перехідного шару. Максимальний*

*ресурс роботи анодів спостерігався при температурі оброблення 410<sup>0</sup>С як при використанні Ebonex<sup>®</sup>, так і титану в якості підложок. У першому випадку максимальна тривалість роботи анода в режимі прискорених випробувань при 500 мА/см<sup>2</sup> становила 325 годин, а в другому – близько 800 годин з активним покриттям PbO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, що перевершує стандартну систему в 16 і 40 разів, відповідно. Необхідно відзначити, що часткове або повне руйнування активного покриття на титановій підложці не приводить до руйнування перехідного шару. У зв'язку з недостатньою електропровідністю не рекомендується використовувати аноди з підложкою з Ebonex<sup>®</sup> при високих анодних густинах струму через їх розігрівання і прискорене механічне руйнування активного покриття.*

Основні наукові результати даного розділу опубліковані в роботах автора [454-460].

## РОЗДІЛ 9

### РЕКОМЕНДАЦІЇ З КЕРОВАНОГО СИНТЕЗУ І ЗАСТОСУВАННЯ ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗАТОРІВ НА ОСНОВІ $\text{PbO}_2$

Як було зазначено в попередньому розділі, основними вимогами до анодних матеріалів є їх висока електрокаталітична активність і селективність до цільового процесу, а також тривалий термін використання в реальних умовах експлуатації. Оскільки умови реалізації і природа цільового процесу сильно відрізняються, не існує універсального анодного матеріалу. Однак, це не означає, що створення анодів з заданими функціональними властивостями для конкретних задач є хаотичним і не має загальних закономірностей. На наш погляд найбільш раціональним підходом є використання базового матеріалу з задовільною усередненою електрокаталітичною активністю і селективністю до групи процесів, що реалізуються за участю оксигенвмісних радикалів при високих анодних потенціалах. Запропонований принцип дає можливість на першому етапі визначитись з природою електрокаталітичної матриці, та базовим підходом до її електрохімічного синтезу, що дасть можливість за рахунок зміни умов електролізу і природи електроліту, а також використання добавок у розчини спрямовано змінювати активність і селективність цільового процесу під конкретну задачу. Такий підхід також спрощує вирішення проблеми подовження терміну використання анодів в реальних умовах експлуатації за рахунок керування зазначеним параметром шляхом зміни природи перехідного шару між металічним колектором струму і оксидним електрокаталізатором.

### **9.1. Рекомендації з керованого синтезу матеріалів на основі $\text{PbO}_2$ з метансульфонатних електролітів**

Прикладом застосування запропонованого нами принципу є керований синтез електрокаталізаторів на основі  $\text{PbO}_2$  з метансульфонатних електролітів та їх застосування в процесах, що реалізуються при високих анодних потенціалах за участю оксигенвмісних радикалів. Як відомо, на електрокаталітичну активність оксидних матеріалів впливають дві групи факторів: структурні і хімічні. Оскільки у більшості випадків вони пов'язані між собою, розділити їх дуже важко. Разом з тим, в конкретних випадках їх вплив на електрокаталітичну активність та селективність за відношенням до цільового процесу може суттєво відрізнитись, то має сенс окремо розглянути можливість керованого впливу на структурні параметри і хімічний склад матеріалів на основі  $\text{PbO}_2$  при їх електроосажденні з метансульфонатних електролітів.

#### **9.1.1. Керування структурними параметрами $\text{PbO}_2$**

Морфологія покриттів на основі на основі  $\text{PbO}_2$  залежить від складу електроліту, густини струму осаждення і температури. Плюмбум(IV) оксид, осажденний з метансульфонатних електролітів, зазвичай являє собою агрегати хаотично орієнтованих кристалів субмікронних і нанорозмірів. В цілому у порівнянні з нітратними електролітами осади виглядають більш компактними і характеризуються меншим розміром кристалітів та полікристалічних блоків. Зростання густини струму, температури електроліту і його рН призводить до збільшення розмірів полікристалічних блоків. При цьому слід зазначити, що при густині струму  $10 \text{ мА/см}^2$  з'являються незвичні для  $\text{PbO}_2$  полікристалічні блоки циліндричної форми.

При введенні в розчин іонів Бісмуту, спостерігається значна зміна морфології поверхні, яка являє собою веретеноподібні зерна однакового

розміру і агрегати величиною  $< 2 \text{ }\mu\text{м}$ . Така морфологія може бути пояснена тим, що процес осадження оксиду перебігає через моношарове утворення ядра нової фази і лише потім зростання кристалів. Коли поверхня електрода повністю покривається невеликою кількістю оксиду, що осаджується, відбувається ущільнення шарів з утворенням макроскопічного осаду. Морфологія  $\text{PbO}_2\text{-Ce}$  більш упорядкована, поверхня складається із кристалів з вираженою орієнтацією граней. У структурі поверхні  $\text{PbO}_2\text{-Ce}$  спостерігаються більш виражені агрегати. Одержані результати вказують на те, що морфологія поверхні суттєво залежить від природи і концентрації іонної добавки.

Використання суспензійних електролітів з нанорозмірними часточками  $\text{TiO}_2$  призводить до значного зменшення розміру кристалітів та полікристалічних блоків  $\text{PbO}_2$  за рахунок появи нових центрів кристалізації. У цьому випадку знижується кількість полікристалічних блоків. Характерною рисою таких осадів є наявність дрібних кристалів, що зростають у напрямках, які відрізняються від пріоритетної кристалографічної орієнтації. Скупчення таких кристалів приводить до формування «пірамід».

Слід зазначити, що після використання  $\text{PbO}_2$  у якості анода, на поверхні осаду, одержаного з азотнокислого електроліту утворюється аморфний шар, що накриває кристалічні зони, тоді як на покритті, отриманому з метансульфонатного розчину, такий шар не утворюється, що вказує на більш високу стабільність останніх. В цілому, не залежно від умов електролізу і складу електроліту всі осади є компактними і не утворюють пористу структуру. Тривимірне зображення рельєфу поверхні показує, що покриття має шорсткувату поверхню в діапазоні  $90 - 200 \text{ нм}$ . Поверхня представлена добре орієнтованими діагональними рядами, що складаються із хаотично орієнтованих здіймань.

Порівняння електрокаталітичної активності матеріалів на основі  $\text{PbO}_2$  з морфологією одержаних осадів вказує на відсутність прямого взаємозв'язку між вищезазначеними параметрами. Разом з тим, збільшення поверхні електрода за рахунок зменшення розмірів полікристалічних блоків, в цілому, є

позитивним фактором, оскільки дозволяє підвищити загальний струм на аноді при фіксованій геометричній поверхні.

З точки зору можливого впливу на міцність зв'язку оксигенвмісних радикалів, адсорбованих на поверхні електрода при реалізації процесів, що реалізуються за високих анодних потенціалів, більш важливими можуть бути такі структурні параметри як текстура та фазовий склад матеріалів на основі  $\text{PbO}_2$ . Ці фактори можуть також вторинно впливати і на хімічний склад поверхні  $\text{PbO}_2$  за рахунок зміни кількості та природи катіонних вакансій, а також природу і поверхневу концентрацію оксигенвмісних сполук. На відміну від нітратних розчинів, застосування метансульфонатних електролітів різного складу дозволяє змінювати фазовий склад покриття в широких межах. В першу чергу слід зазначити, що додавання метансульфонату натрію в нітратний електроліт в концентрації 0,1 М призводить до зростання вмісту  $\alpha$ -фази з 15 до 41%. Подальше зростання концентрації  $\text{NaMs}$  практично не пливає на фазовий склад покриття. Разом з тим, зміна співвідношення між алотропними формами не призводить до появи нових кристалографічних орієнтацій  $\alpha$ - та  $\beta$ -фаз. Усі осади є полікристалічними. Максимальні інтенсивності проявляються для граней  $(110) 2\Theta = 25,40$ ,  $(011) 2\Theta = 31,90$  і  $(121) 2\Theta = 49,10$   $\beta$ -фази, а також  $(111) 2\Theta = 28,50$   $\alpha$ -фази.

Збільшення густини струму з 5 до 10  $\text{mA/cm}^2$  практично не впливає на фазовий склад та текстуру покриттів, в той час як зростання вмісту кислоти як в нітратних так і метансульфонатних розчинах з 0,1 М до 1,0 М призводить до суттєвого збільшення кількості  $\alpha$ -фази в покритті до 25 і 90% відповідно. Слід зазначити, що при низькій кислотності фазовий склад  $\text{PbO}_2$ , осадженого з нітратного та метансульфонатного електролітів практично не відрізняється. Разом з тим, при концентрації кислоти в електроліті 1,0 М у змішаних нітратно-метансульфонатних електролітах максимальна кількість  $\alpha$ -фази складає тільки 44%, що в 2 рази нижче у порівнянні з метансульфонатним електролітом з однаковою концентрацією іонів плюмбуму і метансульфонат-іонів (90%). Оскільки нітрат-іон не адсорбується на поверхні електрода і не утворює

комплексних сполук з  $\text{Pb}^{2+}$ , єдиним фактом впливу може бути додаткова наявність у розчині іонів натрію. Можливо, останні впливають на координацію води і її структуру в приелектродному шарі або на гідратацію метансульфонат-іонів, що в свою чергу може плинати на природу оксигенвмісних радикалів, що приймають участь у формуванні  $\text{PbO}_2$ .

Необхідно брати до уваги, що при осадженні покриттів невеликої товщини, певний вплив на його текстуру і фазовий склад може виявляти природа підложки. Цей ефект проявляється нетривалий час, а потім осадження здійснюється на плюмбум(IV) оксиді. Фазовий склад покриттів змінюється зі збільшенням товщини покриття, при цьому напрям цієї зміни залежить від вмісту метансульфонової кислоти в електроліті. При низькій концентрації (0,1 М) збільшення товщини покриття на порядок (до 500 мкм) веде до незначного зменшення вмісту  $\beta$ -фази (на 4%), тобто для систем даного типу зміною фазового складу зі збільшенням товщини покриття можна зневажити. Текстура одержаних покриттів також практично не відрізняється. Суттєво відмінна ситуація спостерігається при осадженні з електролітів з великою концентрацією метансульфонової кислоти (1,0 моль/дм<sup>3</sup>). Збільшення товщини покриття на порядок (до 500 мкм) приводить до істотного зменшення вмісту  $\alpha$ -фази (до 60%). При цьому подальше збільшення товщини покриття до 1000 мкм не приводить до зміни фазового складу покриттів. Текстура покриттів при збільшенні їх товщина також залишається практично незмінною.

Зростання температури метансульфонатних електролітів приводить до зростання вмісту  $\beta$ -фази. Разом з тим необхідно відзначити, що осади, одержані при 9<sup>0</sup>С випадають із загальної залежності, оскільки в них вміст  $\beta$ -фази суттєво більше, ніж при температурі 25<sup>0</sup>С. При цих умовах осаджуються покриття з низькою кристалічністю, тому частина  $\alpha$ -фази може бути в рентгеноаморфній формі за рахунок утворення кристалів нано- або субмікронних розмірів, що не можуть бути ідентифіковані методом рентгенофазового аналізу. Перемішування метансульфонатного електроліту призводить до збільшення вмісту  $\alpha$ -фази на 6% (до 27%) при практично незмінній текстурі покриттів. При перемішуванні

спостерігається зменшення інтенсивності основних граней, проте осад характеризується високим ступенем кристалічності.

Таким чином, основним фактором впливу на фазовий склад  $\text{PbO}_2$ , осадженого з метансульфонатних електролітів, є концентрація метансульфонової кислоти. Зміна її концентрації в розчині з 0,1 М до 1,0 М дає можливість підвищити кількість  $\alpha$ -фази в покритті з 17 до 90%.

Природа та концентрація іонних добавок суттєво впливає на фазовий склад та текстуру покриттів. При цьому слід зазначити, що в жодному випадку не були виявлені окремі фази, що містять сполуки модифікуючих елементів. Враховуючи незначний вміст їх в осаді навіть у випадку утворення таких фаз, їх кількість була б явно недостатньою для виявлення методом рентгенівської дифракції. Разом з тим, низка непрямих даних, зокрема, відмінності фазового складу і кристалографічної орієнтації окремих граней, вказує на можливість включення іонних добавок не тільки по місцях катіонних вакансій замість  $\text{Pb}^{2+}$ , але також і у вузли кристалічної решітки замість  $\text{Pb}^{4+}$ .

Як показали результати рентгенівської порошкової дифракції, усі досліджені зразки містили дві фази:  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  (структурний тип  $\text{Fe}_2\text{N}_{0.94}$ , просторова група  $Pbcn$ ) і  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  (структурний тип  $\text{TiO}_2$  рутилу, просторова група  $P42/mnm$ ). Відмінності спостерігалися тільки в співвідношенні цих двох фаз і в ступені кристалічності осадів. При цьому, іонні добавки, зазвичай, приводять до значного збільшення вмісту  $\beta$ -фази в осаді. Вміст кристалів з орторомбічною решіткою пропорційний кількості електрики (проінтегрована площа піка на хроноамперограмах), що витрачається на утворення двовірних зародків. Цей параметр запропоновано використовувати в якості кореляційного при прогнозуванні фазового складу одержаних покриттів.

При осажденні покриттів з метансульфонатних суспензійних електролітів з нанорозмірними частками дисперсної фази, залежність вмісту  $\alpha$ -фази плумбум(IV) оксиду від концентрації  $\text{TiO}_2$  у суспензійному електроліті має екстремальний характер. Положення максимуму і кількість  $\alpha$ -фази в ньому залежить від густини струму. Так, при  $5 \text{ мА/см}^2$  максимум спостерігається при

кількості  $\text{TiO}_2$  1,0 г/л в якому вміст  $\alpha$ -фази складає 33%, в той час як при 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$  екстремум зміщується до 2,0 г/л і складає 57%. Відсутність піків  $\text{TiO}_2$  на рентгенівських дифрактограмах, швидше за все, обумовлене нанорозмірами часточок дисперсної фази в композиційних матеріалах на основі плюмбум(IV) оксиду. Одержані дані дозволяють припустити, що наявність центрів кристалізації на частках дисперсної фази, як на поверхні електрода, так і в приелектродній зоні, полегшує кристалізацію  $\alpha$ -фази плюмбум(IV) оксиду. При цьому, значне зростання кількості таких часточок приводить до екранування поверхні, у результаті чого зростає поляризація і прискорюється накопичення  $\beta$ -фази. Саме цим і пояснюється екстремальна залежність фазового складу плюмбум(IV) оксиду від вмісту часточок дисперсної фази в суспензійному електроліті. Значне збільшення товщини композиційних покриттів (500 мкм), приводить до деякого зниження вмісту  $\alpha$ -фази плюмбум(IV) оксиду в покритті за інших рівних умов. При цьому екстремальний характер фазового складу покриття від концентрації часточок дисперсної фази в суспензійному електроліті зберігається. Досить цікавий ефект на фазовий склад плюмбум(IV) оксиду виявляє перемішування суспензійного електроліту. Якщо вміст часточок дисперсної фази перебуває на висхідній галузях кривої, то з перемішуванням вміст  $\alpha$ -фази зростає, а на спадній – падає. Так, наприклад, при 2,0 г/л  $\text{TiO}_2$  (анодна густина струму – 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) при перемішуванні вміст  $\alpha$ -фази збільшується з 57,3 до 76,0%, у той час як при 5,0 г/л  $\text{TiO}_2$  воно зменшується з 33,8 до 22,9%. Текстура покриттів у всіх випадках зберігається, однак введення часточок дисперсної фази приводить до значного зменшення розміру кристалів.

Таким чином, концентрація метансульфонової кислоти, природа і концентрація іонних добавок і нанорозмірних часточок дисперсної фази, густина струму, температура електроліту і гідродинамічні умови дозволяють змінювати морфологію, текстуру і фазовий склад матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду в широких межах в залежності від вимог конкретного процесу.

Встановити кількісну залежність електрокаталітичної активності від фазового складу матеріалів на основі  $\text{PbO}_2$  доволі важко, оскільки в присутності іонних добавок або часточок дисперсної фази відбуваються також значні зміни хімічного складу покриття як за рахунок включення добавок, так і природи оксигенвмісних часточок в місцях катіонних вакансій. Разом з тим, якщо розглядати електроліти, що складаються тільки з метансульфонату плюмбуму і метансульфонової кислоти, електрокаталітична активність за відношенням до окиснення органічних речовин ароматичної природа зростає з підвищенням вмісту  $\alpha$ -фази в  $\text{PbO}_2$ .

### 9.1.2. Керування хімічним складом $\text{PbO}_2$

Хімічний склад матеріалів на основі  $\text{PbO}_2$  може бути змінений за рахунок включення в осад іонних добавок або часточок оксидів дисперсної фази суспензійних електролітів. В першому випадку слід також приймати до уваги, вторинний вплив іонних добавок на координацію і міцністю зв'язку оксигенвмісних часточок в гідратованій та кристалічній зонах оксиду.

В першу чергу розглянемо можливість зміни хімічного складу матеріалів на основі  $\text{PbO}_2$  за рахунок їх мікрomodифікування іонними добавками. Як відомо, хімічний склад плюмбум(IV) оксиду описують досить складною формулою  $(\text{Pb}^{4+}_{(1-x-y)}\text{Pb}^{2+}_y\text{O}^{2-}_{(2-4x-2y)}\text{OH}^-_{(4x+2y)})$ , яка виходить з існування двох зон: гідратованої, що складається з іонів  $\text{Pb}^{2+}$ , асоційованих з відповідною кількістю гідроксил-іонів, і кристалічна, у якій іони  $\text{Pb}^{4+}$  у вузлах кристалічної решітки зв'язані з іонами Оксигену  $\text{O}^{2-}$ . Така будова плюмбум(IV) оксиду надає ряд можливостей для його модифікування іонними добавками різного типу, які здатні в результаті впровадження в базовий оксид заміщати як іони Плюмбуму  $\text{Pb}^{4+}$  і  $\text{Pb}^{2+}$ , так і оксигенвмісні іони  $\text{O}^{2-}$  і  $\text{OH}^-$ . Заміна і одних і інших приведе до зміни міцності зв'язків оксигенвмісних часточок на поверхні електрода, що у свою чергу може викликати істотну зміну електрокаталітичної активності матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду в реакціях, які перебігають при

високих анодних потенціалах за участю оксигенвмісних радикалів. При цьому, особливу увагу слід приділити іонним добавкам у високих (в порівнянні з місцями катіонних вакансій плумбум(IV) оксиду, у яких стандартно локалізовані  $\text{Pb}^{2+}$ ) ступенях окиснення +3 і +4, так і їх фторидним комплексам, оскільки близькість іонних радіусів деяких катіонів з  $\text{Pb}^{4+}$  і  $\text{Pb}^{2+}$ , а також фторид-іонів з  $\text{O}^{2-}$  і  $\text{HO}^-$  дозволяє сподіватися вірогідності іонного обміну як у кристалічній, так і гідратованій зонах (табл. 9.1).

Таблиця 9.1

Радіуси іонів в  $\text{PbO}_2$  та вибраних іонних добавок

| Іон  | $\text{Pb}^{2+}$ | $\text{Bi}^{3+}$ | $\text{Ce}^{3+}$ | $\text{Ni}^{2+}$ | $\text{Pb}^{4+}$ | $\text{Bi}^{5+}$ | $\text{Ce}^{4+}$ | $\text{Sn}^{4+}$ | $\text{OH}^-$ | $\text{O}^{2-}$ | $\text{F}^-$ |
|------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|---------------|-----------------|--------------|
| R, Å | <b>1,19</b>      | 1,03             | 1,02             | 0,79             | <b>0,78</b>      | 0,76             | 0,87             | 0,69             | <b>1,40</b>   | <b>1,21</b>     | 1,33         |

У всіх випадках кількість іонної добавки в оксиді не досягає навіть 2%, що вказує на певні труднощі їх локалізації в  $\text{PbO}_2$ , обумовлені як невеликою кількістю іонів  $\text{Pb}^{2+}$  у гідратованій зоні, так і геометричною невідповідністю. Додаткову складність викликає невідповідність зарядів іонів Плумбуму та іонних добавок, що викликає необхідність реорганізації оксигенвмісних іонів для відповідності принципу електронейтральності. Збільшення концентрації іонних добавок в електроліті осадження у всіх випадках веде до зростання вмісту модифікуючого елемента у плумбум(IV) оксиді. При рівних вихідних концентраціях в електролітах осадження кількості іонної добавки в плумбум(IV) оксиді зростає в ряду  $\text{Ni}^{2+} < \text{Ce}^{3+} < \text{Bi}^{3+}$ , в якому спостерігається також наближення до іонного  $\text{Pb}^{2+}$  у гідратованій зоні. Разом з тим, незважаючи на близькі іонні радіуси  $\text{Ce}^{3+}$  та  $\text{Bi}^{3+}$  і їх однакові заряди вміст цих іонних добавок в  $\text{PbO}_2$  відрізняється приблизно в 20 разів, що, скоріше за все, обумовлене різними швидкостями іонного обміну та реорганізації оксигенвмісних часточок. На різну природу останніх в сполуках  $\text{Ce}^{3+}$  і  $\text{Bi}^{3+}$ , що утворились в гідратованій зоні, вказує значна відмінність в спектрах РФС  $\text{O}1s$ . Для  $\text{Ce-PbO}_2$  значна частина оксигенвмісних часточок є інертними

(міцнозв'язаними), в той час як у випадку  $\text{Bi-PbO}_2$  більшістю вони є лабільними. Скоріш за все, така різниця у властивостях обумовлена різною стабільністю іонних добавок у процесі їх включення до складу  $\text{PbO}_2$ . Відповідно до даних РФС,  $\text{Bi}^{3+}$  знаходиться в покритті в первозданному вигляді, в той час як  $\text{Ce}^{3+}$  скоріш за все окиснюється з утворенням  $\text{CeO}_2$ .

Максимальний вміст Стануму в оксиді обумовлений, імовірно, його здатністю впроваджуватися в плюмбум(IV) оксид у вузлах кристалічної решітки, а не по місцях катіонних вакансій, як у випадку дво- і тризарядних іонів. Слід зазначити, що спільна присутність катіонних добавок і фторид-іонів в електроліті приводить до зростання вмісту  $\text{Ni}^{2+}$  в осадах  $\text{PbO}_2\text{-}[\text{NiF}_6]^{2-}$ , а у випадку Стануму до зменшення кількості останнього в  $\text{PbO}_2\text{-}[\text{SnF}_6]^{2-}$ , оскільки в цьому випадку фторид-іон ускладнює впровадження катіона в решітку через зміну координації в підрешітці кисню (заміна  $\text{O}^{2-}$  на  $\text{F}^-$ ).

Використання суспензійних електролітів дозволяє одержувати композиційні матеріали, які являють собою матрицю з плюмбум(IV) оксиду наповнену частками дисперсної фази. Останні транспортуються до поверхні електрода як за рахунок дифузії (у результаті виникнення градієнта часткової концентрації в суспензійному розчині через збідніння приелектродної зони частками, що включаються в зростаюче покриття), так і міграції (при наявності аніонних ПАР в розчині або використанні метансульфонатних електролітів. Максимальний інтерес представляють суспензійні метансульфонатні електроліти, що мають агрегативну стійкість. Їх використання дозволяє одержувати композити стабільного складу, який можна змінювати в широких межах. Склад композиційного матеріалу залежить від режимів електролізу, заряду часточок дисперсної фази і електрода, а також швидкості осадження плюмбум(IV) оксиду, концентрації компонентів у розчині і колоїдно-хімічних властивостей суспензійних електролітів. До зростання кількості оксидів вентильних металів в композитах призводить застосування метансульфонатних електролітів, збільшення концентрації часточок дисперсної фази в суспензійних розчинах, температури і густини струму, застосування аніонних ПАР та

перемішування. Варіюючи режими електролізу і склад електроліту можна одержувати композиційні матеріали, що містять до 27% часточок дисперсної фази.

Як було показано в розділі 7, електрокаталітична активність матеріалів на основі  $\text{PbO}_2$  за відношенням до окиснення ароматичних органічних речовин пропорційна кількості  $\text{TiO}_2$  в композиті і навіть при його невеликому вмісті на рівні кількох процентів суттєво перевищує показники немодифікованого плюмбум(IV) оксиду. В даному випадку працюють суто хімічні фактори, пов'язані з властивостями  $\text{TiO}_2$  і його впливом на процеси, що перебігають за участю оксигенвмісних радикалів при високих анодних поляризаціях.

## **9.2. Рекомендації з виготовлення та застосування малозношуваних анодів з активним шаром на основі $\text{PbO}_2$**

Для усунення виникаючих складнощів при виготовленні малозношуваних анодів з активним шаром на основі  $\text{PbO}_2$  було розв'язано дві групи проблем: 1 – розроблені метансульфонатні електроліти і умови осадження для одержання матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду значної товщини, що мають задовільні механічні властивості, та відрізняються за електрокаталітичною активністю і селективністю стосовно цільового процесу; 2 – на титановій основі був створений перехідний шар, що забезпечує надійну адгезію активного шару до підложки, низький електричний опір у зоні контакту, а також прийнятні напівпровідникові властивості підшару між підложкою і електрокаталізатором.

Використання комбінованого електрохімічно-піролітичного методу, що полягає в електроосадженні тонкого несучільного шару платини ( $2 \text{ г/см}^2$ ) на поверхню металевої (Ti) або оксидної (Ebonex<sup>®</sup>) підложки з наступним термообробленням в повітряній атмосфері дозволяє формувати композиційні перехідні шари, що представляють собою оксидтитанову матрицю, у якій диспергована металева платина, яка виконує роль донора електронів для

напівпровідникових оксидів Титану. Хімічний і фазовий склад одержаного шару, адгезія до нього матеріалів на основі  $\text{PbO}_2$  залежать від температури оброблення на повітрі. Напівпровідникові властивості композиційних перехідних шарів  $\text{Ti}_x\text{O}_y/\text{Pt}$  обумовлені утворенням титан(IV) оксиду, що є напівпровідником n-типу. При цьому зі збільшенням температури оброблення, як правило, зростає потенціал пласких зон і число носіїв.

Термін слугування анодів з активним шаром на основі плюмбум(IV) оксида, одержаного електроосадженням з метансульфонатних електролітів, практично не залежить від товщини покриття і модифікування його іонними добавками, однак для наноконпозиційних покриттів  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$  він зростає приблизно в 2,5 рази в умовах прискорених випробувань при анодній щільності струму  $500 \text{ мА/см}^2$ . Разом з тим, критичним фактором, що впливає на термін слугування анодів є природа підложки і перехідного слою, що був утворений за рахунок термооброблення платинованої поверхні. При цьому основним параметром впливу на властивості перехідного шару є температура оброблення в атмосфері повітря. Максимальний ресурс роботи анодів спостерігався при температурі оброблення  $410^\circ\text{C}$  як при використанні Ebonex<sup>®</sup>, так і титану в якості підложок. У першому випадку максимальна тривалість роботи анода в режимі прискорених випробувань при  $500 \text{ мА/см}^2$  становила 325 годин, а в другому – близько 800 годин з активним покриттям  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ , що перевершує стандартну систему в 16 і 40 разів, відповідно. Необхідно відзначити, що часткове або повне руйнування активного покриття на титановій підложці не приводить до руйнування перехідного шару. У зв'язку з недостатньою електропровідністю не рекомендується використовувати аноди з підложкою з Ebonex<sup>®</sup> при високих анодних густинах струму через їх розігрівання і прискорене механічне руйнування активного покриття.

Запропонований підхід дозволяє зняти обмеження на використання різних за складом матеріалів на основі  $\text{PbO}_2$  в якості активного шару анодів, оскільки тривалий термін використання буде забезпечений перехідним шаром на титановій підложці. Також зв'являється можливість багаторазового

титанового колектора струму з перехідним шаром після руйнування активного покриття, що зменшує витрати на використання анодів даного типу.

Фактично в роботі були одержані 2 типи електрокаталізаторів: 1 – з високою електрокатітичною активністю до окиснення компонентів електролітів, в тому числі органічних речовин ароматичної природи; 2 – з високою електрокаталітичною активністю за відношенням до реакції виділення кисню і низькою селективністю до окиснення компонентів розчинів.

До першої групи входять матеріали на основі  $\text{PbO}_2$ , одержані з метансульфонатних електролітів при концентрації метансульфонові кислоти в 1 М, як не модифіковані, так і модифіковані іонами  $[\text{NiF}_6]^{4-}$  і  $\text{Bi}^{3+}$ , а також композити  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$  різного складу. Ці матеріали характеризуються значною кількістю лабільних оксигенвмісних часточок в області РФС спектра  $\text{O}1s$  і продукують при електролізі значні кількості гідроксил-радикалів в приелектродній зоні. Такі аноди рекомендується використовувати для процесів електрохімічного руйнування органічних сполук (константа швидкості таких процесів більша в 2-5 разів у порівнянні з матеріалами, осадженими з нітратних електролітів). Швидкість окиснення органічних речовин на досліджуваних анодних матеріалах пропорційна кількості активних форм кисню в приелектродній зоні (ОН-радикалів), що утворюються в процесі електролізу у вигляді інтермедіатів окиснення води, і які беруть участь у наступних гомогенних хімічних реакціях з органічними субстратами в розчині електроліту. У зв'язку із цим доцільним є використання кількості анодно-генерованих гідроксил-радикалів як оцінного параметра при прогнозуванні електрокаталітичних властивостей матеріалів стосовно окиснення органічних сполук.

До другої групи входять матеріали на основі  $\text{PbO}_2$ , модифіковані іонами  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  і  $[\text{SnF}_6]^{2-}$ . Такі матеріали характеризуються зменшеною у порівнянні з немодифікованим плюмбум(IV) оксидом перенапругою виділення кисню, а також активністю до окиснення органічних речовин. Як правило, такі матеріали характеризуються значною кількістю інертних (міцнозв'язаних)

окисненнісних часточок в області РФС спектра O1s. Такі аноди рекомендується використовувати в гальванотехніці та гідрометалургії, де потрібні електроди з тривалим терміном використання та низькою електрокаталітичною активністю за відношенням до процесів окиснення компонентів розчинів.

Основні наукові результати даного розділу опубліковані в роботах автора [461-481].

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі розв'язана важлива наукова проблема розвитку теорії керованого електрохімічного синтезу мікромодифікованих і композиційних оксидних каталізаторів на основі  $\text{PbO}_2$  з метансульфонатних електролітів, а також встановлення взаємозв'язку між умовами синтезу, складом, властивостями та електрокаталітичною активністю.

1. Електрокристалізація плюмбум(IV) оксиду з електролітів на основі метансульфонової кислоти може бути задовільно описана прогресивною моделлю нуклеації з формуванням кристалів у вигляді циліндрів. Процес формування покриття плюмбум(IV) оксиду починається з утворення кристалів  $\alpha$ -фази. Надалі, залежно від складу електроліту і умов електролізу, кристали  $\alpha$ - і  $\beta$ -фази можуть формуватися одночасно, а рівноважний фазовий склад покриття визначається співвідношенням між кінетичними константами зростання кристалів  $\alpha$ - і  $\beta$ -фаз. Основною відмінністю від оксидів, одержаних з нітратних розчинів, є значний вміст  $\alpha$ -фази, яке може змінюватися в межах від 17 до 90%. При цьому осади є полікристалічними і характеризуються меншим розміром кристалів.

2. Процес електроосадження плюмбум(IV) оксиду можна описати чотирістадійною кінетичною схемою (2 стадії перенесення заряду і 2 хімічні), у якій електроактивними частками є метансульфонатні комплекси плюмбуму різного складу. При низьких поляризаціях лімітуючою є кінетична стадія перенесення другого електрона, а при високих – дифузія електроактивних частинок до поверхні електрода. Спостережувана екстремальна залежність швидкості реакції від концентрації метансульфонат-іонів обумовлена одночасним впливом двох протилежно спрямованих факторів: зменшенням заряду електроактивних частинок і поверхні електрода з однієї сторони і ефектом інгібування специфічно сорбованими метансульфонат-іонами з іншої. Залежно від складу електроліту і гідродинамічних умов перебігу процесу

можливе осадження якісних ненапружених осадів з доброю адгезією до підложки товщиною до 2 мм у діапазоні щільностей струму 2 – 180 мА/см<sup>2</sup>.

3. Введення іонних добавок у метансульфонатні електроліти приводить до інгібування процесу електроосадження PbO<sub>2</sub>, внаслідок зменшення числа активних центрів за рахунок адсорбції іонів на поверхні зростаючого осаду, не змінюючи при цьому механізму процесу в цілому. Іонні добавки впроваджуються в зростаючий плюмбум(IV) оксиду за механізмом іонного обміну як у гідратованій зоні по місцях катіонних вакансій заміняючи Pb<sup>2+</sup>, так і в кристалічній замість Pb<sup>4+</sup> (залежно від іонного радіуса добавки і заряду). У зв'язку із цим вони впливають на фазовий склад покриття і ступінь гідроксилювання поверхневого шару оксиду.

4. Запропонована розширена кінетична схема, яка дозволяє задовільно описати отримані експериментальні результати з електроосадження плюмбум(IV) оксиду із суспензійних метансульфонатних електролітів і пояснити екстремальну залежність швидкості процесу від вмісту часточок дисперсної фази, що не мають власною електрохімічної активності. Використання суспензійних електролітів дозволяє одержувати композиційні матеріали, які являють собою матрицю з плюмбум(IV) оксиду наповнену частками дисперсної фази. Склад композиційного матеріалу залежить від режимів електролізу, заряду часточок дисперсної фази і електрода, а також швидкості осадження плюмбум(IV) оксиду, концентрації компонентів у розчині і колоїдно-хімічних властивостей суспензійних електролітів. Варіюючи режими електролізу і склад електроліту можна одержувати композиційні матеріали, що містять до 27% часточок дисперсної фази.

5. Розроблені агрегативно стійкі суспензійні метансульфонатні електроліти із середнім розміром часточок дисперсної фази близько 14 нм і їх вмістом у розчині до 5 г/дм<sup>3</sup>. Використання електролітів даного типу дозволяє одержувати композити PbO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> стабільного складу товщиною до 2 мм. Фазовий складі фізико-хімічні властивості композитів, одержаних з

електролітів даного типу, залежать від складу електроліту, режимів електролізу, температури розчину і гідродинамічних умов.

6. Склад електроліту осадження і режими електролізу значно впливають на перенапругу РВК на матеріалах, які одержано на основі плюмбум(IV) оксиду. Спостережувана екстремальна залежність перенапруги РВК від вмісту метансульфонат-іонів в електроліті осадження обумовлена зміною фазового складу і ступеня кристалічності плюмбум(IV) оксиду, що приводять, у свою чергу, до зміни співвідношення інертних і лабільних форм оксигенвмісних частинок. Введення в матеріали на основі плюмбум(IV) оксиду іонних добавок по місцях катіонних вакансій або часточок оксидів вентильних металів, як правило, приводить до збільшення перенапруги РВК за рахунок зростання кількості міцнозв'язаних оксигенвмісних частинок на поверхні електрода.

7. Швидкість окиснення органічних речовин на досліджуваних анодних матеріалах пропорційна кількості активних форм Оксигену в приелектродній зоні (ОН-радикалів.). Композиційні матеріали на основі плюмбум(IV) оксиду, що містять у своєму складі, іони бісмуту(III) або наночастки титан(IV) оксиду мають максимальну активність стосовно окисної деструкції органічних речовин різного типу завдяки збільшенню кількості міцнозв'язаних з поверхнею електрода оксигенвмісних частинок, а також паралельному перебігу фотокаталітичних процесів на  $\text{TiO}_2$ -центрах. Останнє сприяє генерації додаткової кількості оксигенвмісних окиснювачів радикальної і перекисної природи, які беруть участь у вторинних хімічних реакціях в процесі окисної деструкції органічних речовин.

8. 8. Термін слугування МЗА з активним шаром на основі плюмбум(IV) оксиду, одержаного електроосадженням з метансульфонатних електролітів, практично не залежить від товщини покриття і модифікування його іонними добавками, однак для нанокomпозиційних покриттів  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$  зростає приблизно в 2,5 рази в умовах прискорених випробувань при анодній щільності струму  $500 \text{ мА/см}^2$ . Ресурс роботи МЗА значною мірою визначається природою підложки і температурою формування перехідного шару. Максимальний термін

слугування анодів спостерігався при температурі оброблення 410 °С як при використанні Ebonex<sup>®</sup>, так і титану в якості підложок. У першому випадку максимальна тривалість роботи анода в режимі прискорених випробувань при 500 мА/см<sup>2</sup> становила 325 годин, а в другому – близько 800 годин з активним покриттям PbO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, що перевершує стандартну систему в 16 і 40 раз, відповідно.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Pletcher D. Industrial Electrochemistry / D. Pletcher, F. C. Walsh. – [2<sup>nd</sup> ed.]. – London: Chapman and Hall Ltd, 1990. – 660 p.
2. Li X. Electrodeposited lead dioxide coatings / X. Li, D. Pletcher, F. C. Walsh // Chem. Soc. Rev. – 2011. – Vol. 40. – P. 3879–3894.
3. Cr(III) oxidation with lead dioxide-based anodes / D. Devilliers, M. T. D. Thi, E. Mahe [et al.] // Electrochim. Acta. – 2003. – Vol. 48. – P.4301–4309.
4. Selective electrodeposition of PbO<sub>2</sub> on anodised-polycrystalline titanium / D. Devilliers, T. Baudin, M. T. D. Thi [et al.] // Electrochim. Acta. – 2004. – Vol. 49. – P. 2369–2377.
5. Electrodeposition of PbO<sub>2</sub> onto Au and Ti substrates / J. Lee, Jaeyoung, V. Hamilton, U. Sunghyun [et al.] // Electrochem. Commun. – 2000. – Vol. 2. – P. 646–652.
6. Тусжинский В.Дж. Свойства метансульфокислоты и ее применение в электрохимических системах / Тусжинский В.Дж. // Электрохимия. – 1990. – Т. 26. – С. 249–251.
7. Gernon M. D. Enviromental benefits of methansulpfonic acid: comparative properties and advantages / M. D. Gernon, M. Wu, T. Buszta and P. Janney // Green Chem. –1999. – Vol. 1. – P.127.
8. Ullman's. Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th edn., VCH, New York. – 1988. – P. 334–347.
9. Bazant, M. Z. Theory of chemical kinetics and charge transfer based on nonequilibrium thermodynamics / M. Z. Bazant // Accounts of Chemical Research. – 2013. – Vol. 46. – P. 1144–1160.
10. The electrochemistry of lead / [ed. A. T. Kuhn]. – New York: Academic Press, 1979. – 484 p.

11. J.W. Schultze, M. M. Lohrengel, D. Ross Nucleation and growth of anodic oxide films// *Electrochimica acta.* – 1983. – Vol. 28., № 7 – P. 973–984.
12. Abyaneh, M. Y. *Electrocrystallization: Modeling and Its Application* / M.Y. Abyaneh // *Developments in Electrochemistry: Science Inspired by Martin Fleischmann.* – 2014. – P. 49–65.
13. E. Bosko and S.K. Rangarajan Electrochemical phase formation (ecpf) and macrogrowth Part II. Two-rate models // *Journal of Electroanalytical Chemistry.* – 1982. – Vol. 134. – P. 225–241.
14. M. Sluyters-Rehbach, J.H.O.J. Wijenberg, E. Bosco and J.H. Sluyters The theory of chronoamperometry for the investigation of electrocrystallization. Mathematical description and analysis in the case of diffusion-controlled growth. // *Journal of Electroanalytical Chemistry.* – 1987. – Vol. 236. – P. 1–20.
15. Electrocrystallization of lead dioxide: Analysis of the early stages of nucleation and growth / M. Y. Abyaneh, V. Saez, J. Gonzalez-Garcia [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2010. – Vol. 55. – P. 3572–3579.
16. Kinetics of electrocrystallization of PbO<sub>2</sub> on glassy carbon electrodes. Partial inhibition of the progressive three-dimensional nucleation and growth / J. Gonzalez-Garcia, F. Gallud, J. Iniesta [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 2000. – Vol. 147. – P. 2969–2974.
17. Early stages of lead dioxide electrodeposition on rough titanium / J. Gonzalez-Garcia, J. Iniesta, E. Exposito [et al.] // *Thin Solid Films.* – 1999. – Vol. 352. – P. 49–56.
18. Abyaneh, M. Y. Modelling diffusion controlled electrocrystallisation processes. / M.Y. Abyaneh // *Journal of Electroanalytical Chemistry.* – 2006. – Vol. 586. – P. 196–203.
19. Abyaneh, M. Y. Modeling of Single Phase Electrocrystallization Processes. Growth of Hyperboloids / M.Y. Abyaneh // *J. Electrochem. Soc.* – 2004. – Vol. 151, № 11. – P. C743–C748.

20. Abyaneh, M. Y. Kinetics of Two-Phase Electrocrystallization Processes. IV. CTTs Associated with the Growth of Dissimilar Geometric Shapes / M.Y. Abyaneh // J. Electrochem. Soc. – 2007. – Vol. 154, № 1. – P. D5–D12.
21. Zeldovich, B. On the theory of new phase formation, cavitation / B. Zeldovich // Acta Physicochimica. – 1943. – Vol. 18. – P. 1–22.
22. Milchev, A. Atomistic theory of electrolytic nucleation / A. Milchev, S. Stoyanov, R. Kaischew // Thin Solid Films. – 1974. – Vol. 22. – P. 255–265.
23. Milchev, A. Classical and atomistic models of electrolytic nucleation: comparison with experimental data / A. Milchev, S. Stoyanov // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1976. – Vol. 72. – P. 33–43.
24. Stoyanov, S. On the atomistic theory of nucleation rate / S. Stoyanov // Thin Solid Films. – 1973. – Vol. 18. – P. 91–98.
25. Dugdale, I. The anodic oxidation of silver sulphate to silver oxide at constant potential / I. Dugdale, M. Fleischmann, W.F.K. Wynne-Jones // Electrochimica Acta. – 1961. – Vol. 5. – P. 229–239.
26. Abyaneh, M. Y. The electrocrystallisation of nickel: part II. Comparison of models with the experimental data / M. Y. Abyaneh, M. Fleischmann // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1981. – Vol. 119. – P. 197–208.
27. Hyde, M. A review of the analysis of multiple nucleation with diffusion controlled growth / M. Hyde, R. Compton // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2003. – Vol. 549. – P. 1–12.
28. Deutscher, R. L. The deconvolution of nucleation and growth rates from electrochemical current-time transients / R. L. Deutscher, S. Fletcher // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1998. – Vol. 94. – P. 3527–3536.
29. Heerman, L. The concept of planar diffusion zones. Theory of the potentiostatic transient for multiple nucleation on active sites with diffusioncontrolled growth / L. Heerman, E. Matthijs, S. Langerock // Electrochimica Acta. – 2001. – Vol. 47. – P. 905–911.
30. Mazaira, D. Three-dimensional nucleation with diffusion-controlled growth: simulation of hierarchical diffusion zones overlap / D. Mazaira, C. Borrás, J.

Mostany [et al.] // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2009. – Vol. 631. – P. 22–28.

31. Hyde, M. In situ AFM studies of metal deposition / M. Hyde, R. Jacobs, R. G. Compton // Journal of Physical Chemistry B. – 2002. – Vol. 106. – P. 11075–11080.

32. Li, Q. Nanocrystalline  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanowires by electrochemical step-edge decoration / Q. Li, J. B. Olson, R. M. Penner // Chemistry of Materials. – 2004. – Vol. 6. – P. 3402–3405.

33. Li, Q. Photoconductive cadmium sulfide hemicylindrical shell nanowire ensembles / Q. Li, R. M. Penner // Nano Letters. – 2005. – Vol. 5. – P. 1720–1725.

34. Deutscher, R. L. Nucleation on active sites: part IV. Invention of an electronic method of counting the number of crystals as a function of time; and the discovery of nucleation rate dispersion / R. L. Deutscher, S. Fletcher // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1988. – Vol. 239. – P. 17–54.

35. Abyaneh, M. Y. The investigation of nucleation using microelectrodes: I. The ensemble averages of the times of birth of the first nucleus / M. Y. Abyaneh, M. Fleischmann, E. Del Giudice [et al.] // Electrochimica Acta. – 2009. – Vol. 54. – P. 879–887.

36. Abyaneh, M. Y. The investigation of the nucleation using microelectrodes II. The second moment of the times of birth of the first nucleus / M. Y. Abyaneh, M. Fleischmann, E. Del Giudice [et al.] // Electrochimica Acta. – 2009. – Vol. 54. – P. 888–890.

37. Fleischmann M. The anodic oxidation of solutions of plumbous salts. Part 1. The kinetics of deposition of  $\alpha$ -lead dioxide from acetate solutions / M. Fleischmann, M. Liler // Trans. Faraday Soc. – 1958. – Vol. 54. – P. 1370–1381.

38. Fleischmann M. The potentiostatic study of the growth of deposits on electrodes / M. Fleischmann, H. R. Thirsk // Electrochim. Acta. – 1959. – Vol. 1. – P. 146–160.

39. The investigation of the kinetics of electrode reactions by the application of repetitive square pulses of potential / M. Fleischmann, J. R. Mansfield, H. R. Thirsk [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 1967. – Vol. 12. – P. 967–982.

40. Kinetics of electrocrystallization of  $\text{PbO}_2$  on glassy carbon electrodes. Influence of the electrode rotation / J. Gonzalez-Garcia, F. Gallud, J. Iniesta [et al.] // *Electroanalysis.* – 2001. – Vol.13. – P. 1258–1264.

41. Kinetics of electrocrystallisation of  $\text{PbO}_2$  on glassy carbon electrodes: influence of ultrasound / J. Gonzalez-Garcia, F. Gallud, J. Iniesta [et. al] // *New J. Chem.* – 2001. – 25. – Vol. 1195–1198.

42. Ghaemi M. Influence of the nonionic surfactant Triton X-100 on electrocrystallization and electrochemical performance of lead dioxide electrode / M. Ghaemi, E. Ghafouri, J. Neshati // *J. Power Sources.* – 2006. – Vol. 157. – P. 550–562.

43. Wen T. C. Electrocrystallization of  $\text{PbO}_2$  deposits in the presence of additives / T. C. Wen, M. G. Wei, K. L. Lin // *J. Electrochem. Soc.* – 1990. – Vol. 137. – P. 2700–2702.

44. Abyaneh, M. Y. Calculation of overlap for nucleation and Three-dimensional growth of centres / M.Y. Abyaneh // *Electrochim. Acta.* – 1982. – Vol. 27, № 9. – P. 1329–1334.

45. Abyaneh, M. Y. Formulation of a general model for Nucleation and growth of electrodeposits / M.Y. Abyaneh // *Electrochim. Acta.* – 1991. – Vol. 36, № 3/4. – P. 727–732.

46. Gunagardena, G. Electrochemical nucleation. Part I. General Considerations / G. Gunagardena, G. Hills, I. Montenegro [et. al] // *Journal of Electroanalytical Chemistry.* – 1982. – Vol. 138. – P. 225–239.

47. B.R. Scharifker and J. Mostany Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth part i. Number density of active sites and nucleation rates per site / B.R. Scharifker and J. Mostany // *Journal of Electroanalytical Chemistry.* – 1984. – Vol. 177. – P. 13–24.

48. J. Mostany, Three-dimensional nucleation with growth diffusion controlled part ii. The nucleation of lead on vitreous carbon / J. Mostany, J. Mozota and B.R. Scharifker // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1984. – Vol. 177. – P. 25–37.

49. Abyaneh, M. Y. Formulation of current-time transients due to nucleation and coalescence of spherical-cap growth forms / M.Y. Abyaneh // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1986. – Vol. 209. – P. 1–10.

50. Fletcher, S. Extracting nucleation rates from current /time transients. / S. Fletcher // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2002. – Vol. 530. – P. 105–107.

51. Abyaneh, M. Y. Extracting nucleation rates from current /time transients Part I: the choice of growth models. / M.Y. Abyaneh // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2002. – Vol. 530. – P. 82–88.

52. Abyaneh, M. Y. Extracting nucleation rates from current /time transients Part II: comparing the computer-fit and pre-pulse method. / M.Y. Abyaneh, S. Fletcher // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2002. – Vol. 530. – P. 89–95.

53. Abyaneh, M. Y. Extracting nucleation rates from current /time transients Part III: nucleation kinetics following the application of a pre-pulse. / M.Y. Abyaneh // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2002. – Vol. 530. – P. 96–104.

54. Velichenko A.B. Electrodeposition of lead dioxide at an Au electrode / A. B. Velichenko, D. V. Girenko, F. I. Danilov // *Electrochim. Acta*. – 1995. – Vol. 40. – P. 2803–2807.

55. Velichenko A. B. Mechanism of lead dioxide electrodeposition / A. B. Velichenko, D.V. Girenko and F. I. Danilov // *J. Electroanal. Chem*. – 1996. – Vol. 405. – P. 127–132.

56. Lead dioxide electrodeposition and its application: influence of fluoride and iron ions / A. B. Velichenko, S. V. Kovalyov, A. N. Gnatenko [et al.] // *J. Electroanal. Chem*. – 1998. – Vol. 454. – P. 203–208.

57. Electrosynthesis and physicochemical properties of PbO<sub>2</sub> films / A. B. Velichenko, R. Amadelli, A. Benedetti [et al.] // *J. Electrochem. Soc*. – 2002. – Vol. – 149. – P. C445–C449.

58. Velichenko A. B. Electrodeposition of fluorine-doped  $\text{PbO}_2$  / A. B. Velichenko, D. Devilliers // J. Fluorine Chem. – 2007. – Vol. 128. – P. 269–276.
59. Xiaohong Li,\*a Derek Pletcherb and Frank C. Walsh Electrodeposited lead dioxide coatings Cite this: Chem. Soc. Rev., 2011, 40, 3879–3894
60. T.L. Blair Lead oxide technology—Past, present, and future Journal of Power Sources 73 \_1998. 47–55
61. Mechanism of electrodeposition of lead dioxide from nitrate solutions / A. B. Velichenko, E. A. Baranova, D. V. Girenko [et al.] // Russ. J. Electrochem. – 2003. – Vol. 39. – P. 615–621.
62. Nafion<sup>®</sup> effect on the lead dioxide electrodeposition kinetics / A. B. Velichenko, T. V. Luk'yanenko, N. V. Nikolenko [et al.] // Russ. J. Electrochem. – 2007. – Vol. 43. – P. 118–120.
63. Munichandraiah N. The influence of some fluoroanions on anodic oxidation of chlorate ion to perchlorate ion at lead dioxide electrode / N. Munichandraiah, S. Sathyanarayana // J. Appl. Electrochem. – 1990. – Vol. 20. – P. 1059–1062.
64. Tahar N. B. Mechanistic aspects of phenol electrochemical degradation by oxidation on a Ta/ $\text{PbO}_2$  anode / N. B. Tahar, A. Savall // J. Electrochem. Soc. – 1998. – Vol. 145. – P. 3427–3434.
65. Ras A. H. Electrodeposition of  $\text{PbO}_2$  and Bi- $\text{PbO}_2$  on Ebonex / A. H. Ras, J. F. van Staden // J. Appl. Electrochem. – 1999. – Vol. 29. – P. 313–319.
66. Electroanalytical investigations on electrodeposited lead dioxide / D. Devilliers, M. T. D. Thi, E. Mahe [et al.] // J. Electroanal. Chem. – 2004. – Vol. 573. – P. 227–239.
67. Comninellis Ch. The preparation and behaviour of Ti/Au/ $\text{PbO}_2$  anodes / Ch. Comninellis, E. Plattner // J. Appl. Electrochem. – 1982. – Vol. 12. – P. 399–404.
68. Zanta C. L. P. S. Electrochemical oxidation of p-chlorophenol on  $\text{SnO}_2$ – $\text{Sb}_2\text{O}_5$  based anodes for wastewater treatment / C. L. P. S. Zanta, P.-A. Michaud, C. Comninellis // J. Appl. Electrochem. – 2003. – Vol. 33. – P. 1211–1215.

69. Performance characteristics of a new type of lead dioxide-coated titanium anode / M. Ueda, A. Watanabe, T. Kameyama [et al.] // J. Appl. Electrochem. – 1995. – Vol. 25. – P. 817–822.

70. Material and organic destruction characteristics of high temperature-sintered RuO<sub>2</sub> and IrO<sub>2</sub> electrodes / K.-W. Kim, E.-H. Lee, J.-S. Kim [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 2002. – Vol. 149. – P. D187–D192.

71. Azzam M.O. Anodic destruction of 4-chlorophenol solution / M. O. Azzam, M. Al-Tarazi, Y. Tahboub // J. Hazard. Mater. – 2000. – Vol. 75. – P.99–113.

72. Feng J. Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions: Titanium substrates for pure and doped lead dioxide films / J. Feng, D. C. Johnson // J. Electrochem. Soc. – 1991. – Vol. 138. – P. 3328–3337.

73. Mohd Y. The fabrication of lead dioxide layers on a titanium substrate / Y. Mohd, D. Pletcher // Electrochim. Acta. – 2006. – Vol. 52. – P. 786–793.

74. Physicochemical characterisation of electrosynthesized lead dioxide coatings on Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb substrates / H. Bi, C. Yu, W. Gao [et al.] // Electrochim. Acta. – 2013. – Vol. 113. – P. 446–453.

75. Low C. T. J. The electrodeposition of highly reflective lead dioxide coatings / C. T. J. Low, D. Pletcher, F. C. Walsh // Electrochem. Commun. – 2009. – Vol. 11. – P. 1301–1304.

76. The characterisation of PbO<sub>2</sub>-coated electrodes prepared from aqueous methanesulfonic acid under controlled deposition conditions / I. Sires, C. T. J. Low, C. Ponce de Leon [et al.] // Electrochim. Acta. – 2010. – Vol. 55. – P. 2163–2172.

77. Munichandraiah N. Physicochemical properties of electrodeposited  $\beta$ -lead dioxide: effect of deposition current density / N. Munichandraiah // J. Appl. Electrochem. – 1992. – Vol. 22. – P. 825–829.

78. Lead dioxide deposition and electrocatalysis at highly boron-doped diamond electrodes in the presence of ultrasound / A. J. Saterlay, S. J. Wilkins, K. B. Holt [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 2001. – Vol. 148. – P. E66–E72.

79. Shen P. Morphologic study of electrochemically formed lead dioxide / P. Shen, X. Wei // *Electrochim. Acta.* – 2003. Vol. 48. – P. 1743–1747.
80. Liu H. Comparative studies on the electrocatalytic properties of modified PbO<sub>2</sub> anodes / Y. Liu, H. Liu // *Electrochim. Acta.* – 2008. – Vol. 53. – P. 5077–5083.
81. Electrocatalytic degradation of 4-chlorophenol on F-doped PbO<sub>2</sub> anodes / J. Cao, H. Zhao, F. Cao [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2009. – Vol. 54. – P. 2595–2602.
82. Hazza A. A novel flow battery: A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II). Part I. Preliminary studies / A. Hazza, D. Pletcher, R. G. A. Wills // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2004. – Vol. 6. – P. 1773–1778.
83. Effects of ultrasound on the electrodeposition of lead dioxide on glassy carbon electrodes / J. Gonzalez-Garcia, J. Iniesta, A. Aldaz [et al.] // *New J. Chem.* – 1998. – Vol. 22. – P. 343–347.
84. Electrodeposition of PbO<sub>2</sub> on glassy carbon electrodes: influence of ultrasound power / J. Gonzalez-Garcia, V. Saez, J. Iniesta [et al.] // *Electrochem. Commun.* – 2002. – Vol. 4. – P. 370–373.
85. Electrodeposition of PbO<sub>2</sub> on glassy carbon electrodes: influence of ultrasound frequency / J. Gonzalez-Garcia, F. Gallud, J. Iniesta [et al.] // *Electrochem. Commun.* – 2004. – Vol. 6. – P. 757–761.
86. Ghasemi S. Electrochemical deposition of lead dioxide in the presence of polyvinylpyrrolidone: A morphological study / S. Ghasemi, M. F. Mousavi, M. Shamsipur // *Electrochim. Acta.* – 2007. – Vol. 53. – P. 459–467.
87. A soluble-lead redox flow battery with corrugated graphite sheet and reticulated vitreous carbon as positive and negative current collectors / A. Banerjee, D. Saha, T. N. Guru Row [et al.] // *Bull. Mater. Sci.* – 2013. – Vol. 36. – P. 163–170.
88. Pletcher D. A novel flow battery: a lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead (II). Part III. The influence of conditions on battery performance / D. Pletcher, R. G. A. Wills // *J. Power Sources.* – 2005. – Vol. 149. – P. 96–102.

89. Hazza A. A novel flow battery: a lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead (II).Part IV. The influence of additives / A. Hazza, D. Pletcher, R. G. A. Wills, J. Power Sources. – 2005. – Vol. 149. – P. 103–111.

90. A novel flow battery: a lead-acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II) . Part V. Studies of the lead negative electrode / D. Pletcher, H. Zhou, G. Kear [et al.] // J. Power Sources. – 2008. – Vol. 180. – P. 621–629.

91. A novel flow battery: a lead-acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II). Part VI. Studies of the lead dioxide positive electrode / D. Pletcher, H. Zhou, G. Kear [et al.] // J. Power Sources. – 2008. – Vol. 180. – P. 630–634.

92. A novel flow battery: a lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead (II) Part VIII. The cycling of a 10cm×10cm flow cell / J. Collins, G. Kear, X. Li [et al.] // J. Power Sources. – 2010. – Vol. 195. – P. 1731–1738.

93. A novel flow battery: a lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead (II). Part IX: electrode and electrolyte conditioning with hydrogen peroxide / J. Collins, X. Li, D. Pletcher [et al.] // J. Power Sources. – 2010. – Vol. 195. – P. 2975–2978.

94. Developments in the soluble lead-acid flow battery / R. G. A. Wills, J. Collins, D. Stratton-Campbell [et al.] // J. Appl. Electrochem. – 2010. – Vol. 40. – P. 955–965.

95.  $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$  cycling in methanesulfonic acid and mechanisms associated for soluble lead-acid flow battery applications / A. Oury, A. Kirchev, Y. Bultel [et al.] // Electrochim. Acta. – 2012. – Vol. 71. – P. 140–149.

96. Oury A. Potential response of lead dioxide/lead(II) galvanostatic cycling in methanesulfonic acid: a morphologico-kinetics interpretation / A. Oury, A. Kirchev, Y. Bultel // J. Electrochem. Soc. – 2013. – Vol. 160. – P. A148–A154.

97. Achieving high efficiency and cyclability in inexpensive soluble lead flow batteries / M. G. Verde, K. J. Carroll, Z. Wang [et al.] // Energy Environ. Sci. – 2013. – Vol. 6. – P. 1573–1581.

98. A SIMS and XPS study about ions influence on electrodeposited PbO<sub>2</sub> films/ R. Amadelli, L. Armelao, E. Tondello [et al.] // Appl. Surf. Sci. – 1999. – Vol. 142. – P. 200–203.

99. Pamplin K. L. Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions: oxidation of Cr(III) to Cr(VI) at Bi(V)-doped PbO<sub>2</sub>-film electrodes / K. L. Pamplin, D.C. Johnson // J. Electrochem. Soc. – 1996. – Vol. 143. – P. 2119–2125.

100. Mondal K. Regeneration of hexavalent chromium using a Bi-doped PbO<sub>2</sub> anode / K. Mondal, N. V. Mandich, S. B. Lalvani // J. Appl. Electrochem. – 2001. – Vol. 31. – P. 165–173.

101. Zhang H. Electrochemical Oxidation of Manganese(II) in HClO<sub>4</sub> Solutions / H. Zhang, S.-M. Park // J. Electrochem. Soc. – 1994. – Vol. 141. – P. 2422–2429.

102. Quiroz M. A. Electrocatalytic oxidation of p-nitrophenol from aqueous solutions at Pb/PbO<sub>2</sub> anodes / M. A. Quiroz, S. Reyna, C. A. Martinez-Huitle [et al.] // Appl. Catal., B. – 2005. – Vol. 59. – P. 259–266.

103. Keech P. G. Electrochemical oxidation of simple indoles at a PbO<sub>2</sub> anode / P. G. Keech, N. J. Bunce // J. Appl. Electrochem. – 2003. – Vol. 33. – P. 79–83.

104. Electrooxidation of aqueous p-methoxyphenol on lead oxide electrodes / C. Borrás, P. Rodríguez, T. Laredo [et al.] // J. Appl. Electrochem. – 2004. – Vol. 34. – P. 583–589.

105. Jiade W. Chlorobenzene degradation by electro-heterogeneous catalysis in aqueous solution: intermediates and reaction mechanism / W. Jiade, M. Yu, L. Chenliang [et al.] // J. Environ. Sci. – 2008. – Vol. 20. – P. 1306–1311.

106. Feng Y.J. Electro-catalytic oxidation of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous solution / Y. J. Feng, X. Y. Li // Water Res. – 2003. – Vol. 37. – P. 2399–2407.

107. Kim J. Comparative study of electrochemical degradation and ozonation of nonylphenol / J. Kim, G. V. Korshin, A. B. Velichenko // Water Res. 2005. – Vol. 39. – P. 2527–2534.

108. Liu Y. Comparison of degradation mechanism of electrochemical oxidation of di- and tri-nitrophenols on Bi-doped lead dioxide electrode: effect of the molecular structure / Y. Liu, H. Liu, J. Ma // *Appl. Catal., B.* – 2009. – Vol. 91. – P. 284–299.

109. Borrás C. Competitive electrochemical oxidation of p-chlorophenol and p-nitrophenol on Bi-doped  $\text{PbO}_2$  / C. Borrás, T. Laredo, B. R. Scharifker // *Electrochim. Acta.* – 2003. – Vol. 48. – P. 2775–2780.

110. Study of the oxidation of solutions of p-chlorophenol and p-nitrophenol on Bi-doped  $\text{PbO}_2$  electrodes by UV-Vis and FTIR in situ spectroscopy / C. Borrás, T. Laredo, J. Mostany [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2004. – Vol. 49. – P. 641–648.

111. Kinetic study of the electrochemical mineralization of phenols in thin-layer condition / R. Vargas, C. Borrás, D. Plana [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2010. – Vol. 55. – P. 6501–6506.

112. Tahar N. B. Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution on bismuth doped lead dioxide: a comparison of the activities of various electrode formulations / N. B. Tahar, A. Savall // *J. Appl. Electrochem.* – 1999. – Vol. 29. – P. 277–283.

113. Iniesta J. Electrochemical treatment of industrial wastewater containing phenols / J. Iniesta, E. Exposito, J. Gonzalez-Garcia [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 2002. – Vol. 149, No.5. – P. D57–D62.

114. Iniesta J. Influence of chloride ion on electrochemical degradation of phenol in alkaline medium using bismuth doped and pure  $\text{PbO}_2$  anodes / J. Iniesta, J. Gonzalez-Garcia, E. Exposito [et al.] // *Water Res.* – 2001. – Vol. 35. – P. 3291–3300.

115. Yeo I.-H. Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions. Effect of groups IIIA and VA metal oxides in electrodeposited  $\beta$ -lead dioxide electrodes in acidic media / I.-H. Yeo, D. C. Johnson // *J. Electrochem. Soc.* – 1987. – Vol. 134. – P. 1973–1977.

116. Electrocatalysis of anodic oxygen transfer reactions: comparison of structural data with electrocatalytic phenomena for bismuth-doped lead dioxide / I.-

H. Yeo, S. Kim, R. Jacobson [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 1989. – Vol. 136. – P. 1395–1401.

117. Electrocatalytic oxidations at electrodeposited bismuth (III)-doped beta-lead dioxide film electrodes / W. R. LaCourse, Y.-L. Hsiao, D. C. Johnson [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 1989. – Vol. 136. – P. 3714–3719.

118. Feng J. Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions. Fe-doped beta-lead dioxide electrodeposited on noble metals, J. Feng, D. C. Johnson // J. Electrochem. Soc. – 1990. – Vol. 137. – P. 507–510.

119. Chang H. Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions. Activation of PbO<sub>2</sub>-film electrodes in 1.0M HClO<sub>4</sub> by addition of bismuth(III) and arsenic(III, V) / H. Chang, D. C. Johnson // J. Electrochem. Soc. – 1990. – Vol. 137. – P. 2452–2457.

120. Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions: application of an electrochemical quartz crystal microbalance to a study of pure and bismuth-doped beta-lead dioxide film electrodes / L. A. Larew, J. S. Gordon, Y.-L. Hsiao [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 1990. – Vol. 137. – P. 3071–3078.

121. Yeo I.-H Growth of lead dioxide on a gold electrode in the presence of foreign ions / I.-H. Yeo, Y. S. Lee, D. C. Johnson // Electrochim. Acta. – 1992. – Vol. 37. – P. 1811–1815.

122. Feng J. Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions: evolution of ozone / J. Feng, D. C. Johnson // J. Electrochem. Soc. – 1994. – Vol. 141. – P. 2708–2711.

123. Kawagoe K. T. Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions: oxidation of phenol and benzene at bismuth-doped lead dioxide electrodes in acidic solutions / K. T. Kawagoe, D. C. Johnson // J. Electrochem. Soc. – 1994. – Vol. 141. – P. 3404–3409.

124. Ge J. Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions: aliphatic amines at mixed silver-lead oxide-film electrodes / J. Ge, D. C. Johnson // J. Electrochem. Soc. – 1995. – Vol. 142. – P. 1525–1531.

125. Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions: The electrochemical incineration of benzoquinone / J. Feng, L. L. Houk, D. C. Johnson [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 1995. – Vol. 142. – P. 3626–3632.

126. Treimer S. E. Photoassisted electrochemical incineration of selected organic compounds / S. E. Treimer, J. Feng, D. C. Johnson // J. Electrochem. Soc. – 2001. – Vol. 148. – P. E321–E325.

127. Feng J. Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions: titanium substrates for pure and doped lead dioxide films / J. Feng, D. C. Johnson // J. Electrochem. Soc. – 1991. – Vol. 138. – P. 3328–3337.

128. On the performance of Fe and Fe, F doped Ti–Pt/PbO<sub>2</sub> electrodes in the electrooxidation of the Blue Reactive 19 dye in simulated textile wastewater // L. S. Andrade, L. A. M. Ruotolo, R. C. Rocha-Filho [et al.] // Chemosphere. – 2007. – Vol. 66. – P. 2035–2043.

129. Degradation of phenol using Co- and Co, F-doped PbO<sub>2</sub> anodes in electrochemical filter-press cells / L. S. Andrade, R. C. Rocha-Filho, N. Bocchi [et al.] // J. Hazard. Mater. – 2008. – Vol. 153. – P. 252–260.

130. Mechanism of electrolytic codeposition composite plating: survey and trends / J. P. Celis, J. R. Roos, C. Buelens [et al.] // Trans. Inst. Met. Finish. – 1991. – Vol. 69. – P. 133–139.

131. A. Hovestad Electrochemical codeposition of inert particles in a metallic matrix / A. Hovestad, L. J. J. Janssen // J. Appl. Electrochem. – 1995. – Vol. 25. – P. 519–527.

132. Low C. T. J. Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit / C. T. J. Low, R. G. A. Wills, F. C. Walsh // Surf. Coat. Technol. – 2006. – Vol. 201. – P. 371–383.

133. Preparation of PTFE composite-plated hydrophobic  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> electrodes / A. Yoshiyama, T. Nonaka, M. Sekimoto [et al.] // Chem. Lett. – 1994. – Vol. 8. – P. 1565–1568.

134. Ho C. N. Effect of hydrophobicity on the hydrophobic-modified polytetrafluoroethylene/PbO<sub>2</sub> electrode towards oxygen evolution / C. N. Ho, B. J. Hwang // J. Electroanal. Chem. – 1994. – Vol. 377. – P. 177–190.

135. Tong S. A novel PbO<sub>2</sub> electrode preparation and its application in organic degradation / S. Tong, C. Ma, H. Feng // Electrochim. Acta. – 2008. – Vol. 53. – P. 3002–3006.

136. Hwang B. J. Electrocatalytic oxidation of 2-chlorophenol on a composite PbO<sub>2</sub>/polypyrrole electrode in aqueous solution / B. J. Hwang, K. L. Lee // J. Appl. Electrochem. – 1996. – Vol. 26. – P. 153–159.

137. Musiani M. Anodic deposition of PbO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites and their use as electrodes for oxygen evolution reaction / M. Musiani // Chem. Commun. – 1996. – I. 21. – P. 2403–2404.

138. Musiani M. Electrochemical deposition and properties of PbO<sub>2</sub>+Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites / M. Musiani, F. Furlanetto, P. Guerriero // J. Electroanal. Chem. – 1997. – Vol. 440. – P. 131–138.

139. Musiani M. Electrodeposited Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-matrix composites: II. Electrocatalysis of oxygen evolution reaction on Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites / M. Musiani, F. Furlanetto, P. Guerriero // J. Electrochem. Soc. – 1998. – Vol. 145. – P. 555–560.

140. Musiani M. Oxygen evolution reaction at composite anodes containing Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles / M. Musiani, P. Guerriero // Electrochim. Acta. – 1998. – Vol. 44. – P. 1499–1507.

141. Electrodeposited composite electrode materials: effect of the concentration of the electrocatalytic dispersed phase on the electrode activity / R. Bertinello, F. Furlanetto, P. Guerriero [et al.] // Electrochim. Acta. – 1999. – Vol. 44. – P. 4061–4068.

142. Electrodeposition of PbO<sub>2</sub>+CoO<sub>x</sub> composites by simultaneous oxidation of Pb<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup> and their use as anodes for O<sub>2</sub> evolution / S. Cattarin, I. Frateur, P. Guerriero [et al.] // Electrochim. Acta. – 2000. – Vol. 45. – P. 2279–2288.

143. Anodic synthesis of oxide–matrix composites. Composition, morphology and structure of  $\text{PbO}_2$  matrix composites / U. Casellato, S. Cattarin, P. Guerriero [et al.] // *Chem. Mater.* – 1997. – Vol. 9. – P. 960–966.

144. Musiani M. Electrodeposited  $\text{PbO}_2+\text{RuO}_2$ : a composite anode for oxygen evolution from sulphuric acid solution / M. Musiani, F. Furlanetto, R. Bertoncello // *J. Electroanal. Chem.* – 1999. – Vol. 465. – P. 160–167.

145. Preparation of anodes for oxygen evolution by electrodeposition of composite oxides of Pb and Ru on Ti / R. Bertoncello, S. Cattarin, I. Frateur [et al.] // *J. Electroanal. Chem.* – 2000. – Vol. 492. – P. 145–149.

146. Musiani M. Electrodeposition of composites: an expanding subject in electrochemical materials science / M. Musiani // *Electrochim. Acta.* – 2000. – Vol. 45. – P. 3397–3402.

147. Preparation of porous  $\text{PbO}_2$  electrodes by electrochemical deposition of composites / U. Casellato, S. Cattarin, M. Musiani // *Electrochim. Acta.* – 2003. – Vol. 48. – P. 3991–3998.

148. Electrosynthesis of nanocomposite materials for electrocatalysis / S. Cattarin, M. Musiani // *Electrochim. Acta.* – 2007. – Vol. 52. – P. 2796–2805.

149. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of Acid Orange 7 with  $\beta\text{-PbO}_2$  electrodes modified by  $\text{TiO}_2$  / G. Li, J. Qu, X. Zhang [et al.] // *Water Res.* – 2006. – Vol. 40. – P. 213–220.

150. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of Orange II: Influence of initial pH values / G. Li, J. Qu, X. Zhang [et al.] // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2006. – Vol. 259. – P. 238–244.

151. Photoelectro-synergistic catalysis at  $\text{Ti/TiO}_2/\text{PbO}_2$  electrode and its application on determination of chemical oxygen demand / J. Li, L. Zheng, L. Li [et al.] // *Electroanalysis.* – 2006. – Vol. 18. – P. 2251–2256.

152. Campbell S.A. Determination of the density of lead dioxide films by in-situ laser interferometry / S.A. Campbell, L.M. Peter // *Electrochim. Acta.* - 1987. - V. 32. - № 2. - P. 357-360.

153. Herron M.E. A combined electrochemical and in situ X-ray diffraction study of the cycling of well-defined lead dioxide layers on platinum / M.E. Herron, D. Pletcher, F.C. Walsh // J. Electroanal. Chem. - 1992. - V.332. - № 1-2. - P. 183-197.

154. Thanos J. C.G. Specific orientation of electrochemically deposited PbO<sub>2</sub> crystals / Jordanis C.G. Thanos, D.W. Wabnes // J.Electroanal.Chem. - 1985. - V. 182. - № 1. - P. 25-36.

155. Vatistas N. Lead dioxide coating obtained by pulsed current technique / N. Vatistas, S. Cristofaro // Electrochem. Commun. - 2000. - V. 2. - № 5. - P. 334-337.

156. Bemelmans C. Evaluation of electrodeposited lead dioxide / C. Bemelmans, T. O'Keefe, E. Cole // Bull. Electrochem. - 1996. - V. 12. - №10. - P. 591-596.

157. Hsiao Y.L. Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions: acetate-doped lead dioxide electrodes in sulfuric acid media / Y.L. Hsiao, J. E. Vitt, D.C. Johnson // J. Electrochem. Soc. - 1992. - V. 139. - №2. - P. 378-380.

158. Velichenko A.B. Lead dioxide electrodeposition and its application: Influence of fluoride and iron ions / A.B. Velichenko, D.V. Girenko, S.V. Kovalyov, A.N. Gnatenko, R. Amadelli, F.I. Danilov // J. Electroanal. Chem. - 1998. - Vol. 454. - № 1-2. - P. 205-210.

159. Shen, P. K. Morphologic study of electrochemically formed lead dioxide / P. K. Shen, X. L. Wei // Electrochimica Acta. – 2003. – Vol. 48, № 5. – P. 1743–1747.

160. Casellato, U. Preparation of porous PbO<sub>2</sub> electrodes by electrochemical deposition of composites / U. Casellato, S. Cattarin, M. Musiani // Electrochimica Acta. – 2003. – Vol. 48, № 10. – P. 3991–3998.

161. Hsiao Y.L. Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions: chloride-doped lead dioxide electrodes / Y.L. Hsiao, D.C. Johnson // J. Electrochem. Soc. -1989. - V. 136. - № 12. - P. 3704-3711.

162. Shiyun, A. Preparation of Ce-PbO<sub>2</sub> modified electrode and its application in detection of anilines / A. Shiyun, G. Mengnan, W. Zhang [et al.] // *Talanta*. – 2004. – Vol. 62, № 2. – P. 445–450.

163. Guoting Li. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of Acid Orange 7 with b-PbO<sub>2</sub> electrodes modified by TiO<sub>2</sub> / Li Guoting, Qu Jiuhui, Zhang Xiwang, Ge Jiantuan // *Water Reserch*. - 2006. - Vol. 40. - №4. - P.213 – 220.

164. Cattarin Sandro. Electrosynthesis of nanocomposite materials for electrocatalysis / Sandro Cattarin, Marco Musiani // *Electrochimica Acta*.- 2007. - V. 52. - P. 2796–2805.

165. Casellato U. Anodic Synthesis of Oxide-Matrix Composites. Composition, Morphology, and Structure of PbO<sub>2</sub>-Matrix Composites / U. Casellato, S. Cattarin, P. Guerriero, and M. M. Musiani // *Chem. Mater.* – 1997. - № 9. – P. 960 - 966.

166. Trasatti S. Oxygen and chlorine evolution at conductive metallic oxide anodes / S. Trassatti, G. Lodi // *Electrodes of conductive metallic oxide. Part B*. – Amsterdam. – Oxford. – New York. – 1981. – P. 521–626.

167. Pavlov D. Temperature dependence of the oxygen evolution reaction on the Pb/PbO<sub>2</sub> electrode / D. Pavlov, B. Monahov // *J. Electrochem. Soc.* – 1998. – V.145. – P. 70–77.

168. Tahar N.B. A comparison of different lead dioxide coated electrodes for the electrochemical destruction of phenol / N. B. Tahar, A. Savall // *J. New Mat. Electrochem. Systems*. – 1999. – Vol.2. – P. 19–26.

169. Monahov B. Influence of Ag as alloy additive on the oxygen evolution reaction on Pb/PbO<sub>2</sub> electrode / B. Monahov, D. Pavlov, D. Petrov // *J. Power Sources*. – 2000. – Vol. 85. – P. 59–62.

170. Багоцкий В. С. Основы электрохимии. – М.: Химия, 1988. – 400 с.

171. Pavlov D. Mechanism of the elementary electrochemical processes taking place during oxygen evolution on the lead dioxide electrode / D. Pavlov, B. Monahov // *J. Electrochem. Soc.* – 1996. – Vol. 143. – P. 3616–3629.

172. Kolotyркин Y. M. Electrocatalytic activity of platinum, rhodium, iridium and their alloys in oxidising synthesis at high positive potentials / Y. M. Kolotyркин, A. A. Yakovleva, I. L. Kuvikova / J. Electroanal. Chem. – 1984. – Vol. 180. – P. 241–256.

173. Burke L. D. Hydrous oxide formation on platinum in phosphonic acid solution / L. D. Burke, J. A. Morrissey // J. Electrochem. Soc. – 1994. – Vol. 141. – P. 2361–2369.

174. Burke L. D. Multicomponent hydrous oxide films grown on gold in acid solution / L. D. Burke, P. F. Nugent // J. Electroanal. Chem. – 1998. – Vol. 444. – P. 19–29.

175. Advanced effluent treatment in the pulp and paper industry with a combined process of ozonation and fixed bed biofilm reactors / A. Helbe, W. Schlager, P. A. Liechti // Water Sci. Technol. – 1999. – Vol. 40. – P. 343–352.

176. Foller P. C. Ozone generation via the electrolysis of fluoboric acid using glassy carbon anodes and air depolarized cathodes / P. C. Foller, G. H. Kelsall // J. Appl. Electrochem. – 1993. – Vol. 23. – P. 996–1010.

177. Da Silva L. M. Green processes for environmental application. Electrochemical ozone production / L. M. Da Silva, L. A. De Faria, F. C. Boodts // Pure Appl. Chem. – 2001. – Vol. 73. – P. 1871–1884.

178. Da Silva L. M. Electrochemical ozone production: influence of the supporting electrolyte on kinetics and current efficiency / L. M. Da Silva, L. A. De Faria, F. C. Boodts // Electrochim. Acta. – 2003. – Vol. 48. – P. 699–709.

179. Da Silva L. M. Trends and strategies of ozone application in environmental problems / L. M. Da Silva, W. F. Jardim // Quim. Nova. – 2006. – Vol. 29. – P. 310–317.

180. Knake R. Sensitive electrochemical detection of ozone / R. Knake, P. S. Hauser // Anal. Chim. Acta. – 2002. – Vol. 459. – P. 199–207.

181. Kasprzyk-Hordern B. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment / B. Kasprzyk-Hordern, M. Ziolek, J. Nawrocki // Appl. Catal., B. – 2003. – Vol. 46. – P. 639–669.

182. Camel. V. The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment / V. Camel, A. Bermond // *Water. Res.* – 1998. – Vol. 32. – P. 3208–3222.

183. Tatapudi P. Synthesis of ozone in a proton exchange membrane electrochemical reactor / P. Tatapudi, J. M. Pallav // *J. Electrochem. Soc.* – 1993. – Vol. 140. – P. 3527–3530.

184. Wen T. C. The structural changes of  $\text{PbO}_2$  anodes during ozone evolution // T. C. Wen, C. C. Chang // *J. Electrochem. Soc.* – 1993. – Vol. 140. – P. 2764–2770.

185. Influence of anions on oxygen/ozone evolution on  $\text{PbO}_2/\text{spe}$  and  $\text{PbO}_2/\text{Ti}$  electrodes in neutral pH media / A. A. Babak, R. Amadelli, A. De Battisti [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 1994. – Vol. 39. – P. 1597–1602.

186. Oxygen and ozone evolution at fluoride modified lead dioxide electrodes / R. Amadelli, L. Armelao, A. B. Velichenko [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 1999. – Vol. 45. – P. 713–720.

187. Electrochemical oxidation of trans-3,4-dihydroxycinnamic acid at  $\text{PbO}_2$  electrodes: direct electrolysis and ozone mediated reactions compared / R. Amadelli, A. De Battisti, D. V. Girenko [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2000. – Vol. 46. – P. 341–347.

188. Болвако А. К. Электрохимический синтез озона в растворах  $\text{HClO}_4$  на  $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ -аноде / А. К. Болвако, А. А. Черник, И. М. Жарский // *Вісник Харк. нац. ун-ту.* – 2009. – № 870. Хімія. – Вип. 17(40). – С. 277–280.

189. Mohd Y. The influence of deposition conditions and dopant ions on the structure, activity and stability of lead dioxide anode coatings / Y. Mohd, D. Pletcher // *J. Electrochem. Soc.* – 2005. – Vol. 152. – P. D97–D102.

190. Electrosynthesis and physicochemical properties of Fe-doped lead dioxide / A. B. Velichenko, R. Amadelli, G. L. Zucchini [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2000. – Vol. 45. – P. 4341–4350.

191. A. B. Velichenko, R. Amadelli, E. A. Baranova [et al.] Electrodeposition of Co-doped lead dioxide and its physicochemical properties // J. Electroanal. Chem. – 2002. – Vol. 527. – P. 56–64.

192. Kotz E. R. Ozone and oxygen elution on PbO<sub>2</sub> electrodes in acid solution / E. R. Kotz, S. Stucki // J. Electroanal. Chem. – 1987. – Vol. 228. – P. 407–415.

193. Ozone electrosynthesis in an electrolyzer with solid polymer electrolyte / A. A. Babak, V. N. Fateev, R. Amadelli [et al.] // Russ. J. Electrochem. – 1994. – Vol. 30. – P. 739–741.

194. The electrochemistry of Magneli phase titanium oxide ceramic electrodes. Part II: Ozone generation at Ebonex and Ebonex/lead dioxide anodes / J. E. Graves, D. Pletcher, R. L. Clarke [et al.] // J. Appl. Electrochem. – 1992. – Vol. 22. – P. 200–203.

195. Foller P.C. The anodic evolution of ozone / P. C. Foller, C. W. Tobias // J. Electrochem. Soc. – P. 1982. – Vol. 129. – P. 567–570.

196. Foller R. C. The effect of electrolyte anion adsorption on current efficiencies for the evolution of ozone / R.C. Foller, Tobias C.W. // J. Phys. Chem. – 1981. – Vol. 85. – P. 3238–3244.

197. J. C. G. Thanos The influences of the electrolyte and the physical conditions on ozone production by the electrolysis of water / J. C. G. Thanos, H. P. Fritz, D. Wabner // J. Appl. Electrochem. – 1984. – Vol. 14. – P. 389–399.

198. Scheler I. The influence of high concentrations of fluoride on the electrosynthesis of peroxodisulfates at  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> anodes / I. Scheler, D. W. Wabner // Z. Naturforschung. – 1990. – Vol. 45b. – P. 892–896.

199. Da Silva L. M. Determination of the morphology factor of oxide layers / L. M. Da Silva, L. A. De Faria, J. F. C. Boodts // Electrochim. Acta. – 2001. – Vol. 47. – P. 395–403.

200. Da Silva L. M. Electrochemistry and green chemical processes: electrochemical ozone production / L. M. Da Silva, M. H. P. Santana, J. F. C. Boodts // Quim. Nova. – 2003. – Vol. 26. – P. 880–888.

201. Characterisation of a laboratory electrochemical ozonation system and its application in advanced oxidation processes / L. M. Da Silva, D. V. Franco, J. C. Forti [et al.] // *J. Appl. Electrochem.* – 2006. – Vol. 36. – P. 523–530.

202. Improving characteristics of ozone water production with multilayer electrodes and operating conditions in a polymer electrolyte water electrolysis cell / K. Onda, T. Ohba, H. Kusunoki [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 2005. – Vol. 152. – P. D177–D183.

203. Awad M. I. Electrochemical generation of ozone at PbO<sub>2</sub>-loaded platinum screens / M. I. Awad, M. M. Saleh // *J. Solid State Electrochem.* – 2010. – Vol. 14. – P. 1877–1883.

204. Electrochemical oxidation of water on synthetic boron-doped diamond thin film anodes / P.-A. Michaud, M. Panizza, L. Ouattara [et al.] // *J. Appl. Electrochem.* – 2003. – Vol. 33. – P. 151–154.

205. Electro-oxidation of some phenolic compounds by electrogenerated O<sub>3</sub> and by direct electrolysis at PbO<sub>2</sub> anodes / R. Amadelli, L. Samiolo, A. De Battisti [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 2011. – Vol. 158. – P. P87–P92.

206. Vitt J. E. The importance of anodic discharge of H<sub>2</sub>O in anodic oxygen-transfer reactions / J. E. Vitt, D. C. Johnson // *J. Electrochem. Soc.* – 1992. – Vol. 139. – P. 774–778.

207. Comninellis Ch. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment / Ch. Comninellis // *Electrochim. Acta.* – 1994. – Vol. 39. – P. 1857–1862.

208. Electrochemistry for the environment / [ed. by C. Comninellis, G. Chen]. – New York: Springer, 2010. – 563 p.

209. Martinez-Huitle C. A. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes / Martinez-Huitle, S. Ferro // *Chem. Soc. Rev.* – 2006. – Vol. 35. – P. 1324–1340.

210. Panizza M. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants / M. Panizza, G. Cerisola // *Chem. Rev.* – 2009. – Vol. 109. – P. 6541–6569.

211. Rajeshwar K. Electrochemistry and the environment / K. Rajeshwar, J. G. Ibanez, G. M. Swain // J. Appl. Electrochem. – 1994. – Vol. 24. – P. 1077–1091.

212. Cong Y. Electrocatalytic generation of radical intermediates over lead dioxide electrode doped with fluoride / Y. Cong, Z. Wu // J. Phys. Chem. C. – 2007. – Vol. 111. – P. 3442–3446.

213. Effects of some factors during electrochemical degradation of phenol by hydroxyl radicals / D. Wu, M. Liu, D. Dong [et al.] // Microchem. J. – 2007. – Vol. 85. – P. 250–256.

214. Electrochemical incineration of chloranilic acid using Ti/IrO<sub>2</sub>, Pb/PbO<sub>2</sub> and Si/BDD electrodes / C. A. Martinez-Huitle, M. A. Quiroz, Ch. Comninellis [et al.] // Electrochim. Acta. – 2004. – Vol. 50. – P. 949–956.

215. Pavlov D. The lead-acid battery lead dioxide active mass: A gel-crystal system with proton and electron conductivity / D. Pavlov // J. Electrochem. Soc. – 1992. – Vol. 139. – P. 3075–3080.

216. Electrochemical degradation of the Acid Blue 62 dye on a  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> anode assessed by the response surface methodology / J. M. Aquino, R. C. Rocha-Filho, N. Bocchi [et al.] // J. Appl. Electrochem. – 2010. – Vol. 40. – P. 1751–1757.

217. Electrocatalytic oxidation of nitrophenols in aqueous solution using modified PbO<sub>2</sub> electrodes / H. Liu, Y. Liu, C. Zhang [et al.] // J. Appl. Electrochem. – 2008. – Vol. 38. – P. 101–108.

218. The influence of F<sup>−</sup> doping on the activity of PbO<sub>2</sub> film electrodes in oxygen evolution reaction / J. Cao, H. Zhao, F. Cao [et al.] // Electrochim. Acta. – 2007. – Vol. 52. – P. 7870–7876.

219. Bockz C. The anodic oxidation of *p*-benzoquinone and maleic acid / C. Bockz, B. MacDougall // J. Electrochem. Soc. – 1999. – Vol. 146. – P. 2925–2932.

220. On the performance of Ti/SnO<sub>2</sub> and Ti/PbO<sub>2</sub> anodes in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastewater treatment / A. M. Polcaro, S. Palmas, F. Renoldi [et al.] // J. Appl. Electrochem. – 1999. – Vol. 29. – P. 147–151.

221. Rodgers J. D. Electrochemical oxidation of chlorinated phenols / J. D. Rodgers, W. Jedral, N. J. Bunce // *Environ. Sci. Technol.* – 1999. – Vol. 33. – P. 1453–1457.

222. Electrochemical oxidation of 4-chlorophenol for wastewater treatment: definition of normalized current efficiency ( $\phi$ ) / V. L. Gherardini, P. A. Michaud, M. Panizza [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 2001. – Vol. 148. – P. D78–D82.

223. Long life modified lead dioxide anode for organic wastewater treatment: electrochemical characteristics and degradation mechanism / M. Zhou, Q. Dai, L. Lei [et al.] // *Environ. Sci. Technol.* – 2005. – Vol. 39. – P. 363–370.

224. Performance of different crystal structures of  $\text{PbO}_2$  on electrochemical degradation of phenol in aqueous solution / S. Abaci, U. Tamer, K. Pekmez [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2005. – Vol. 240. – P. 112–119.

225. Weiss K. A comparison of electrochemical degradation of phenol on boron doped diamond and lead dioxide anodes / E. Weiss, K. Groenen-Serrano, A. Savall // *J. Appl. Electrochem.* – 2008. – Vol. 38. – P. 329–337.

226. Tahar N. B. Electrochemical polymerisation of phenol in aqueous solution on a  $\text{Ta/PbO}_2$  anode / N. B. Tahar, R. Abdelhedi, A. Savall // *J. Appl. Electrochem.* – 2009. – Vol. 39. – P. 663–669.

227. Tahar N. B. Electrochemical removal of phenol in alkaline solution. Contribution of the anodic polymerization on different electrode materials / N. B. Tahar, A. Savall // *Electrochim. Acta.* – 2009. – Vol. 54. – P. 4809–4816.

228. Cattarin, S. Electrosynthesis of nanocomposite materials for electrocatalysis / S. Cattarin, M. Musiani // *Electrochimica Acta.* – 2006. – Vol. 52, № 4. – P. 1339–1348.

229. Electrochemical degradation of p-nitrophenol with different processes / P. Jiang, J. Zhou, A. Zhang [et al.] // *J. Environ. Sci.* – 2010. – Vol. 22. – P. 500–506.

230. Jimenez Jado N. E. Electrochemical degradation of nitroaromatic wastes in sulfuric acid solutions: Part I / N. E. Jimenez Jado, C. Fernandez Sanchez, J. R. Ochoa Gomez // *J. Appl. Electrochem.* – 2004. Vol. 34. – P. 551–556.

231. Nitrogen and organic load removal from sanitary landfill leachates by anodic oxidation at Ti/Pt/PbO<sub>2</sub>, Ti/Pt/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Si/BDD / A. Fernandes, D. Santos, M. J. Pacheco [et al.] // Appl. Catal., B. – 2014. – Vol. 148–149. – P. 288–294.

232. Widera J. Electrochemical oxidation of aniline in a silica sol–gel matrix / J. Widera, J.A. Cox // Electrochem. Commun. – 2002. – Vol. 4. – P.118–122.

233. Mitadera M. Electrochemical oxidation of aniline at boron-doped diamond electrodes / M. Mitadera, N. Spatar, A. Fujishima // J. Appl. Electrochem. – 2004. – Vol. 34. –P. 249–254.

234. The electrochemical oxidation of 4-bromoaniline, 2,4-dibromoaniline, 2,4,6-tribromoaniline and 4-iodoaniline in acetonitrile solution / M. Kadar, Z. Nagy, T. Karancsi [et al.] // Electrochimica Acta. – 2001. –Vol. 46. – P. 3405–3414.

235. Electrochemical oxidation of organic pollutants at low electrolyte concentrations / G. Saracco, L. Solarino, R. Aigotti [et al.] // Electrochim. Acta. – 2000. – Vol. 46. – P. 373–380.

236. Electrochemical incineration of benzoquinone in aqueous media using a quaternary metal oxide electrode in the absence of a soluble supporting electrolyte / L. L. Houk, S. K. Johnson, J. Feng [et al.] // J. Appl. Electrochem. – 1998. –Vol. 28. – P. 1167–1177.

237. Electrochemical incineration of glucose as a model organic substrate. I. Role of the electrode material / F. Bonfatti, S. Ferro, F. Lavezzo [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 1999. – Vol. 146. – P. 2175–2179.

238. Electrochemical incineration of glucose as a model organic substrate. II. Role of active chlorine mediation / F. Bonfatti, S. Ferro, F. Lavezzo [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 2000. – Vol. 147. – P. 592–596.

239. Martinez-Huitle C. A. Electrochemical incineration of oxalic acid: Role of electrode material / C. A. Martinez-Huitle, S. Ferro, A. De Battisti // Electrochim. Acta. – 2004. – Vol. 49. – P. 4027–4034.

240. Electrochemical incineration of oxalic acid: Reactivity and engineering parameters / C. A. Martinez-Huitle, S. Ferro, A. De Battisti [et al.] // J. Appl. Electrochem. – 2005. – Vol. 35. – P. 1087–1093.

241. Comparative depollution of mecoprop aqueous solutions by electrochemical incineration using BDD and  $\text{PbO}_2$  as high oxidation power anodes / I. Sires, E. Brillas, G. Cerisola [et al.] // J. Electroanal. Chem. – 2008. – Vol. 613. – P. 151–159.

242. Anodic oxidation of mecoprop herbicide at lead dioxide / M. Panizza, I. Sires, G. Cerisola // J. Appl. Electrochem. – 2008. – Vol. 38. – P. 923–929.

243. Removal of the pesticide methamidophos from aqueous solutions by electrooxidation using  $\text{Pb/PbO}_2$ ,  $\text{Ti/SnO}_2$ , and  $\text{Si/BDD}$  electrodes / C. A. Martinez-Huitle, A. De Battisti, S. Ferro [et al.] // Environ. Sci. Technol. – 2008. – Vol. 42. – P. 6929–6935.

244. Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides / H. D. Burrous, M. Canle L, J. A. Santaballa [et al.] // J. Photochem. Photobiol. B: Biol. – 2002. – Vol. 67. – P. 71–108.

245. Weiss E. Electrochemical degradation of sodium dodecylbenzene sulfonate on boron doped diamond and lead dioxide anodes / E. Weiss, K. Groenen-Serrano, A. Savall // J. New Mater. Electrochem. Syst. – 2006. – Vol. 9. – P. 249–256.

246. Martinez-Huitle C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review / C. A. Martinez-Huitle, E. Brillas // Appl. Catal., B. – 2009. – Vol. 87. – P. 105–145.

247. Panizza M. Electrocatalytic materials for the electrochemical oxidation of synthetic dyes / M. Panizza, G. Cerisola // Appl. Catal., B. – 2007. – Vol. 75. – P. 95–101.

248. Preparation and characterization of  $\text{PbO}_2$  electrodes prepared by pulse electrodeposition with different pulse frequency / Y. Yao, M. Zhao, C. Zhao [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 2013. – Vol. 160. – P. D553–D557.

249. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии / Якименко Л.М. – М.: Химия, 1977. – 264 с.

250. Малоизнашиваемые наноструктурированные платино-титановые аноды. Часть 2. СТМ и СТС измерения на проработавшем 35 лет образце ЭЛПТА / Э.В. Касаткин, Г.Ф. Потапова, И.Г. Ерусалимчик [и др.] // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2010. – Т.46, № 6. – С. 603–610.

251. Trasatti S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA / S. Trasatti // *Electrochim. Acta*. – 2000. – V.45, № 25–26. – P. 2377–2385.

252. Дунаев Ю.Д. Нерастворимые аноды из сплавов на основе свинца / Дунаев Ю.Д. – Алма-Ата: Наука, 1978. – 316 с.

253. Trasatti S. Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine / S. Trasatti // *Electrochim. Acta*. – 1984. – V. 29, № 11. – P. 1503–1512.

254. Разина Н.Ф. Окисные электроды в водных растворах / Разина Н.Ф. – Алма-Ата: Наука, 1982. – 160 с.

255. Колотыркин Я.М. Состояние и перспективы исследований анодных материалов на основе окислов благородных металлов / Я.М. Колотыркин, Д.М. Шуб // *Итоги науки и техники ВИНТИ. Электрохимия*. – М.: Наука, 1982. – Т. 20. – С. 3–43.

256. Малоизнашиваемые металлоксидные аноды и их применение в прикладной электрохимии / Я.М. Колотыркин, В.В. Лосев, Д.М. Шуб [и др.] // *Электрохимия*. – 1979. – Т. 15, № 3. – С. 291–301.

257. Яковлева А.А. Электрокаталитические явления в неорганических системах при высоких анодных потенциалах / А.А. Яковлева, Д.М. Шуб // *Проблемы электрокатализа*. – М.: Наука, 1980. – С. 197–233.

258. Колотыркин Я.М. Взаимосвязь процессов коррозии и выделения кислорода на анодах из благородных металлов и металлоксидных анодах на их основе / Я.М. Колотыркин, В.В. Лосев, А.Н. Чемоданов // *Итоги науки и техники ВИНТИ. Коррозия и защита от коррозии*. – М.: Наука, 1986. – Т. 2. – С. 3–60.

259. Кришталик Л.И. Кинетика и механизм анодных реакций на окисных электродах / Л.И. Кришталик, Д.В. Кокоулина, Р.Г. Эренбург // Итоги науки и техники ВИНТИ. Электрохимия. – М.: Наука, – 1982. – Т. 20. – С. 44–76.

260. Андреев В.Н. Адсорбционные свойства окисных рутениево-титановых анодов / В.Н. Андреев, В.Е. Казаринов // Итоги науки и техники ВИНТИ. Электрохимия. – М.: Наука, 1981. – Т. 19. – С. 47–82.

261. Trasatti S. Properties of conductive transition metal oxides with rutile-type structure / S. Trasatti, G. Lodi // Electrodes of conductive metallic oxides. Part A. – Amsterdam: Elsevier, 1980. – P. 301–358.

262. Honig J.M. Electronic band structure of oxides with metallic or semiconducting characteristics / J.M. Honig // Electrodes of conductive metallic oxides. Part A. – Amsterdam: Elsevier, 1980. – P. 1–96.

263. Величенко А.Б. Анодные процессы при электролизе растворов трехвалентного хрома: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.05 / Величенко Александр Борисович. – Днепропетровск, 1988. – 180 с.

264. Данилов Ф.И. Анодные процессы в сульфатном электролите на основе солей трехвалентного хрома / Ф.И. Данилов, А.Б. Величенко, С.М. Лобода [и др.] // Электрохимия. – 1987. – Т. 23, № 7. – С. 988–991.

265. Данилов Ф.И. Коррозионное поведение титан-двуокисномарганцевых анодов в сульфатных растворах / Ф.И. Данилов, А.Б. Величенко, С.М. Лазорина [и др.] // Электрохимия. – 1987. – Т. 23, № 12. – С. 1634–1636.

266. Анодное поведение сталей в электролитах на основе солей трехвалентного хрома / Ф.И. Данилов, А.Б. Величенко, С.М. Лобода, Л.Г. Кириленко. – Днепропетровск: ДХТИ, 1987. – 11 с.

267. Величенко А.Б. О природе электрокаталитической активности электрода по отношению к реакции электроокисления Cr(III) / А.Б. Величенко, С.М. Лобода, В.В. Шалагинов // Труды 7-й Всесоюзной конф. по электрохимии, 3-5 окт. 1988 г. – Черновцы, 1988. – С. 284.

268. Данилов Ф.И. Выделение кислорода и окисление Cr(III) на діоксидно-марганцевых анодах / Ф.И. Данилов, А.Б. Величенко, С.М. Лобода [и др.] // Электрохимия. – 1988. – Т. 24, № 6. – С. 855–858.

269. Данилов Ф.И. Коррозионно-электрохимическое поведение пропитанных титан-діоксидномарганцевых анодов в электролите трехвалентного хрома / Ф.И. Данилов, А.Б. Величенко, С.М. Лобода [и др.] // Электрохимия. – 1988. – Т. 24, № 4. – С. 442–446.

270. Анодное поведение сплавов титан-марганец в сульфатных растворах / Ф.И. Данилов, А.Б. Величенко, С.М. Лобода, Д.А. Сухомлин. – Днепропетровск: ДХТИ, 1989. – 16 с.

271. Окисление ионов трехвалентного хрома на діоксидно-марганцевом аноде / Ф.И. Данилов, А.Б. Величенко, С.М. Лобода [и др.] // Электрохимия. – 1989. – Т. 25, № 2. – С. 257–259.

272. Джафаров Э.А. Электроосаждение, свойства и применение двуокиси свинца / Джафаров Э.А. – Баку: Изд-во АН АзербСССР, 1967. – 150 с.

273. Механизм электроосаждения  $PbO_2$  в присутствии ионов кобальта и никеля / А.Б. Величенко, Е.А. Баранова, Д.В. Гиренко [и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2001. – № 1. – С. 135–137.

274. Amadelli R. Lead dioxide electrodes for high potential anodic processes / R. Amadelli, A.B. Velichenko // J. Serbian Chemical Society. – 2001. – V.66. – № 11-12. – P. 835–845.

275. Bejan D. On the nature of the hydroxyl radicals produced at boron-doped diamond and Ebonex<sup>®</sup> anodes / D. Bejan, E. Guinea, N.J. Bunce // Electrochim. Acta. – 2012. – V.69. – P. 275–281.

276. Плесков Ю.В. Синтетический алмаз в электрохимии / Ю.В. Плесков // Успехи химии. – 1999. – Т. 68, № 5. – С.416 – 428.

277. Barbe' C. J. / C. J. Barbe', F. Arendse', P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, and M. Graetzel J. // Amer.Geram. Soc. – 1997. –Vol. 80. – P. 3157-3171.

278. Электрохимия. Прошедшие тридцать и будущие тридцать лет / [под ред. Г. Блума, Ф. Гутмана]. – М.: Химия, 1982. – 365 с.

279. Nicholson R. S. Theory of stationary electrode polarography. Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible and kinetic systems / R. S. Nicholson, I. Shain // Anal. Chem. – 1964. – Vol. 36. – P. 706–723.

280. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. Полярография, хроновольтамперометрия, хронопотенциометрия / З. Галюс [пер. Б. Я. Каплан]. – М.: Мир, 1974. – 552 с.

281. Гороховская В. И. Практикум по электрохимическим методам анализа / В. И. Гороховская, В. М. Гороховский. – М.: Высшая школа, 1983. – 192 с.

282. Atrazine degradation by in situ electrochemically generated ozone / Y. M. Vera, R. J. de Carralho, M. L. Torem [et al.] // Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.). – 2009. – Vol. 155. – P. 691–697.

283. Тулюпа Ф.М. Химико-аналитические свойства дитиокарбаминатов и их комплексов с металлами: дис. ... док. хим. наук: 02.00.02 / Тулюпа Федор Михайлович. –Днепропетровск. - 1970. - 440 с.

284. Идентификация органических соединений. Пер. с англ. Шрайнер Р., Фьюзон Р., Кертин Д., Морил Т. – М.: Мир, 1983. – 704 с.

285. Стендер В.В. Прикладная электрохимия / В.В. Стендер. - Харьков: Издательство Харьковского университета, 1961. - 530 – 533 с.

286. Нечаев Е. А. Хемосорбция органических веществ на оксидах и металлах / Е. А. Нечаев. - Х.: Выща шк. Изд-во при Харьк. ун-те, 1989. - 144 с.

287. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Физико-химические (инструментальные) методы анализа / А. П. Крешков. – М.: Химия, 1970. – 472 с.

288. Методы анализа металлов и сплавов / [Мухина З. С., Никитина Е. И., Буданова Л.М. и др.]. – М.: Гос. изд-во оборонной промышленности, 1959. – 528 с.

289. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений / Г. Шарло. – М.: Химия, 1969. – Ч. 2. – 1206с.

290. Chemical effect on the material removal rate in the CMP of silicon wafers / Y. G. Wang, L. C. Zhang, A. Biddut // Wear. – 2011. – Vol. 270. – P. 312–316.

291. Greenhaus H. L. Ultraviolet spectrophotometric determination of cerium / H. L. Greenhaus, A. M. Feibush, L. Gordon // Anal. Chem. – 1957. – Vol. 29. – P. 1531–1534.

292. Посуда хозяйственная эмалированная. Методы анализа вытяжек: ГОСТ 24295-80. – [Действует с 1981-07-01]. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1980. – 19 с. – (Межгосударственный стандарт).

293. Tsevis A., Spanos N., Koutsoukos P.G., Linde A.J., Lyklema J. Preparation and characterization of anatase powders // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1998. – V.94. – N2. – P.295-300.

294. Nikolsky B.P. Reference Book in Chemistry. Vol. 2: Basic Properties of Inorganic and Organic Compounds. Leningrad: Khimia, Leningrad Branch. - 1168 p.

295. Golovnin V.A., Kaplunov I.A., Malyshkina O.V., Ped'ko B.B., Movchikova A.A. (2013) Physical Principles, Investigation Methods and Practical Application of Piezomaterials. Moscow, Tekhnosfera Publishing House. - 272 p.

296. Measurement of OH radicals in aqueous solution produced by atmospheric-pressure LF plasma jet / S. Kanazawa, T. Furuki, T. Nakaji [et al.] // I. J. PEST. – 2012. – Vol. 6. – P. 166–171.

297. Soh N. Recent advances in fluorescent probes for the detection of reactive oxygen species / N. Soh // Anal. Bioanal. Chem. – 2006. – Vol. 386. – P. 532–543.

298. Millington K. R. Detection of hydroxyl radicals in photoirradiated wool, cotton, nylon and polyester fabrics using a fluorescent probe / K. R. Millington, L. J. Kirschenbaum // Color. Technol. – 2002. – Vol. 118. – P. 6–14.

299. Terephthalic acid: A dosimeter for the detection of hydroxyl radicals in vitro / J. C. Barreto, G. S. Smith, N. H. P. Strobel [et al.] // *Life Sci.* – 1995. – Vol. 56. – P. PL89–PL96.

300. Fang X. OH radical formation by ultrasound in aqueous solutions Part I: the chemistry underlying the terephthalate dosimeter / X. Fang, G. Mark, C. von Sonntag // *Ultrason. Sonochem.* – 1996. – Vol. 3. – P. 57–63.

301. Saran M. Assaying for hydroxyl radicals: Hydroxylated terephthalate is a superior fluorescence marker than hydroxylated benzoate / K. H. Summer // *Free Radical Res.* – 1999. – Vol. 31. – P. 429–436.

302. Продукти харчові. Визначання ацесульфаму-К, аспартаму та сахарину. Метод високоефективної рідинної хроматографії (EN 12856:1999, IDT): ДСТУ EN 12856:2003. – [Чинний від 2004-07-01.]. – К.: Держспоживстандарт України, 2004. – 14 с. – (Національний стандарт України).

303. Kraus W. PowderCell for Windows (version 2.4) / W. Kraus, G. Nolze. – Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, – 2000. – 117 p.

304. High-pressure synthesis and crystal structure of the new holmium oxoborate / S. A. Hering, A. Haberer, R. Kaindl [et al.] // *Solid State Sciences.* – 2010. – V. 12, № 12. – P. 1993–2002.

305. Rodriguez-Carvajal J. Recent developments of the program FULLPROF, Commission on Powder Diffraction (IUCr) // *Newsletter.* – 2001. – Vol. 26. – P. 12–19.

306. Young R.A. The Rietveld Method, IUCr Monographs of Crystallography / Young R.A. – New York: Oxford University Press, 1993. – 298 p.

307. Roisnel T. WinPLOTR: a Windows Tool for Powder Diffraction Patterns Analysis / T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal // *Mater. Sci. Forum.* – 2001. – V. 378–381. – P. 118–123.

308. Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening / Th.H. de Keijser, J.I. Langford, E.J. Mittemeijer [et al.] // *J. Appl. Cryst.* – 1982. – V. 15. – P. 308–314.

309. STOE WinXPOW, version 3.03. Darmstadt: Stoe & Cie GmbH, 2010.
310. Основы научных исследований / [под ред. В. И. Крутова, В. В. Попова]. – М.: Высшая школа, 1989. – 400 с.
311. Якість води. Визначання градувальної характеристики методик кількісного хімічного аналізу. Частина 1. Статистичне оцінювання лінійної градувальної характеристики (ISO 8466-1:1990, IDT): ДСТУ ISO 8466-1-2001. – [Чинний від 2003-01-01.]. – К.: Держспоживстандарт України, 2003. – 19 с. – (Національний стандарт України).
312. Якість води. Визначання градувальної характеристики методик кількісного хімічного аналізу. Частина 1. Принцип оцінювання нелінійної градувальної характеристики другого порядку (ISO 8466-2:1993, IDT): ДСТУ ISO 8466-2-2001. – [Чинний від 2003-01-01.]. – К.: Держспоживстандарт України, 2003. – 16 с. – (Національний стандарт України).
313. Васильев В. П. Аналитическая химия. Гравиметрический и титриметрический методы анализа / В. П. Васильев. – М.: Высшая школа, 1989. – Ч. 1. – 320 с.
314. Крутов В.И. Основы научных исследований. / Под ред. В.И. Крутова, В.В. Попова. - М.: Высш. шк., 1989. - 400 с.
315. Korobov V.I. Chemical kinetics with Mathcad and Maple / V.I. Korobov, V.F. Ochkov. – New York: SpringerWien, 2011. – 344 p.
316. Коробов В.И. Химическая кинетика: Введение с Mathcad/ Maple/MCS / В.И. Коробов, В.Ф. Очков. – М.: Горячая линия-Телеком, 2009. – 384 с.
317. А.Б. Величенко Влияние ПАВ на электроосаждение  $PbO_2$  / А.Б. Величенко, Т.В. Лукьяненко, О.В. Кравцов, Р. Амаделли, Ф.И. Данилов // Вопр. химии и хим. технологии. – 2004. – № 2. – С.151-155.
318. А.Б. Величенко Влияние полимерной добавки Nafion<sup>®</sup> на электроосаждение диоксида свинца и каталитическую активность полученных материалов / А.Б. Величенко, Т.В. Лукьяненко, Р. Амаделли, Г.В. Коршин, О.В.

Кравцов, Ф.И. Данилов // Вопр. химии и хим. технологии. – 2003. – № 4. – С.106-111.

319. A.B. Velichenko Effect of Nafion<sup>®</sup> and some surfactants on electrodeposition of composite materials based on lead dioxide / A.B. Velichenko, R. Amadelli, T.V. Luk'yanenko, F.I. Danilov // 55th ISE Meeting. – Thessaloniki, Greece – 19-24 September 2004. – S6FP62.

320. Каданер, Л. И. Механизм образования электролитических осадков / Каданер, Л. И. Гальваностегия, Киев, Техника, 1964. С. 25-71.

321. Трофименко, В. В. Лошкарев Ю. М. Некоторые аспекты влияния добавок поверхностно-активных веществ на стадии кристаллизации при электроосаждении металлов / Трофименко, В. В. Лошкарев Ю. М.// Электрохимия. – 1994. Т. 30, № 2. – С.150-156.

322. Inguanta R. Growth and characterization of ordered PbO<sub>2</sub> nanowire arrays / R. Inguanta, S. Piazza, C. Sunseri // J. Electrochem. Soc. – 2008. – Vol. 155. – P. K205–K210.

323. O. Shmychkova Early stages of nucleation and growth of lead dioxide / O. B. Shmychkova, T. V. Luk'yanenko, A. Piletska [et al.] // Вопр. химии и хим. технологии. – 2014. – № 4. – С. 5–15.

324. Shmychkova, O. B. Electrocristallization of lead dioxide: influence of early stages of nucleation on phase composition / O. B. Shmychkova, T. V. Luk'yanenko, A. Piletska [et al.] // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2015. – Vol. 746. – P. 57–61.

325. Velichenko, A. B. The Influence of Deposition Conditions on Phase Composition of Lead Dioxide Based Materials / A. B. Velichenko, O. B. Shmychkova, T. V. Luk'yanenko [et al.] // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2015. – Vol. 51, № 4. – P. 593–599.

326. Пилецкая, А. А. Ранние стадии кристаллизации и роста діоксида свинца / А. А. Пилецкая, О. Б. Шмычкова, Т. В. Лукьяненко // Хімія та сучасні технології: тези доповіді VII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та

молодих вчених (м. Дніпропетровськ, 27-29 квітня, 2015 р.). – Дніпропетровськ, 2015. – С. 95–96.

327. J. P. Carr The lead dioxide electrode / J. P. Carr, N. A. Hampson // Chemical Reviews. – 1972. - Vol. 72, № 6. – P. 679 – 703.

328. Michael D. Gernon Environmental benefits of methanesulfonic acid: Comparative properties and advantages / Michael D. Gernon, Min Wu, Thomas Buszta and Patrick Janney // Green Chemistry. – 1999. – P. 127 – 140

329. Complexing power of alkanesulfonate ions: the lead-methanesulfonate system / M. D. Capelato, J. A. Nobrega, E. F. A. Neves // Journal of applied electrochemistry. – 1995. - Vol. 25. – P. 408—411.

330. Shujin Li Ionic dissociation of methanesulfonic acid in small water clusters / Shujin Li, Wei Qian, Fu-Ming Tao // Chemical Physics Letters. – 2007. - Vol. 438. – P. 190–195.

331. Andrea P. Sandoval Interaction of water with methanesulfonic acid on Pt single crystal electrodes / Andrea P. Sandoval, Marco F. Suárez-Herrera, Víctor Climent, Juan M. Feliu // Electrochemistry Communications. – 2015. - Vol. 50. – P. 47–50.

332. Лукьяненко Т.В. Электроосаждение композиционных электрокатализаторов на основе  $PbO_2$ : дис. ... канд. хим. наук: 02.00.05 / Лукьяненко Татьяна Викторовна. – Днепропетровск. - 2005. – 148 с.

333. Ковалев С.В. Электроосаждение и свойства диоксида свинца: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.05. / Ковалев С.В. – Днепропетровск. - 2001. - 131 с.

334. Груздєва, О. В. Электроосаждения  $PbO_2$  з метансульфонатних електролітів / О.В. Груздєва, Т.В. Лук'яненко, Р. Амаделі, О.Б. Веліченко // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2008. – вип.401. Серія: Хімія. – С. 29–31.

335. Velichenko, A. B. Electrodeposition of lead dioxide from methanesulfonate solutions / A.B. Velichenko, R. Amadelli, E.V. Gruzdeva, T.V. Luk'yanenko, F.I. Danilov // Journal of Power Sources. – 2009. – V.191. – P.103–110.

336. Груздева, Е. В. Влияние NaF на электроосаждение PbO<sub>2</sub> из метансульфонатных электролитов / Е.В. Груздева, Д.В. Гиренко, Т.В. Лукьяненко, А.Б. Величенко // Вопросы химии и химической технологии. – 2010. – № 4. – С. 161–164.

337. Velichenko, A. B. Kinetics of PbO<sub>2</sub> electrodeposition from methanesulfonic solutions / A.B. Velichenko, R. Amadelli, T.V. Luk'yanenko, E.V. Gruzdeva, F.I. Danilov // Abstracts presented at the 7th International Conference on Lead-Acid Batteries Labat 2008. – 9 – 10 June 2008, Varna, Bulgaria P. 153–156.

338. Amadelli R. PbO<sub>2</sub> electrodeposition from menathanesulfonic electrolytes and physicochemical properties of the resulting oxides / R. Amadelli, E.V. Gruzdeva, T.V. Luk'yanenko, A.B. Velichenko // Abstracts presented at the 7th International Conference on Lead-Acid Batteries Labat 2008. – 9 – 10 June 2008, Varna, Bulgaria P. 157–160.

339. Velichenko, A. B. Electrocatalysts based on lead dioxide: Electrosynthesis, physico-chemical Properties and Electrocatalytic Activity /A.B. Velichenko, R. Amadelli, T.V. Luk'yanenko, V.A. Knysh, L.V. Dmitrikova, F.I. Danilov// 7th ISE Spring Meeting: abstract of 7th ISE Spring Meeting (Szczyrk, 22 – 25March, 2009). – Szczyrk (Poland), 2009. – P. 25.

340. Ruetschi P. On the presence of OH<sup>-</sup> ions, Pb<sup>2+</sup> ions and cation vacancies in PbO<sub>2</sub> / P. Ruetschi, R. Giovanoli // Power Sources. – 1991. – Vol. 13. – P. 81–97.

341. Ruetschi P., Influence of crystal structure and interparticle contact on the capacity of PbO<sub>2</sub> electrodes / P. Ruetschi // J. Electrochem. Soc. – 1992. – Vol. 139. – P. 1347–1351.

342. Preparation of Ce-PbO<sub>2</sub> modified electrode and its application in detection of anilines / S. Ai, M. Gao, W. Zhang [et al.] // Talanta. – 2004. – Vol. 62. – P. 445–450.

343. Электродные процессы в растворах органических соединений /[Дамаскин Б. Б., Некрасов Л. Н., Петрий О. А. и др.]; под ред. Б. Б. Дамаскина. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. – 312 с.

344. Experimental and theoretical study of the electronic structures of  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> and  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> / D. J. Payne, R. G. Egdell, D. S. L. Law // J. Mater. Chem. – 2007. – Vol. 17. – P. 267–277.

345. Niemantsverdriet J. W. Spectroscopy in catalysis: an introduction / J. W. Niemantsverdriet. – Weinheim. – New York. – Basel. – Cambridge. – Tokyo: VCH, 1995. – 288 p.

346. Peterson I. Parameters influencing the ratio between electrochemically formed  $\alpha$ - and  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> / I. Petersson, E. Ahlberg, B. Berghult // J. Power Sources. – 1998. – V.76. – P. 98–105.

347. A study of the metal to nonmetal transition in Bi-doped  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> by high resolution X-ray photoemission / S. Rothenberg, D. J. Payne, A. Bourlange [et al.] // J. Appl. Phys. – 2007. – Vol. 102. – P. 113717–113717-7.

348. Photoelectrochemical degradation of Methylene Blue with beta-PbO<sub>2</sub> electrodes driven by visible light irradiation / G. Li, H. Y. Yip, K. H. Wong [et al.] // J. Environ. Sci. – 2011. – Vol. 23. – P. 998–1003.

349. Yang W.-H. Preparation and characterization of a novel Bi-doped PbO<sub>2</sub> electrode / W.-H. Yang, W.-T. Yang, X.-Y. Lin // Acta Phys.-Chim. Sin. – 2012. – Vol. 28. – P. 831–836.

350. Greenwood N. N. Chemistry of elements / N. N. Greenwood, A. Earnshaw. – Oxford. – New York. – Toronto. – Sydney. – Paris. – Frankfurt: Pergamon press Ltd., 1985. – 1542 p.

351. Ce(III)/Ce(IV) in methanesulfonic acid as the positive half cell of a redox flow battery / P. K. Leung, C. Ponce de Leon, C. T. J. Low [et al.], Electrochim. Acta. – 2011. – Vol. 56. – P. 2145–2153.

352. Korolkov D. V. X-ray photoelectron spectra and atom valency distribution in oxide BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> superconductor / D. V. Korolkov, G. P. Kostikova, Y. P. Kostikov / Physica C. – 2002. – Vol. 383. – P. 117–121.

353. Mullins D. R. Electron spectroscopy of single crystal and polycrystalline cerium oxide surfaces / D. R. Mullins, S. H. Overbury, D. R. Huntley // Surf. Sci. – 1998. – Vol. 409. – P. 307–319.

354. Cerium oxidation during leaching of CeYSiAlO glass / S. Gavarini, M. J. Guittet, P. Trocellier [et al.] // J. Nucl. Mater. – 2003. – Vol. 322. – P. 111–120.

355. 278. Mekki A. X-ray photoelectron spectroscopy of CeO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> glasses A. Mekki // J. Electr. Spect. Rel. Phenom. – 2005. – Vol. 142. – P. 75–81.

356. Alkoy E. M. Investigation of the effect of cerium doping on the electrical properties and leakage current behavior of lead zirconate thin films derived by the sol–gel method / E. M. Alkoy, T. Shiosaki // J. Am. Ceram. Soc. – 2009. – Vol. 92. – P. 396–404.

357. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy / [Moulder J. F., Stickle W. F., Sobol P. E., Bomben K. D.]. – [2<sup>nd</sup> ed.]. – Eden Prairie: Physical Electronics, 1995. – 418 p.

358. Briggs D. Practical Surface Analysis. Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy / D. Briggs, M.P. Seah. – [2<sup>nd</sup> ed.]. – Chichester. – New York. – Brisbane. – Toronto. – Singapore. – Salle+Sauerlander. – Aarau. – Frankfurt am Main: J. Wiley&Sons, Vol. 1. – Salzburg. – 1990. – 533 p.

359. Interface effects for metal oxide thin films deposited on another metal oxide. II. SnO<sub>2</sub> deposited on SiO<sub>2</sub> / V. M. Jimenez, J. A. Mejias, J. P. Espinos [et al.] // Surf. Sci. – 1996. – Vol. 366. – P. 545–555.

360. Characterization of tin oxides by X-ray-photoemission spectroscopy / J.-M. Themlin, M. Chtaib, L. Henrard [et al.] // Phys. Rev. B. – 1992. – Vol. 46. – P. 2460–2466.

361. Batzill M. The surface and material science of tin oxide / M. Batzill, U. Diebold // Prog. Surf. Sci. – 2005. – Vol. 79. – P. 47–154.

362. Shmychkova O. Bismuth doped PbO<sub>2</sub> coatings: morphology and electrocatalytic properties / O. Shmychkova, T. Luk'yanenko, A. Velichenko // Universal Journal of Chemistry. – 2013. – V. 1, № 2. – P. 30–37.

363. Shmychkova O. Bi-doped PbO<sub>2</sub> anodes: electrodeposition and physico-chemical properties / O. Shmychkova, T. Luk'yanenko, A. Velichenko [et al.] // Electrochimica Acta. – 2013. – V. 111. – P. 332–338.

364. Shmychkova O. Electrodeposition of Ce-doped PbO<sub>2</sub> / O. Shmychkova, T. Luk'yanenko, A. Velichenko // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2013. – V. 706. – P. 86–92.

365. Shmychkova, O. Influence of Bi<sup>3+</sup> Ions on Kinetics of Lead Dioxide Electrodeposition From Methanesulfonate Electrolytes / O. Shmychkova, A. Magamedova, T. Luk'yanenko [et al.] // Chemistry and Chemical Technology. – 2013. – V. 7, № 4. – P. 365–368.

366. Шмычкова, О. Б. Влияние ионов церия на закономерности электроосаждения диоксида свинца / О.Б. Шмычкова, Т.В. Лукьяненко, А.Б. Величенко // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – № 4. – С. 191–195.

367. Shmychkova O. Physico-chemical properties of PbO<sub>2</sub>-anodes doped with Sn<sup>4+</sup> and complex ions / O. Shmychkova, T. Luk'yanenko, R. Amadelli, A. Velichenko // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2014. – Vol. 717-718. – P. 196–201.

368. O.B. Shmychkova Physico-chemical properties of PbO<sub>2</sub>-anodes modified by Bi<sup>3+</sup> ions / O.B. Shmychkova, T.V. Luk'yanenko, L.V. Dmitrikova, A.B. Velichenko // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. – 2014. – Vol. 50, № 2. – P. 218–222.

369. O. B. Shmychkova PbO<sub>2</sub>-anodes modified by cerium ions / O.B. Shmychkova, T.V. Luk'yanenko, A.B. Velichenko [et al.] // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. – 2014. – Vol. 50, №. 4. – P. 493–498.

370. Лукьяненко, Т. В. Влияние ионных добавок на электроосаждение диоксида свинца из метансульфонатных электролитов / Т. В. Лукьяненко, А. Б. Величенко, О. Б. Шмычкова // Вопр. химии и хим. технологии. – 2015. – № 3. – С. 23-37.

371. Лукьяненко, Т. В. Влияние ионных добавок на электроосаждение диоксида свинца из метансульфонатных электролитов / Т. В. Лукьяненко, О. Б. Шмычкова, А. Б. Величенко // Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво: збірник наукових праць. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2015. – С. 110–111.

372. Цюрупа Н. Н. Практикум по коллоидной химии / Н. Н. Цюрупа; [Издание второе, переработанное и дополненное]. - Государственное издательство «ВЫСШАЯ ШКОЛА» Москва, 1963.

373. Нечаев Е. А. Изучение адсорбции органических веществ на двуокиси свинца / Е. А. Нечаев, В. А. Волгина // Электрохимия, - 1979. –Т.15. - №10. С. 1564 – 1568.

374. Парфит Г. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Под ред. Г. Парфит, К. Рочестер. – М.: Мир, 1986. – 488 с.

375. Нечаев Е. А. Хемосорбция органических веществ на оксидах и металлах / Е. А. Нечаев. - Х.: Выща шк. Изд-во при Харьк. ун-те, 1989. - 144 с.

376. Quoc-Trung Vu. Electrophoretic deposition of nanocomposites formed from polythiophene and metal oxides / Quoc-Trung Vu, Martin Pavlik, Niels Hebestreit, Jiri Pfleger, Ursula Rammelt, Waldfried Plieth. // Electrochimica Acta. - 2005. – Vol. 51. – P. 1117–1124.

377. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы) / Ю.Г. Фролов; учебник для вузов.- М.: Химия, 1982. – 400с.

378. C.T.J. Low Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit / C.T.J. Low, R.G.A. Wills, F.C. Walsh // Surface and Coatings Technology. – 2006. - Vol. 201. – P. 371–383.

379. A. Hovestad Electrochemical codeposition of inert particles in a metallic matrix // A. Hovestad, L.J.J. Janssen // J. Appl. Electrochem. – 1995. - Vol. 25. – P. 519-527.

380. D. Clark Industrial applications of electrodeposited nanocrystals / D. Clark, D. Wood, U. Erb // Nanostruct. Mater. – 1997. - Vol. 9. – P. 755-758.

381. N. Guglielmi Kinetics of the Deposition of Inert Particles from Electrolytic Baths / N. Guglielmi // J. Electrochem. Soc. – 1972. - Vol. 119, № 8. – P. 1009-1012.

382. J.P. Celis A Mathematical Model for the Electrolytic Codeposition of Particles with a Metallic Matrix / J.P. Celis, J.R. Ross, C. Buelens // J. Electrochem. Soc. – 1987. - Vol. 134, № 6. – P. 1402-1408.

383. P.M. Vereecken Particle Codeposition in Nanocomposite Films / P.M. Vereecken, I. Shao, P.C. Searson // J. Electrochem. Soc. – 2000. - Vol. 147, № 7. – P. 2572-2575.

384. E.J. Podlaha Pulse-Reverse Plating of Nanocomposite Thin Films / E.J. Podlaha, D. Landolt // J. Electrochem. Soc. – 1997. - Vol. 144, № 7. – P. L200-L202.

385. J. Fransaer Aluminium composite coatings containing micrometre and nanometre-sized particles electroplated from a non-aqueous electrolyte / J. Fransaer, E. Leunis, T. Hirato, J.P. Celis // J. Appl. Electrochem. – 2002. - Vol. 32. – P. 123-139.

386. D.R. Gabe The rotating cylinder electrode: its continued development and application / D.R. Gabe, G.D. Wilcox, J. Gonzalez-Garcia, F.C. Walsh // J. Appl. Electrochem. – 1998. - Vol. 28. – P. 759-780.

387. B. Bozzini An investigation into the electrodeposition of Au–Cu-matrix particulate composites / B. Bozzini, G. Giovannelli, P.L. Cavallotti // J. Appl. Electrochem. – 1999. - Vol. 29, № 6. – P. 687-695.

388. F. Erler Interface behaviour in nickel composite coatings with nanoparticles of oxidic ceramic / F. Erler, C. Jakob, H. Romanus, L. Spiess, B. Wielage, T. Lampke, S. Steinhauser // Electrochim. Acta. – 2003. - Vol. 48. – P. 3063-3070.

389. Яремко З.М. Редиспергирование высокодисперсного порошка диоксида титана в водной среде / З.М. Яремко // Коллоидный журнал. – 2001. Т. 63. №2. С. 280-285.

390. Campbell, S.A. Detection of soluble intermediates during deposition and reduction of lead dioxide / S.A. Campbell, L.M. Peter // J. Electroanal. Chem. - 1991. - V. 306, № 1-2 - P.185-194.

391. Pei Kang Shen. Morphologic study of electrochemically formed lead dioxide / Pei Kang Shen, Xiao Lan Wei // *Electrochimica Acta*. – 2003. – Vol. 48. - № 5. – P. 1743-1747.

392. R. Amadelli. Composite  $\text{PbO}_2 - \text{TiO}_2$  materials deposited from colloidal electrolyte: Electrosynthesis, and physicochemical properties / R. Amadelli, L. Samiolo, A.B. Velichenko, V. A. Knysh, T.V.Luk'yanenko, F.I. Danilov // *Electrochimica Acta*. – 2009. – Vol. 54. - P. 5239 - 5245.

393. Сайфуллин Р. С. Комбинированные электрохимические покрытия и материалы / Р. С. Сайфуллин. - М.: Химия, 1972. - С. 32 – 46.

394. Величенко, А. Б. Электросинтез и физико-химические свойства композиционных  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ -анодных материалов/ А.Б. Величенко, Т.В. Лукьяненко, В.А. Качала, Ф.И. Данилов // *Вопросы химии и химической технологии*.- 2007. – № 4. – С. 109 – 113.

395. Кныш, В. О. Електросинтез композиційних оксидних матеріалів із суспензійних електролітів та їх фізико-хімічні властивості / В.О. Кныш, Т.В. Лук'яненко, Д. Девіль, О.Б. Величенко // *Науковий вісник Чернівецького університету*. – 2008. – вип. 399-400. Серія: Хімія. — С. 147–149.

396. Величенко, А. Б. Композиционные материалы  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ : электросинтез и физико-химические свойства / А.Б. Величенко, В.А. Кныш, Т.В. Лукьяненко, Д. Девиль, Ф. И. Данилов // *Журнал прикладной химии*. – 2008. – Т. 81, № 6. – С.955–960.

397. Величенко, А. Б. Электроосаждение композиционных материалов  $\text{PbO}_2\text{-ZrO}_2$  / А.Б. Величенко, В.А. Кныш, Т.В. Лукьяненко, Д. Девиль, Ф.И. Данилов // *Электрохимия*. – 2008. – Т. 44, № 11. – С.1345–1351.

398. Величенко, А. Б. Композиционные электроды  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$  / А.Б. Величенко, В.А. Кныш, Т.В. Лукьяненко, Ф.И. Данилов, Д. Девиль // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – 2009. – Т.45, № 3. – С.302–307.

399. Величенко, А. Б. Электроосаждение композиционных материалов  $\text{PbO}_2\text{-Ti}$  и их физико-химические свойства / А.Б. Величенко, В.А. Кныш, Т.В.

Лукьяненко, Ф.И. Данилов, Д. Девильи // Электрохимия. – 2009. – Т.45, №7. – С.834–839.

400. Velichenko, A. B. Kinetics of lead dioxide electrodeposition from nitrate solutions containing colloidal  $\text{TiO}_2$  / A.B. Velichenko, R. Amadelli, V.A. Knysh, T.V. Luk'yanenko, F.I. Danilov // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2009. – V.632. – P.192-196.

401. Velichenko, A. B. Electrodeposition  $\text{PbO}_2\text{--TiO}_2$  and  $\text{PbO}_2\text{--ZrO}_2$  and its physicochemical properties / A.B. Velichenko, V.A. Knysh, T.V. Luk'yanenko, Yu.A. Velichenko, D. Devilliers// Materials Chemistry and Physics. – 2012. – V. 131. – P. 686-693.

402. Velichenko, A.  $\text{PbO}_2$  based compositematerials deposited from suspension electrolytes: electrosynthesis, physico-chemical and electrochemical properties / A. Velichenko, V. Knys, T. Luk'yanenko, L. Dmitrikova, Yu. Velichenko, D. Devilliers // Chemistry and Chemical Technology. – 2012. – V. 6, № 2. – P. 123–133.

403. Mills A. Oxygen evolution redox catalysis using Ru-Adams / A. Mills, H. L. Davies // Electrochim. Acta. – 1992. – Vol. 37. – P. 1217–1225.

404. Kozlova E. A. Overall water splitting over  $\text{Pt/TiO}_2$  catalyst with  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  shuttle charge transfer system / E. A. Kozlova, T. P. Korobkina, A. V. Vorontsov // Int. J. Hydrogen Energy. – 2009. – Vol. 34. – P. 138–146.

405. The photocatalytic oxidation of water to  $\text{O}_2$  over pure  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ , and  $\text{TiO}_2$  using  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Ce}^{4+}$  as electron acceptors / G. R. Bamwenda, T. Uesigi, Y. Abeb [et al.] // Appl. Catal., A: General. – 2001. – Vol. 205. – P. 117–128.

406. Bamwenda G. R. Cerium dioxide as a photocatalyst for water decomposition to  $\text{O}_2$  in the presence of  $\text{Ce}_{\text{aq}}^{4+}$  and  $\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}$  species / G. R. Bamwenda, H. Arakawa // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2000. – Vol. 161. – P. 105–113.

407. Influence of the electrode history and effects of the electrolyte composition and temperature on  $\text{O}_2$  evolution at beta- $\text{PbO}_2$  anodes in acid / R. Amadelli, A. Maldotti, A. Molinari [et al.] // J. Electroanal. Chem. – 2002. – Vol. 534. – P. 1–12.

408. Evaluation of  $\text{Cl}^-$  adsorption in anodic  $\text{Cl}_2$  evolution at Pt by means of impedance and potential-relaxation experiments. Influence of the state of surface oxidation of the Pt / B. E. Conway, G. Ping // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1991. – Vol. 87. – P. 2705–2714.

409. Electrochemical oxidation of  $\text{Mn}^{2+}$  on boron-doped diamond electrodes with  $\text{Bi}^{3+}$  used as an electron transfer mediator / J. Lee, Y. Einaga, A. Fujishima [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 2004. – Vol. 151. – P. E265–E270.

410. Ford-Smith M. H. The kinetics of the oxidation of halide ions by bismuth(IV) in aqueous solution: evidence for  $\text{Bi}^{\text{IV}}$  as a reactive intermediate / M. H. Ford-Smith, J. J. Habeeb // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1969. – P. 1445–1445.

411. Anotai J. Kinetics of aniline degradation by Fenton and electro-Fenton processes / J. Anotai, M.-C. Lu, P. Chewpreecha // Water Res. – 2006. – Vol. 40. – P. 1841–1847.

412. Электрохимическое окисление п-нитроанилина на диоксидносвинцовых анодах, модифицированных ионами  $\text{Ni}^{2+}$  / О. Б. Шмычкова, Т. В. Лукьяненко, Л. В. Дмитрикова [и др.] // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. – № 3. – С. 167–171.

413. Velichenko, A. B. Electrooxidation of some phenolic compounds at Bi-doped  $\text{PbO}_2$  / A. B. Velichenko, T. V. Luk'yanenko, O. Shmychkova [et al.] // Applied Catalysis B: Environmental. – 2015. – Vol. 162. – P. 346–351.

414. P.B.L. Chang Kinetics of methyl *tert*-butyl ether degradation and by-product formation during UV/hydrogen peroxide water treatment / P.B.L. Chang, T.M. Young // Water Res. -2000. – Vol. 34. – P. 2233-2240.

415. A. Safarzadeh-Amiri  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  treatment of methyl-*tert*-butyl ether (MTBE) in contaminated waters / A. Safarzadeh-Amiri // Water Res. -2001. – Vol. 35. – P. 3706-3714.

416. J.A.Bergendahl Fenton's oxidation of MTBE with zero-valent iron / J.A.Bergendahl, T.P. Thies // Water Res. -2004. – Vol. 38. – P. 327-334.

417. Synthesis of nanoporous zirconium oxophosphate and application for removal of U(VI) / A.A. Burbano, D.D. Dionysiou, M.T. Suidan // Water Res. - 2008. – Vol. 42. – P. 3217-3225.

418. Johnson D.C. Direct electrochemical degradation of organic wastes in aqueous media / D.C. Johnson, J. Feng, L.L. Houk // Electrochim. Acta. - 2000. - V. 46. - № 2-3. - P. 323-330.

419. T.-N. Wu // Chemosphere. - 2007. – Vol. 69. – P. 271.

420. A. B. Velichenko, R. Amadelli, T. Luk'yanenko Electrochemical incineration of some phenolic compounds and mtbe 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.

421. Li Guoting. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of Acid Orange 7 with  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> electrodes modified by TiO<sub>2</sub> / Guoting Li, Jiuhui Qu, Xiwang Zhang, Jiantuan Ge // Water Res. – 2006. - V. 40. - P. 213 - 220.

422. Лукьяненко, Т. В. Электролитическое окисление органических веществ на электрокатализаторах на основе диоксида свинца / Т.В. Лукьяненко, О.И. Касьян, Л.В. Дмитрикова, Р. Амаделли // Вопросы химии и химической технологии. – 2011 – № 4(2). – С. 31–34.

423. Шмычкова, О. Б. Физико-химические свойства и электрокаталитическая активность модифицированных диоксидносвинцовых анодов / О.Б. Шмычкова, Т.В. Лукьяненко, Л.В. Дмитрикова, Р. Амаделли, А.Б. Величенко // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – № 3. – С. 208–213.

424. Лукьяненко, Т. В. Электрохимическая конверсия салициловой кислоты и ее производных на модифицированных ионами  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  диоксидносвинцовых анодах / Т.В. Лукьяненко, В.А. Кныш, О.Б. Шмычкова, Л.В. Дмитрикова, К.Ю. Калинина, А.Б. Величенко // Вопросы химии и химической технологии. – 2014. – № 2. – С. 34–40.

425. Гуревич Ю.Я. Фотоэлектрохимия полупроводников / Ю.Я. Гуревич, Ю.В. Плесков. – М.: Наука, 1983. – 312 с.

426. Devilliers D. Modified titanium electrodes: Application to Ti/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub> dimensionally stable anodes / D. Devilliers, E. Mahe // *Electrochim. Acta*. – 2010. – V. 55. – P. 8207–8214.

427. Di Quarto F. The photoelectrochemistry of thin passive layers. Investigation of anodic oxide films on titanium metal / F. Di Quarto, S. Piazza, C. Sunseri // *Electrochim. Acta*. – 1993. – V. 38. – P. 29–35.

428. Sellers M.C.K. Measurement method for carrier concentration in TiO<sub>2</sub> via the Mott–Schottky approach / M.C.K. Sellers, E.G. Seebauer // *Thin Solid Films*. – 2011. – V. 519. – P. 2103–2110.

429. Blackwood D.J. Influence of the space-charge region on electrochemical impedance measurements on passive oxide films on titanium / D.J. Blackwood // *Electrochim. Acta*. – 2000. – V. 46. – P. 563–569.

430. Dolata M. Comparative impedance spectroscopy study of rutile and anatase TiO<sub>2</sub> film electrodes / M. Dolata, P. Kedzierzawski, J. Augustynski // *Electrochim. Acta*. – 1996. – V. 41, № 7/8. – P. 1287–1293.

431. Munoz A.G. Semiconducting properties of self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes A.G. Munoz // *Electrochim. Acta*. – 2007. – V. 52. – P. 4167–4176.

432. Sang L.X. Photoelectrical and charge transfer properties of hydrogen evolving TiO<sub>2</sub> nanotube arrays electrodes annealed in different gases / L.X. Sang, Z.Y. Zhang, C.F. Ma // *International J. of Hydrogen Energy*. – 2011. – V. 36. – P. 4732–4738.

433. Farndon E.E. Studies of platinized Ebonex<sup>®</sup> electrodes / E.E. Farndon, D. Pletcher // *Electrochim. Acta*. – 1977. – V. 42, № 8. – P. 1281–1285.

434. Farndon E.E. The electrodeposition of platinum onto a conducting ceramic, Ebonex<sup>®</sup> / E.E. Farndon, D. Pletcher, A. Saraby-Reintjes // *Electrochim. Acta*. – 1977. – V. 42, № 8. – P. 1269–1279.

435. Dieckmann G.R. Comparisons of Ebonex<sup>®</sup> and graphite supports for platinum and nickel electrocatalysts / G.R. Dieckmann, S.H. Langer // *Electrochim. Acta.* – 1998. – V. 44. – P. 437–444.
436. Electrocatalytic activity of Pt and PtCo deposited on Ebonex by BH reduction / E. Slavcheva, V. Nikolova, T. Petkova [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2005. – V. 50. – P. 5444–5448.
437. Spillover of primary oxides as a dynamic catalytic effect of interactive hypo-d-oxide supports / J.M. Jaksic, N.V. Krstajic, L.M. Vracar [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2007. – V. 53. – P. 349–361.
438. Characteristics of Pt thin films on the conducting ceramics TiO and Ebonex (Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) as electrode materials / S.-Y. Park, S.-I. Mho, E.O. Chi [et al.] // *Thin Solid Films.* – 1995. – V. 258. – P. 5–9.
439. Sol-gel film-preparation of novel electrodes for the electrocatalytic oxidation of organic pollutants in water / J. Grimm, D. Bessarabov, W. Maier [et al.] // *Desalination.* – 1998. – V. 115. – P. 295–302.
440. Scott K. An investigation of anode materials in the anodic oxidation of sulphur dioxide in sulphuric acid solutions / K. Scott, W.M. Taama // *Electrochim. Acta.* – 1999. – V. 44. – P. 3421–3427.
441. Scialdone O. Electrochemical incineration of 1,2-dichloroethane: Effect of the electrode material / O. Scialdone, A. Galia, G. Filardo // *Electrochim. Acta.* – 2008. – V. 53. – P. 7220–7225.
442. Mechanistic investigation of the conductive ceramic Ebonex<sup>®</sup> as an anode material / D. Bejan, J.D. Malcolm, L. Morrison [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2009. – V. 54. – P. 5548–5556.
443. Preparation and characterization of titanium suboxides as conductive supports of IrO<sub>2</sub> electrocatalysts for application in SPE electrolyzers / S. Siracusano, V. Baglio, C. D’Urso [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2009. – V. 54. – P. 6292–6299.
444. Walsh F.C. The continuing development of Magnlli phase titanium suboxides and Ebonex<sup>®</sup> electrodes / F.C. Walsh, R.G.A. Wills // *Electrochim. Acta.* – 2010. – V. 55. – P. 6342–6351.

445. Co-Magneli phases electrocatalysts for hydrogen/oxygen evolution / P. Paunovic, O. Popovski, E. Fidancevska [et al.] // International J. of Hydrogen Energy. – 2010. – V. 35. – P. 10073–10080.

446. Smit J.R. Scanning probe microscopy studies of Ebonex<sup>®</sup> electrodes / J.R. Smit, A.H. Nahleà, F.C. Walsh // J. of Appl. Electrochem. – 1997. – V. 27. – P. 815–820.

447. Smit J.R. Electrodes based on Magnelli phase titanium oxides: the properties and applications of Ebonex materials / J.R. Smit, F.C. Walsh, R.L. Clarke // J. of Appl. Electrochem. – 1998. – V. 28. – P. 1021–1033.

448. Chen G. Electrolytic oxidation of trichloroethylene using a ceramic anode / G. Chen, E.A. Betterton, R.G. Arnold // J. of Appl. Electrochem. – 1999. – V. 29. – P. 961–970.

449. Synthesis and characterization of hollandite-type material intended for the specific containment of radioactive cesium / A.Y. Leinekugel-le-Cocq, P. Deniard, S. Jobic, [et al.] // J. of Solid State Chemistry. – 2006. – V. 179, № 10. – P. 3196–3208.

450. Lithium insertion into hollandite-type  $\text{TiO}_2$  / L.D Noailles, C.S Johnson, J.T. Vaughey [et al.] // J. of Power Sources. – 1999. – V. 81-82. – P. 259–263.

451. New Hollandite Oxides:  $\text{TiO}_2(\text{H})$  and  $\text{K}_{0.06}\text{TiO}_2$  / M. Latroche, L. Brohan, R. Marchand [et al.] // J. Solid State Chem. – 1989. – V. 81. – P. 78–82.

452. Le Page Y. Structural Chemistry of the Magnéli Phases  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ,  $4 \leq n \leq 9$ . II. Refinements and Structural Discussion / Y. Le Page, P. Strobel // J. Solid State Chem. – 1982. – V. 44. – P. 273–281.

453. Phase transitions in  $\text{Ti}_5\text{O}_9$  single crystals: Electrical conductivity, magnetic susceptibility, specific heat, electron paramagnetic resonance, and structural aspects / M. Marezio, D. Tranqui, S. Lakkis [et al.] // Phys. Rev. B: Solid State. – 1977. – V. 16. – P. 2811–2821.

454. Lai L.-B. Preparation and electrocatalytic activity of Pt/Ti nanostructured electrodes / L.-B. Lai, D.-H. Chen, T.-C. Huang // J. Mater. Chem. – 2001. – V. 11. – P. 1491–1494.

455. Kasian, O. Electrochemical Behavior of Platinized Ebonex<sup>®</sup> Electrodes / O. Kasian, T. Luk'yanenko, A. Velichenko, R. Amadelli // International Journal of Electrochemical Science. – 2012. – V. 7. – P. 7915–7926.

456. Касьян, О. И. Электрохимические свойства анодов Ebonex<sup>®</sup>/Pt / О.И. Касьян, Т.В. Лукьяненко, Р. Амаделли, А. Б. Величенко // Электрохимия. – 2013. – Т.49, №6. – С.627–632.

457. Касьян, О. И. Электрохимические свойства термообработанного платинированного титана / О.И. Касьян, Т.В. Лукьяненко, А.Б. Величенко // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2013. – Т. 49, № 5. – С. 517–525.

458. Величенко, А. Б. Физико-химические свойства и электрохимическое поведение материалов на основе Ebonex<sup>®</sup>/Pt / А.Б. Величенко, О.И. Касьян, Т.В. Лукьяненко, Р. Амаделли, П.Ю. Демченко, Р.Е. Гладышевский // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2013. – Т. 49, № 6. – С. 641–648.

459. Kasian, O. I. Electrochemical properties of thermally treated platinized Ebonex<sup>®</sup> with low content of Pt / O.I. Kasian, T.V. Luk'yanenko, P. Demchenko, R.E. Gladyshekskii, A.B. Velichenko // Electrochimica Acta. – 2013. – V. 109. – P. 630–637.

460. Kasian, O. I. Anodes based on Pt doped titanium sub-oxides / O.I. Kasian, T.V. Luk'yanenko, R. Amadelli, A.B. Velichenko // ECS Transactions – 2014. – Vol. 58, № 19. – P. 75–84.

461. Величенко, А. Б. Композиционные электрокатализаторы, содержащие оксиды вентильных металлов: получение, физико-химические свойства и электрокаталитическая активность / А. Б. Величенко, О. И. Касьян, В. А. Кныш [и др.] // Вопр. химии и хим. технологии. – 2015. – № 2. – С. 5-24.

462. Величенко, А. Б. Электрохимическое разрушение метилтретбутилового эфира / А.Б. Величенко, Т.В. Лукьяненко, Л.В. Дмитрикова, Г.В. Коршин // Вопросы химии и химической технологии.- 2006. – № 4. – С. 154 – 160.

463. Shmychkova, O. Electrocrystallization of lead dioxide: influence of early stages of nucleation on phase composition / O. Shmychkova, T. Luk'yanenko, A. Piletska, A. Velichenko, R. Gladyshevskii, P. Demchenko// Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2015. – Vol. 746. – P. 57–61.

464. Velichenko, A. B. Electrosynthesis of nanocomposite  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$  and  $\text{PbO}_2\text{-ZrO}_2$  materials for electrochemical systems / A.B.Velichenko, V.A.Knysh, T.V. Luk'yanenko, D.Devilliers // Abstracts presented at the 7th International Symposium on New Nano Materials for Electrochemical Systems. – 24 – 27 June 2008, Montréal, Canada. P. 285–286.

465. Amadelli R. Composite  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$  Materials: Electrosynthesis, and Physico-Chemical Properties / R. Amadelli, V.A. Knysh, T.V. Luk'yanenko, A.B. Velichenko// Pergamon press. In.: Abstracts of 59 nd ISE Meeting. (Seville, 7 – 12 September, 2008). – Seville (Spain). – 2008. – P.87.

466. Velichenko, A.B. Composite  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$  materials deposited from colloidal methanesulfonate electrolyte: electrosynthesis, and Physico-Chemical Properties / A.B. Velichenko, R. Amadelli, V.A. Knysh, T.V. Luk'yanenko, D.V. Girenko, L.V. Dmitrikova, F.I. Danilov// Pergamon press. In.: Abstracts of 61 nd ISE Meeting. (Nice, 26 September – 1 October, 2010). – Nice (France). – 2010. – P. 134.

467. Devilliers, D.  $\text{PbO}_2$  Based Composite Materials Deposited From Suspension Electrolytes: Electrosynthesis and use for the electrocatalytic destruction of MTBE / D. Devilliers, A.B. Velichenko, V.A. Knysh, T.V. Luk'yanenko, L.V. Dmitrikova, F.I. Danilov // The 62 ISE meeting: abstracts (Niigata, 11 – 16 September, 2011). – Niigata (Japan), 2011. – P. 98.

468. Velichenko, A. B. Electrochemical incineration of some phenolic compounds and MTBE / A.B. Velichenko, T.V. Luk'yanenko, L.V. Dmitrikova, R. Amadelli // Environmental and food security and safety in southeast Europe and Ukraine:abstracts of NATO Advanced Research Workshop (ARW) (Dnipropetrovsk, 16 –19 May, 2011). – Dnipropetrovsk (Ukraine), 2011. – P. 19 – 20.

469. Шмычкова, О. Б. Микромодифицированные диоксидносвинцовые электроды / О.Б. Шмычкова, Т.В. Лукьяненко // тези доповіді IV Міжнародної

конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 4 – 6 квітня, 2012 р.). – Київ, 2012. – С. 160.

470. Шмычкова, О. Б. Электроокисление п-нитроанилина на  $\text{PbO}_2\text{-Ni}^{2+}$  анодах / О.Б. Шмычкова, Т.В. Лукьяненко // тези доповіді міжнародної наукової конференції «Технологія-2012» (м. Сєверодонецьк, 6 – 7 квітня, 2012 р.). – Сєверодонецьк, 2012. – ч. 2. – С.128–129.

471. Шмычкова, О. Б. Электрохимическое окисление п-нитроанилина на диоксидносвинцовых анодах, микромодифицированных ионами никеля / О.Б. Шмычкова, Т.В. Лукьяненко // тези доповіді X Всеукраїнської конф. молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (м. Харків, 17 – 19 квітня, 2012 р.). – Харків, 2012. – С. 99.

472. Шмычкова, О. Б. Диоксидносвинцовые аноды, микромодифицированные ионами никеля / О.Б. Шмычкова, Т.В. Лукьяненко // тези доповіді XIII Всеукраїнської конференції з міжнародною участю студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (м. Київ, 25 – 27 квітня, 2012 р.). – Київ, 2012. – С. 134.

473. Шмычкова, О. Б. Микромодифицированные  $\text{PbO}_2$ -аноды для очистки сточных вод / О.Б. Шмычкова, Т.В. Лукьяненко // тезисы докладов X международной научно-практической конференции «Вода: проблемы и решения» (г. Днепропетровск, 20 сентября, 2012 р.). – Днепропетровск, 2012. – С. 191 – 192.

474. Шмычкова, О. Б. Получение и физико-химические свойства  $\text{Se-PbO}_2$ -анодов / О.Б. Шмычкова, Т.В. Лукьяненко // Хімія та сучасні технології: тези доповіді VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Дніпропетровськ, 24 – 26 квітня, 2013 р.). – Дніпропетровськ, 2013. – С. 219–220.

475. Shmychkova, O. The Electrodeposition Kinetics of Modified Lead Dioxide / O. Shmychkova, T. Luk'yanenko, A. Velichenko // 4 International youth Science festival "Litteris et Artibus" Chemistry and Chemical Technology: abstracts (Lviv, 21 – 23 November, 2013). – Lviv (Ukraine), 2013. – P. 154–155.

476. Шмычкова, О. Б. Физико-химические свойства и электрокаталитическая активность модифицированных  $\text{PbO}_2$ -анодов / О.Б. Шмычкова, Т.В. Лукьяненко // Сучасні проблеми хімії: тези доповіді XIV Міжнародної конференції студентів та аспірантів (м. Київ, 15 – 17 травня, 2013 р.). – Київ, 2013. – С. 189.

477. Shmychkova, O. Morphology and structure of doped  $\text{PbO}_2$  / O. Shmychkova, T. Luk'yanenko, A. Velichenko // XII International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds: abstracts (Lviv, 22 – 26 September, 2013). – Lviv (Ukraine), 2013. – P. O7.

478. Shmychkova, O. Bismuth doped  $\text{PbO}_2$  coatings: morphology and electrocatalytic properties / O. Shmychkova, T. Luk'yanenko, A. Velichenko // II International conference Applied Physico-Inorganic Chemistry: abstracts (Sevastopol, 23 – 26 September, 2013). – Sevastopol (Ukraine), 2013. – P.269–270.

479. Velichenko, A. Influence of ionic dopants on physico-chemical properties of  $\text{PbO}_2$ , deposited from methanesulfonate electrolytes / A. Velichenko, O. Shmychkova, T. Luk'yanenko, R. Amadelli // Abstracts presented at the 9th International Conference on Lead-Acid Batteries Labat 2014. – 13 – 16 June 2014, Varna, Bulgaria P. F 64–67.

480. Лукьяненко, Т. Электроосаждение композитов на основе  $\text{PbO}_2$  из суспензионных электролитов / Т. Лукьяненко, В. Кныш, А. Величенко // Актуальні проблеми хімії та хімічної технології: тези доповіді Всеукраїнської науково-практичної конференції (м. Київ, 20 – 21 листопада, 2014 р.). – К.: НУХТ, 2014. – С. 56–57.

481. Величенко, А. Влияние условий синтеза оксидных систем на основе  $\text{PbO}_2$  и  $\text{Ti}_x\text{O}_y\text{-Pt}$  на их состав и физико-химические свойства / А. Величенко, О. Касьян, Т. Лукьяненко // Актуальні проблеми хімії та хімічної технології: тези доповіді Всеукраїнської науково-практичної конференції (м. Київ, 20 – 21 листопада, 2014 р.). – К.: НУХТ, 2014. – С. 19–20.

## ДОДАТКИ

## Додаток А



ЗАТВЕРДЖУЮ

Перший проректор ХНУ ім. Каразіна  
д.х.н., проф.

Ю. В. Холін

28. 04 2016 р.

## АКТ

використання результатів дисертаційної роботи

Лук'яненко Тетяни Вікторівни «Електроосадження композиційних  
електрокаталізаторів на основі  $PbO_2$  з метансульфонатних електролітів»,  
представленої на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук  
за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія

Отримані в роботі закономірності впливу компонентів колоїдних та суспензійних метансульфонатних електролітів і параметрів електролізу на склад та фізико-хімічних властивостей композиційних матеріалів на основі  $PbO_2$  використовуються в лекційних курсах «Актуальні проблеми фізичної хімії» та «Хімія тензидів та детергентів», які викладають на кафедрі фізичної хімії, у проведенні наукових досліджень.

Завідувач кафедри фізичної хімії

д.х.н., проф.

М.О. Мчедлов-Петросян

Секретар кафедри

С. І. Дермельова

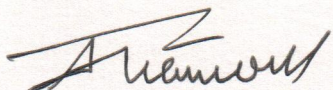
## Додаток Б

**СВІДОЦТВО  
ЛАУРЕАТА ПРЕМІЇ ПРЕЗИДЕНТА УКРАЇНИ  
ДЛЯ МОЛОДИХ ВЧЕНИХ**

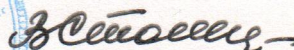
**ЛУК'ЯНЕНКО  
Тетяни Вікторівни**

*Голова Комітету  
з Державних премій України  
в галузі науки і техніки*

*Учений секретар Комітету  
з Державних премій України  
в галузі науки і техніки*



**академік Б.Є.ПАТОН**

**В.С.СТОГНІЙ**

ВИТЯГ З УКАЗУ ПРЕЗИДЕНТА УКРАЇНИ № 936/2014

**ПРО ПРИСУДЖЕННЯ ЩОРІЧНИХ ПРЕМІЙ ПРЕЗИДЕНТА УКРАЇНИ  
ДЛЯ МОЛОДИХ ВЧЕНИХ 2014 РОКУ**

На підставі подання Комітету з Державних премій України в галузі науки і техніки **постановляю:**

Присудити щорічні премії Президента України для молодих вчених 2014 року:

**- за цикл наукових праць “Нанокмпозиційні електрокаталізатори для керованого синтезу”:**

ЛУК'ЯНЕНКО Тетяні Вікторівні – кандидатів хімічних наук, доцентів Українського державного хіміко-технологічного університету

КАСЬЯН Ользі Іванівні – кандидатів хімічних наук, асистентів Українського державного хіміко-технологічного університету

КНИШ Валентині Олександрівні – кандидатів хімічних наук, асистентів Українського державного хіміко-технологічного університету;

Президент України Петро ПОРОШЕНКО  
16 грудня 2014 року