

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

ШМИЧКОВА ОЛЕСЯ БОРИСІВНА

УДК 544.653.2

**ДІОКСИДНОСВИНЦЕВІ ЕЛЕКТРОДИ, МОДИФІКОВАНІ СПОЛУКАМИ МЕТАЛІВ У
ВИСОКИХ СТУПЕНЯХ ОКИСНЕННЯ**

02.00.05 – електрохімія

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Дніпропетровськ – 2014

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Державному вищому навчальному закладі «Український державний хіміко-технологічний університет» Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник:

доктор хімічних наук, професор
Веліченко Олександр Борисович,
ДВНЗ «Український державний
хіміко-технологічний університет»,
завідувач кафедрою фізичної хімії

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук, професор
Кублановський Валерій Семенович,
Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В. І. Вернадського НАН України,
завідувач відділом електрохімії водних
розчинів

кандидат хімічних наук, доцент
Коробов Віктор Іванович,
Дніпропетровський національний університет
імені Олеся Гончара, доцент кафедри фізичної та
неорганічної хімії

Захист відбудеться «23» травня 2014 р. об 11⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.078.01 у ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою: 49005, м. Дніпропетровськ, просп. Гагаріна, 8, аудиторія 220

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою: 49005, м. Дніпропетровськ, просп. Гагаріна, 8

Автореферат розісланий «18» квітня 2014 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради

В. С. Проценко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Одним із перспективних анодних матеріалів є плюмбум діоксид, який завдяки задовільній корозійній стійкості, низькій вартості та високій електрокаталітичній активності у відношенні до реакцій, що проходять за високих анодних потенціалів із участю оксигеновмісних радикалів, знаходить широке застосування у різноманітних електрохімічних технологіях. Матеріали на основі PbO_2 одержують шляхом електроосадження з перхлоратних, ацетатних, борфлуоридних, плюмбатних, нітратних і метансульфонатних електролітів. Необхідно відзначити, що лише в останньому випадку існує практична можливість одержання товстих осадів (до 2 мм) із низькими внутрішніми напруженнями та високою стабільністю, що відкриває перспективи створення промислових малозношуваних анодів із активним шаром на основі плюмбум діоксиду.

Значний інтерес для дослідження мають модифіковані іонними добавками діоксидносвинцеві електроди, оскільки за збереження базових властивостей PbO_2 їх каталітична активність може змінюватися в широких межах. Особливу увагу слід приділити іонним добавкам у високих (у порівнянні з місцями катіонних вакансій, у яких стандартно локалізовані Pb^{2+}) ступенях окиснення +3 та +4. Як відомо, на поверхні PbO_2 локалізовані дві зони: гідратована, яка складається з іонів Pb^{2+} , асоційованих із відповідною кількістю гідроксил-іонів, і кристалічна, в якій іони Pb^{4+} у вузлах кристалічної решітки зв'язані з іонами оксигену O^{2-} . Заміна іонів плюмбуму як у гідратованій, так і в кристалічній зонах викличе не лише відмінність у кількості оксигеновмісних частинок у кожній із зон, але й їх енергій зв'язків, що в свою чергу приведе до зміни електрокаталітичної активності матеріалу.

У більшості випадків вимоги до анодних матеріалів різного призначення суттєво відрізняються, що вимагає пошуку шляхів і розробки оригінальних методик варіювання властивостей електродів без суттєвої зміни їх базового складу. Практична можливість одержання матеріалів на основі PbO_2 з заданими властивостями буде визначатися розвитком уявлень про закономірності процесів електроосадження плюмбум діоксиду, механізми впровадження модифікуючих добавок у оксид, виявленням кореляцій між фазовим, хімічним складом покриттів, їх фізико-хімічними властивостями та електрокаталітичною активністю у відношенні до процесів, що проходять з перенесенням Оксигену. Вирішення поставленої задачі значно ускладнюється як відсутністю єдиної теорії електрокаталізу, так і методології одержання електрокаталізаторів із заданими фізико-хімічними та електрокаталітичними властивостями. Таким чином, виконання даної роботи є необхідним і актуальним.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана згідно з планами науково-дослідних робіт ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», завданнями держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України «Наноконпозиційні оксидні електрокаталізатори для процесів окиснення з участю оксигеновмісних радикалів» (2012–2014 рр.; номер держреєстрації 0112U002062).

Мета і задачі дослідження. Мета роботи – встановлення закономірностей електроосадження діоксидносвинцевих електродів, модифікованих сполуками металів у високих ступенях окиснення; виявлення взаємозв'язку між умовами одержання, фазовим та хімічним складом покриттів і електрокаталітичною активністю у відношенні до реакцій із перенесенням Оксигену.

Для досягнення мети необхідно вирішити наступні задачі:

– виявити кінетичні закономірності електроосадження плюмбум діоксиду за наявності в електроліті іонних добавок Bi^{3+} , Ce^{3+} , Sn^{4+} , $[\text{NiF}_6]^{2-}$, $[\text{SnF}_6]^{2-}$ і встановити фактори, що впливають на їх вміст у оксиді;

– встановити вплив природи електроліту та умов осадження на фізико-хімічні властивості матеріалів на основі плюмбум діоксиду, зокрема на текстуру, фазовий склад, кристалографічну орієнтацію, вміст кристалізаційної води в об'ємі оксиду та природу оксигеновмісних частинок, які адсорбовані на його поверхні;

– оцінити електрокаталітичну активність матеріалів у відношенні до процесів за участю оксигеновмісних радикалів, зокрема до реакцій виділення кисню та окиснення органічних сполук.

Об'єкт дослідження: електрокаталітичні процеси, що проходять на електродах за високих анодних потенціалів із участю оксигеновмісних частинок.

Предмет дослідження: кінетичні закономірності електроосадження модифікованого плюмбум діоксиду, фізико-хімічні властивості отриманого PbO_2 , закономірності виділення кисню й окиснення органічних сполук на діоксидносвинцевих електродах, модифікованих сполуками металів у високих ступенях окиснення.

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

Наукова новизна одержаних результатів. У роботі вперше отримано комплексні дані стосовно впливу іонних добавок металів у високих ступенях окиснення на кінетику утворення плюмбум діоксиду в метансульфонатних електролітах. Показано, що іонні добавки не впливають на механізм осаження PbO_2 , однак інгібують лімітуючу стадію перенесення другого електрона за рахунок їх адсорбції на поверхні електрода. За цього константа швидкості електроокиснення Pb(II) в метансульфонатних електролітах ($14,9 \times 10^{-4}$ м/с) за наявності модифікуючих іонів зменшується в наступному ряду $[\text{NiF}_6]^{2-} > [\text{SnF}_6]^{2-} > \text{Sn}^{4+} > \text{Ce}^{3+} > \text{Bi}^{3+}$ ($8,6 \times 10^{-4}$ м/с).

Вперше отримано комплексні дані стосовно впливу природи електроліту та умов осаження на фазовий склад матеріалів на основі плюмбум діоксиду. Показано, що синтезований з метансульфонатних електролітів PbO_2 практично повністю складається з α -фази. Встановлено, що за наявності модифікуючих добавок у електролітах осаження спостерігається поступовий перехід від α - до β -фази в покритті в наступному ряду: $\text{Ce}^{3+} < \text{Sn}^{4+} < [\text{NiF}_6]^{2-} < \text{Bi}^{3+} < [\text{SnF}_6]^{2-}$. Уперше запропоновано використовувати кількість електрики, що витрачається на утворення двомірних зародків в процесі кристалізації, як кореляційний параметр під час прогнозування фазового складу осадів на основі плюмбум діоксиду.

Показано, що іонні добавки впливають на ступінь гідроксилування поверхневого шару плюмбум діоксиду та міцність зв'язку оксигеновмісних частинок (пік $\text{O}1s$ у РФС). Максимальна гідратація поверхні спостерігається для оксидів, модифікованих Bi^{3+} і Sn^{4+} , а мінімальна – для плюмбум діоксиду, допованого флуоридними комплексами Стануму та іонами Ce^{3+} . Ефекти, що спостерігаються, зумовлені впровадженням іонних добавок як у місцях катіонних вакансій, так і у вузлах кристалічної решітки, а також заміною частини оксигеновмісних часток на іони флуору.

Уперше встановлено, що за низьких анодних поляризацій перенапряга виділення кисню на модифікованих PbO_2 -електродах збільшується в ряду $\text{PbO}_2\text{-}[\text{NiF}_6]^{2-} < \text{PbO}_2\text{-}\text{Sn}^{4+} < \text{PbO}_2 < \text{PbO}_2\text{-}[\text{SnF}_6]^{2-}$, що співпадає із залежністю, в якій зростає кількість міцно зв'язаних оксигеновмісних частинок. Виняток становлять $\text{PbO}_2\text{-}\text{Ce}$, оскільки під час впровадження окисненої форми іонів Ce^{4+} в кристалічній зоні утворюється CeO_2 , що полегшує перебіг реакції виділення кисню, та $\text{PbO}_2\text{-}\text{Bi}$, в якому присутність Bi(III) доменів, не приймаючих участі в окисненні води, призводить до інгібування виділення кисню.

Уперше показано, що швидкість окиснення п-нітрофенолу та п-нітроаніліну пропорційна кількості оксигеновмісних радикалів, які утворюються під час окиснення води, що запропоновано використовувати як кореляційний параметр під час прогнозування електрокаталітичних властивостей матеріалів на основі плюмбум діоксиду у відношенні до реакцій окиснення органічних сполук.

Практичне значення одержаних результатів. Запропоновано склади метансульфонатних електролітів і режими електролізу для синтезу електрокаталізаторів на основі плюмбум діоксиду, модифікованого іонами церію, бісмуту, стануму, а також флуоридними

комплексами Стануму та Нікелю, із заданим складом, фізико-хімічними та електрохімічними властивостями.

Електрокаталізатори на основі PbO_2 , модифікованого іонами V^{3+} , можуть бути рекомендовані як аноди для електрохімічної конверсії п-нітрофенолу і п-нітроаніліну, а також інших токсичних органічних сполук.

Особистий внесок здобувача. Здобувач особисто здійснила пошук і аналіз наукової літератури за темою дисертації. Визначила та обґрунтувала методи наукових досліджень. Автором самостійно здійснено експериментальні дослідження, статистичну обробку отриманих даних. Спільно з науковим керівником д.х.н., професором О. Б. Веліченком і к.х.н., доцентом Т. В. Лук'яненко поставлено мету та задачі дослідження, сплановано експериментальні дослідження, проаналізовано отримані результати, сформульовано висновки. Частина експериментальних досліджень було виконано в Університеті Ферари (Італія) в відділенні Інституту органічного синтезу та фотокаталізу Національної Ради з досліджень (ISOF-CNR) у рамках програми Міністерства освіти і науки України № 221250 «Навчання, стажування, підвищення кваліфікації студентів, аспірантів, науково-педагогічних та педагогічних працівників за кордоном». Під час здійснення цих досліджень науково-консультативну допомогу надавав професор Росано Амаделлі (керівник відділення ISOF-CNR в Університеті Ферари).

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертації доповідались і обговорювались на 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, XVI Міжнародних наукових конференціях «Технологія-2012», «Технологія-2013», Северодонецьк, 2012, 2013; X международной научно-практической конференции «Вода: проблемы и решения», посвященной 90-летию Днепропетровского государственного аграрного университета, Днепропетровск, 2012; VI Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології», Дніпропетровськ, 2013; X Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, Харків, 2012; XIII, XIV Всеукраїнських конференціях з міжнародною участю студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», Київ, 2012, 2013.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 16 наукових робіт, із них 2 у наукових фахових виданнях України, 3 у зарубіжних наукових журналах (3 статті проіндексовано міжнародною наукометричною базою даних Scopus) та 11 тез доповідей на наукових конференціях.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота викладена на 148 сторінках комп'ютерного тексту (основний матеріал – на 85 сторінках) і містить такі розділи: вступ, огляд літератури, матеріали та методи досліджень, аналіз і узагальнення результатів досліджень (викладено у трьох розділах), висновки, список використаних джерел, додатки. Список використаної літератури включає 299 найменувань. Робота містить 8 таблиць та 50 рисунків і схем.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У першому розділі наведено ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ за темою дисертації. Розділ містить аналіз даних сучасної літератури за обраною тематикою та співставлення точок зору та результатів досліджень різних авторів стосовно реакцій за високих анодних потенціалів, електроосадження мікрomodифікованих, композиційних, наноструктурних діоксидносвинцевих покриттів та електрокаталітичних процесів, що відбуваються на поверхні PbO_2 , зокрема реакцій виділення кисню, озону та окиснення органічних сполук. У останньому підрозділі обґрунтовано мету та сформульовано завдання досліджень.

В другому розділі наведено МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ. Для виконання роботи були використані реактиви кваліфікації «хч», «чда» та двічі дистильована вода.

Для одержання анодів із активним покриттям на основі плюмбум діоксиду як базовий використовували розчин наступного складу, моль/дм³: Pb(CH₃SO₃)₂ – 0,1; CH₃SO₃H – 1. Для одержання модифікованих електродів як добавку до метансульфонатного розчину додавали Bi(NO₃)₃, Ce(NO₃)₃, (CH₃COO)₄Sn, K₂[NiF₆], K₂[SnF₆].

Кінетику електроосадження модифікованого плюмбум діоксиду вивчали на Pt дисковому електроді, змонтованому в тefлоновому корпусі (площа диска – 0,196 см²), методами циклічної та стаціонарної вольтамперметрії, хроноамперметрії. Усі потенціали вимірювали відносно насиченого хлоросрібного електрода.

Вміст модифікуючих елементів (Ni²⁺, Sn⁴⁺) у електроосадженому плюмбум діоксиді визначали методом атомно-абсорбційної спектроскопії. Для цих цілей застосовували спектрометр Varian Spectr AA або Grafite furnace спектроскоп (GF-AAS), модель Analyst 800. Вміст Бісмуту, Церію та Флуору в анодному матеріалі визначали фотометричним методом.

Поверхню плюмбум діоксиду досліджували методом скануючої електронної та атомно-силової мікроскопії. Рентгенівські дифрактограми були записані автоматичними дифрактометрами Advance Bruker D8 та STOE STADI P.

Поверхня покриттів досліджена методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії на РНІ 5000 спектрометрі з використанням монохроматичного AlK α випромінювання.

Реакція виділення кисню була досліджена методами квазістаціонарної вольтамперметрії та імпедансної спектроскопії за допомогою потенціостата EG & G Princeton Applied Research, модель 273A, що контролюється комп'ютерним програмним забезпеченням, та синхронізуючого підсилювача Amplifier, модель 5210. Обробку експериментальних даних здійснювали за допомогою комп'ютерної програми Boucamp's equivalent circuit simulation і ZsimpWin 3.21 програмного забезпечення.

Аналіз продуктів окиснення органічних сполук здійснювали методом рідинної хроматографії за допомогою вискоефективного рідинного хроматографа Shimadzu RF-10A xL, обладнаного ультрафіолетовим діодно-матричним детектором, який контролюється комп'ютерним програмним забезпеченням.

У третьому розділі наведено результати досліджень ВПЛИВУ МОДИФІКУЮЧИХ ІОНІВ НА ЗАКОНОМІРНОСТІ ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ПЛЮМБУМ ДІОКСИДУ З МЕТАНСУЛЬФОНАТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ.

Для якісного визначення впливу добавок на закономірності електроосадження плюмбум діоксиду були отримані циклічні вольтамперограми на платиновому дисковому електроді в розчинах різного складу (рис. 1). Анодна гілка вольтамперограм за потенціалів вище 1,55 В характеризується експоненційним зростанням струму, що відповідає сумісним реакціям окиснення Pb(II) та виділення кисню. На катодній гілці за потенціалів між 1,2 та 1,3 В спостерігається пік струму, який відповідає реакції відновлення плюмбум діоксиду.

Нами було виявлено, що за наявності іонних добавок у електроліті осадження кількість електрики, що витрачається на відновлення оксиду, суттєво зменшується.

Оскільки величина катодного піка (проінтегрована площа) пропорційна кількості електроосадженого PbO₂, такий ефект вказує на гальмування процесу електроосадження плюмбум діоксиду, ймовірно, зумовлене адсорбцією іонних добавок на поверхні електрода. У випадку Бісмуту (рис. 2) положення піка катодного струму зміщується до нижчих потенціалів. Даний ефект пояснюється можливою зміною фазового складу осадів, які утворюються.

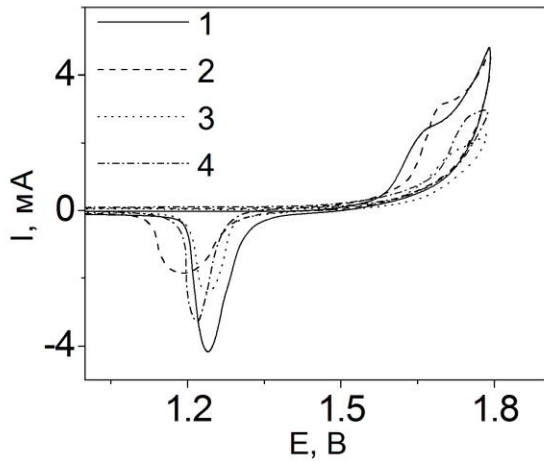


Рис. 1. Циклічні вольтамперограми на Pt дисковому електроді в розчинах, що містять 0,01 М $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ + 1 М $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (1); (1) + 0,01 М Bi^{3+} (2); (1) + 0,001 М Ce^{3+} (3); (1) + 0,01 М Sn^{4+} (4); $v=100$ мВ/с

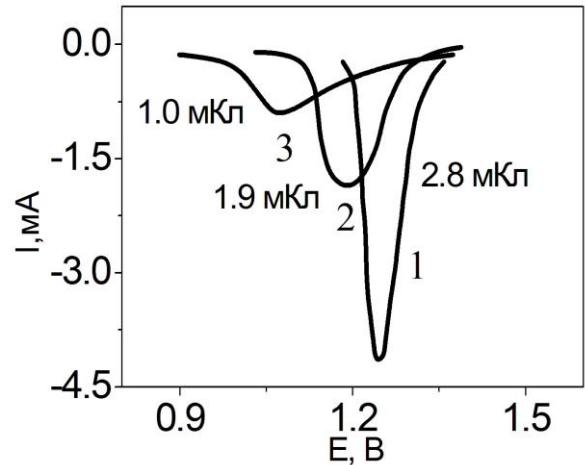


Рис. 2. Катодні гілки циклічних вольтамперограм на Pt дисковому електроді в розчинах, що містять 0,01 М $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ + 1 М $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (1); (1) + 0,001 М Bi^{3+} (2); (1) + 0,01 М Bi^{3+} (3); $v=100$ мВ/с

Для дослідження початкових стадій осадження плумбум діоксиду з метансульфонатних електролітів були отримані хроноамперограми на Pt дисковому електроді. Типова I-t крива осадження PbO_2 (рис. 3) може бути умовно поділена на декілька характерних ділянок: стрибок струму в початковий період поляризації електрода, що відповідає зарядженню подвійного електричного шару; індукційний період, що відповідає часу, необхідному для початку фазоутворення; максимум струму, зумовлений зменшенням концентрації електроактивних часток у навкооелектродному просторі та досягнення квалістаціонарного значення струму.

Як видно з хроноамперограм, отриманих в нітратному та метансульфонатному електролітах (рис. 4), незважаючи на однакову концентрацію іонів плумбуму, спостерігаються суттєві відмінності в струмах осадження, що є нестандартним ефектом, зумовленим, ймовірно, адсорбцією негативно заряджених метансульфонатних комплексів Плумбуму на позитивно зарядженій поверхні електрода.

Для дослідження впливу модифікуючих іонів на закономірності осадження плумбум діоксиду з метансульфонатних електролітів були вивчені початкові стадії електрокристалізації та зростання PbO_2 .

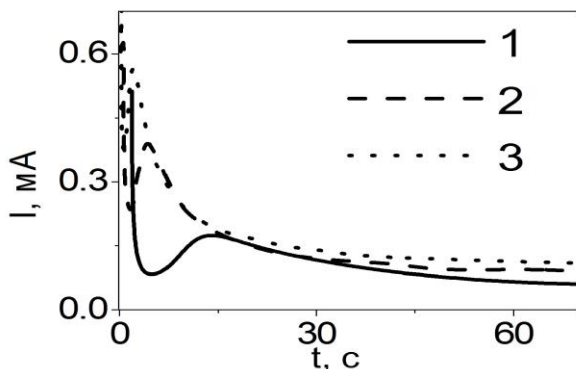


Рис. 3. Хроноамперограми на Pt дисковому електроді в 0,01 М $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ + 1 М $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ за різних потенціалів: 1) $E=1,55$; 2) $E=1,6$; 3) $E=1,62$ В

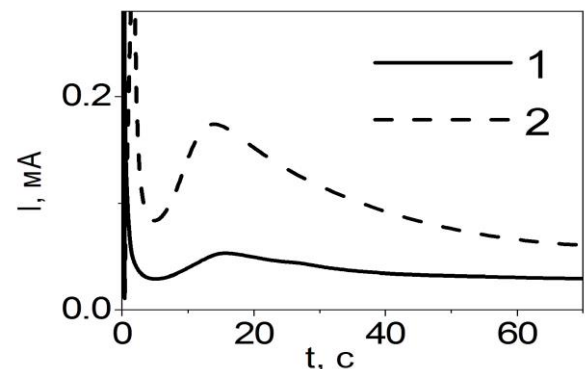


Рис. 4. Хроноамперограми на Pt дисковому електроді за $E=1,55$ В, отримані під час осадження PbO_2 з електролітів: 1 – 0,01 М $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 1 М HNO_3 ; 2 – 0,01 М $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ + 1 М $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$

На хроноамперограмах (рис. 5) видно, що за наявності іонів-добавок в електроліті спостерігається збільшення затримання струму, що відповідає індукційному періоду. Це вказує на складнощі в початкових стадіях фазоутворення плумбум діоксиду.

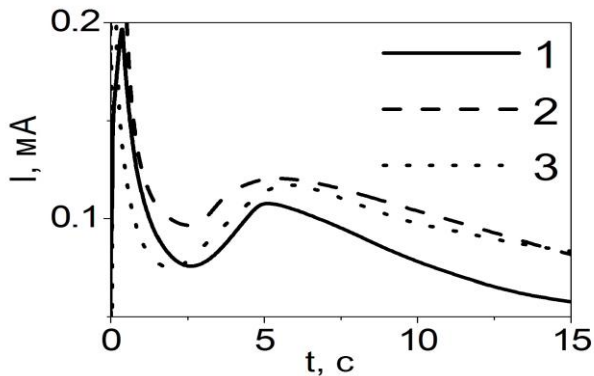


Рис. 5. Хроноамперограми на Pt дисковому електроді, отримані під час осадження PbO_2 за потенціалу 1,62 В з електролітів: 1 – 0,01 М $Pb(CH_3SO_3)_2$ + 1 М CH_3SO_3H (1)+0,01 М Bi^{3+} ; 2 – (1)+0,001М Ce^{3+} ; 3 – (1)+0,01 М Sn^{4+}

Відповідно до результатів дослідження закономірностей електроосадження в присутності іонних добавок спостерігається інгібування процесу утворення плумбум діоксиду, пов'язане зі зменшенням числа активних центрів за рахунок адсорбції іонів на поверхні осаду (табл. 1).

Таблиця 1

Вплив добавок на електроосадження PbO_2 на Pt-ОДЕ (E= 1,7 В)

Електроліт осадження	Константа швидкості гетерогенної реакції, $k \cdot 10^4$, м/с
0,01 М $Pb(CH_3SO_3)_2$ +1 М CH_3SO_3H (X)	14,9
(X)+0,01 М $[NiF_6]^{2-}$	13,9
(X)+0,01 М $[SnF_6]^{2-}$	13,6
(X)+0,01 М Sn^{4+}	13,4
(X)+0,001 М Ce^{3+}	10,4
(X)+0,01 М Bi^{3+}	8,6

За наявності в електроліті осадження іонних добавок, деяка їх кількість здатна впроваджуватися в осад, що може впливати на фізико-хімічні властивості та електрокаталітичну активність одержуваних осадів. На жаль, у більшості публікацій відомості про вміст добавки в покритті відсутні, що не дозволяє шляхом спрямованого електрохімічного синтезу одержувати оксиди заданого складу. Результати здійснених досліджень показали, що в разі збільшення концентрації модифікуючих іонів у електроліті осадження їх вміст у оксиді зростає (табл. 2).

Таблиця 2

Вплив складу розчину електроліту на вміст модифікуючих елементів у діоксидносвинцевому покритті

Концентрація модифікуючої добавки	Вміст в покритті, мас.%
0,0004 М Bi^{3+}	0,24
0,0008 М Bi^{3+}	0,36
0,001 М Bi^{3+}	0,52
0,01 М Bi^{3+}	1,81
0,0005 М Ce^{3+}	0,017
0,001 М Ce^{3+}	0,023
0,005 М Sn^{4+}	0,34
0,008 М Sn^{4+}	0,48
0,01 М Sn^{4+}	1,87
0,01 М $[SnF_6]^{2-}$	1,56 Sn^{4+} /0,04 F ⁻
0,01 М $[NiF_6]^{2-}$	0,042 Ni^{4+} /0,043 F ⁻

Примітка: Електроліт осадження: 0,1 М $Pb(CH_3SO_3)_2$ +1 М CH_3SO_3H

За однакових умов осадження вміст модифікуючої добавки в плюмбум діоксиді залежить від природи добавки, зростаючи в ряду $\text{Ce}^{3+} < \text{Ni}^{2+} < [\text{NiF}_6]^{2-} < [\text{SnF}_6]^{2-} < \text{Bi}^{3+} < \text{Sn}^{4+}$.

Ефекти, що спостерігаються на початкових стадіях електрокристалізації та зростання PbO_2 , вказують на впровадження іонних добавок за механізмом іонно-обмінної адсорбції. Для пояснення отриманих фактів, ми використовували модель, засновану на відхиленнях від ідеальної стехіометрії PbO_2 , яка припускає наявність неупорядкованості за катіонами плюмбуму з існуванням катіонних вакансій у кристалографічній структурі, які формують шари між кристалографічно орієнтованими площинами. Дефіцит кожного Pb^{4+} іона компенсується Pb^{2+} та OH^- іонами, і хімічний склад описується формулою $\text{Pb}^{4+(1-x-y)}\text{Pb}^{2+y}\text{O}^{2-(2-4x-2y)}\text{OH}^{-(4x+2y)}$. Існують дві потенційні можливості для компенсації надлишкового заряду модифікуючих катіонів згідно з іонно-обмінним механізмом: а) заміщення Pb^{2+} в гідратованій зоні в місцях катіонних вакансій і б) Pb^{4+} у вузлах кристалічної решітки. Такі заміни можуть призводити до змін фізико-хімічних властивостей покриттів, що в свою чергу впливатиме на їх каталітичну активність.

Тому наступним етапом нашої роботи було встановлення ВПЛИВУ ПРИРОДИ ЕЛЕКТРОЛІТУ ТА УМОВ ОСАДЖЕННЯ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ PbO_2 (розділ 4).

Морфологія та рельєф поверхні. Мікрофотографії PbO_2 (скануюча електронна мікроскопія) показують суттєві відмінності в морфології осадів, одержаних із електролітів різного складу. Так, плюмбум діоксид, осаджений із метансульфонатних електролітів, зазвичай, є агрегатом хаотично орієнтованих кристалів субмікронних і нанорозмірів. Однак у випадку модифікованих покриттів на поверхні можна спостерігати веретенисті зерна однакового розміру та агрегати величиною < 2 мкм. Ці дані підтверджують висновок про зміни в зародженні та зростанні кристалів PbO_2 , зроблений раніше у третьому розділі.

Текстура та фазовий склад. Співставлення рентгенівських дифрактограм (рис. 6) показало, що модифікація викликає суттєві зміни в текстурі PbO_2 -покриття. Як впливає з отриманих даних, осад складається з суміші α - та β -фаз PbO_2 , до того ж вони суттєво відрізняються за кристалографічними орієнтаціями.

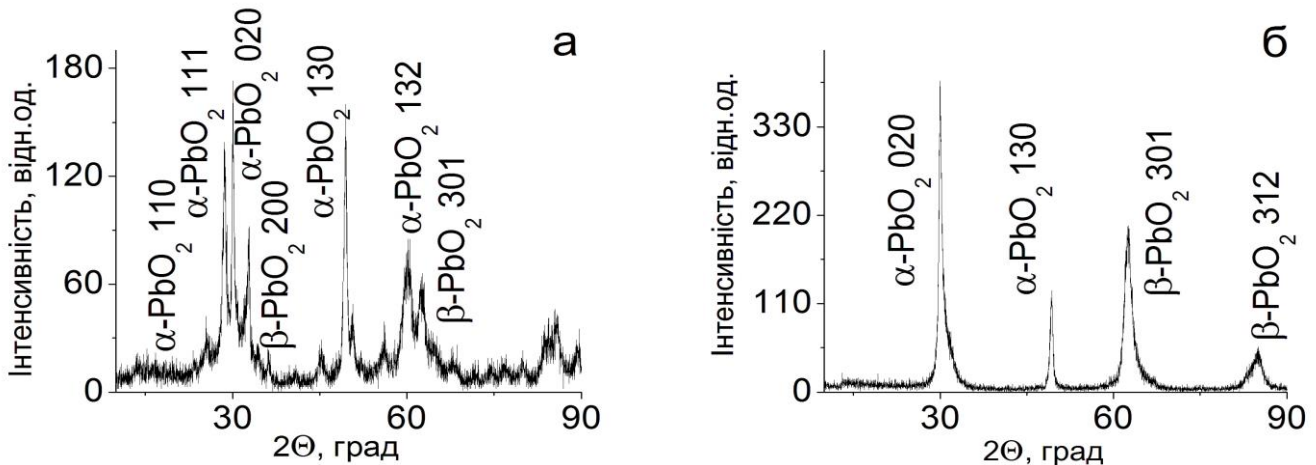


Рис. 6. Рентгенівські дифрактограми поверхні діоксидносвинцевих покриттів, синтезованих електроосадженням за $j_a=10 \text{ mA/cm}^2$ з наступних розчинів – $0,1 \text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 1 \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H} + X \text{ M Bi}(\text{NO}_3)_3$, де $X=0$ (а); $X=0,01$ (б)

Як впливає з наведених експериментальних даних, природа електроліту осадження значно впливає на фазовий склад діоксидносвинцевих покриттів (табл. 3).

Так, PbO_2 електроосаджений з нітратних розчинів, складається в основному з β -фази, тоді як осад, одержаний із метансульфонатного електроліту, є α -фазою. Підвищення температури осадження приводить до зростання вмісту β -фази в покритті. Також спостерігається збільшення інтенсивності піків на дифрактограмі, що, ймовірно, вказує на збільшення розміру кристалів. Вплив температури може бути пояснений, виходячи зі зменшення потенціалу осадження за

встановленої густини струму. За низьких поляризацій ймовірність появи полікристалічних блоків знижується, а ефекти розупорядкування не настільки значні.

До аналогічного ефекту призводить і впровадження модифікуючих добавок у осад. Нами було встановлено, що вміст β -фази в PbO_2 зростає в наступному ряду модифікуючих добавок: $\text{Ce}^{3+} < \text{Sn}^{4+} < [\text{NiF}_6]^{2-} < \text{Bi}^{3+} < [\text{SnF}_6]^{2-}$. У жодному з досліджуваних зразків нами не були виявлені окремі фази, що містять сполуки модифікуючих елементів. Беручи до уваги їх незначний вміст в осаді навіть у разі утворення таких фаз, їх кількість була б недостатньою для виявлення методом рентгенівської дифракції. Разом з тим, низка непрямих даних, зокрема відмінності фазового складу та кристалографічної орієнтації окремих граней, вказує на можливість впровадження іонів-добавок у вузли кристалічної решітки замість Pb(IV) .

Таблиця 3

Зміни фазового складу діоксидносвинцевих покриттів у залежності від умов одержання ($j=10 \text{ мА/см}^2$)

Склад розчину	T, K	Склад (мас.%) $\alpha\text{-PbO}_2/\beta\text{-PbO}_2$
0,1 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 1 \text{ M HNO}_3$	298	25/75
0,1 M $\text{Pb}(\text{MS})_2 + 0,11 \text{ M MSA}$	298	17/83
0,1 M $\text{Pb}(\text{MS})_2 + 1 \text{ M MSA (X)}$	282	59/41
(X)	298	90/10
(X)	313	83/17
(X)+0,001 M Bi^{3+}	282	65/35
(X)+0,01 M Bi^{3+}	282	5/95
(X)+0,001 M Ce^{3+}	298	83/17
(X)+0,003 M Ce^{3+}	298	19/81
(X)+0,01 M Sn^{4+}	298	44/56
(X)+0,01 M $[\text{SnF}_6]^{2-}$	298	0/100
(X)+0,01 M $[\text{NiF}_6]^{2-}$	298	38/62

У зв'язку з суттєвими відмінностями у фазовому складі оксиду за однакових умов одержання значний інтерес становить співставлення кінетичних параметрів зародкоутворення модифікованого плюмбум діоксиду та вмісту α -фази в покриттях. Нами були проаналізовані ділянки хроноамперограм (див. рис. 5), що відповідають ранньому зростанню ядер, коли відбувається так зване двомірне зростання кристалів. Оскільки конфігурації піків на хроноамперограмах відрізняються між собою, то доцільніше оцінювати не струм кристалізації, а кількість електрики, що витрачається на утворення кристалів під час початкових стадій зростання. Отримані результати показують, що цей параметр може бути використаний як кореляційний критерій під час прогнозування фазового складу покриттів. Необхідно відзначити той факт, що вміст кристалів із орторомбічною решіткою пропорційний кількості електрики (проінтегрована площа піка), що витрачається на утворення двомірних зародків (рис. 7).

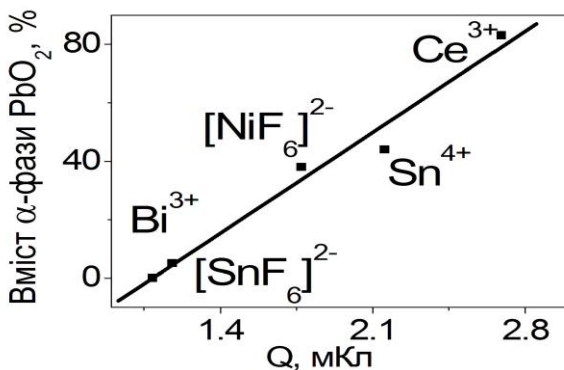


Рис. 7. Залежність вмісту α -фази PbO_2 в покриттях від кількості електрики, що витрачається на утворення двомірних зародків під час початкових стадій кристалізації та зростання оксиду

Це в свою чергу свідчить про те, що на фазовий склад у більшому ступені впливає не природа підкладки, а кінетичні ускладнення під час початкових стадій кристалізації в залежності від складу електроліту осадження.

Хімічний склад поверхні матеріалів на основі PbO₂. Дослідження методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDAX) були здійснені для оцінювання кількості та розподілу добавок у електроосадженому PbO₂. Аналіз різних зразків модифікованого плюмбум діоксиду показав, що добавки рівномірно розподілені в покритті. Середнє O/Pb співвідношення було 2,15 та 3,3±0,01 за відсутності та за наявності Бісмуту, відповідно. Визначити кількість Церію таким способом не вдалося через його низький вміст у покритті. Середнє O/Pb співвідношення в зразку, що містив 0,023 мас.% Церію складало 2,43±0,01, Стануму – 2,71, [SnF₆]²⁻ – 2,75, і [NiF₆]²⁻ – 2,7±0,01.

Щоб отримати більш глибокі уявлення про ефекти модифікування, ми дослідили поверхневі шари зразків методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. На фотоелектронних спектрах, за наявності та відсутності добавок у покритті, положення піків Pb 4f_{7/2} і Pb 4f_{5/2}, енергії зв'язків і розділення піків у ~ 5 еВ (рис. 8, а) вказують на те, що Плюмбум знаходиться у вигляді Pb(IV) в PbO₂.

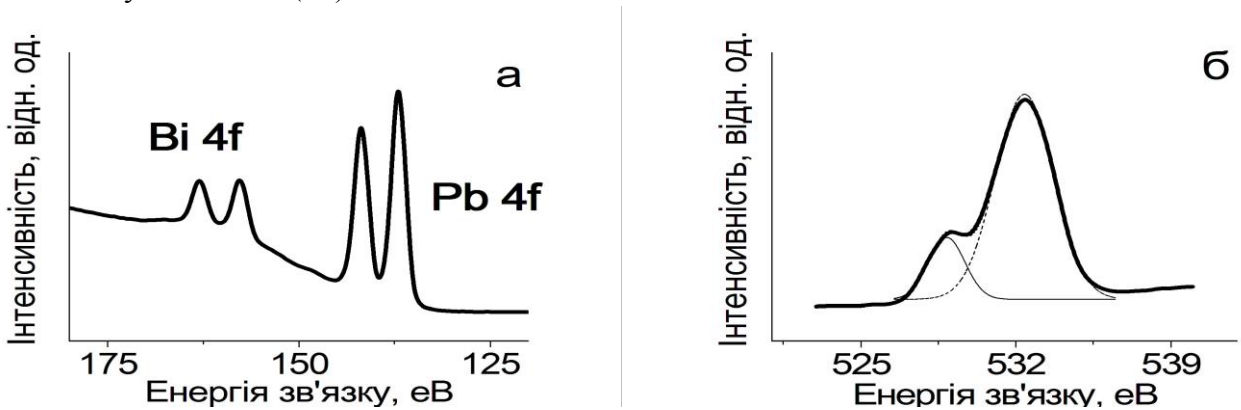


Рис. 8. Структура Pb 4f і Bi 4f (а) та змодельованого O1s (б) рівнів у PbO₂, який містить 1,81 мас.% Bi

Аналіз Bi_{4f} області дозволяє зробити висновок, що Бісмут у покритті знаходиться у тривалентній формі (E=158,0 еВ). Попередньо передбачалося, що середній ступінь окиснення Бісмуту в PbO₂ може бути рівним 5, але це призвело б до появи піка за більш високої енергії зв'язку (~ 159 еВ), ніж ми спостерігали в нашому зразку. З іншого боку, більш пізні дослідження, наведені у літературі, підтверджують той факт, що Бісмут впроваджується в покриття у тривалентній формі.

Виявлено, що модифікуючі іони суттєво впливають на хімічний склад поверхневого шару покриттів. Найбільші зміни на спектрах спостерігали в O1s області. Отримані спектри характеризуються двома піками: один за більш низької енергії зв'язку відноситься до міцно зв'язаного Оксигену кристалічної решітки, тоді як за більш високої енергії зв'язку відноситься до слабо зв'язаних оксигеновмісних частинок (адсорбовані OH⁻ групи та вода). Катіонні добавки впливають на ступінь гідроксилювання поверхневого шару оксиду. Зокрема, висока гідратація поверхні спостерігалась у зразках, модифікованих Bi³⁺ (див. рис. 8, б) і Sn⁴⁺, тоді як протилежний ефект виявлено для зразків, модифікованих іоном Se³⁺ та комплексними іонами. У останньому випадку збільшення кількості міцно зв'язаних оксигеновмісних частинок, імовірно, зумовлене заміщенням гідроксильних груп на поверхні оксиду на адсорбовані комплексні та флуорид-іони.

В нашому фотоелектронному спектрі доволі важко виділити Se через його невисокий вміст і рівномірний розподіл всередині покриття. Як показала структура Sn 3d рівня, величини енергії зв'язку відповідають Sn(IV) у зразках, модифікованих Станумом, і Sn(II) у PbO₂-[SnF₆]²⁻ зразка. Пік F1s фотоелектронного спектра спостерігається за 684,3 еВ, що вказує на те, що Флуор асоційований із Плюмбумом, оскільки виявлена величина енергії зв'язку близька до F1s в PbF₂.

У випадку модифікування комплексними аніонами взаємодія здійснюється і через катіон (Ni або Sn), і через аніон (F). Саме F⁻ аніон викликає помітне зрушення енергії зв'язку на всіх досліджуваних рівнях ядра. У нашому випадку деяке зрушення Pb 4f_{7/2} піка до більш високих значень енергії зв'язку для одержаних осадів вказує на збільшення кількості Pb(II) в PbO₂ за рахунок зростання числа катіонних вакансій й можливого утворення плумбум(II) флуориду у разі модифікування комплексними іонами.

Такі зміни поверхневої концентрації оксигеновмісних частинок можуть впливати на електрокаталітичну активність анодів, яка залежить від хімічних (склад матеріалу) та геометричних факторів, таких як морфологія та структура. Тому наступним етапом роботи було дослідження електрокаталітичної активності матеріалів у відношенні до так званих процесів із перенесенням Оксигену, що проходять через початкову стадію утворення оксигеновмісних частинок радикального типу, які адсорбовані на поверхні електрода. Для досліджень було вибрано декілька процесів, які становлять практичний інтерес, наприклад, виділення кисню та окиснення органічних сполук.

У п'ятому розділі наведено результати досліджень ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОКРИТТІВ.

Реакція виділення кисню. Встановлено, що в області низьких поляризацій перенапряга виділення кисню на модифікованих PbO₂-електродах збільшується в ряду PbO₂-[NiF₆]²⁻ < PbO₂-Sn⁴⁺ < PbO₂ < PbO₂-[SnF₆]²⁻ (рис. 9), що співпадає із залежністю, в якій зростає кількість міцно зв'язаних оксигеновмісних частинок. Відомо, що реакція виділення кисню на PbO₂ лімітується стадією перенесення другого електрона, тому збільшення міцності зв'язку оксигеновмісних частинок призведе до інгібування реакції. Виняток становлять електроди PbO₂-Ce, оскільки під час впровадження окисненої форми іонів Ce⁴⁺ в кристалічній зоні утворюється CeO₂, що полегшує перебіг реакції виділення кисню, та PbO₂-Bi, в якому присутність Bi(III) доменів, що не беруть участь в окисненні води, призводить до інгібування виділення кисню. Також виявлене співвідношення інертних і лабільних частинок на поверхні пояснює низьку активність досліджуваних матеріалів у відношенні до реакції виділення озону.

За високих анодних потенціалів перенапряга виділення кисню на модифікованих матеріалах (окрім PbO₂-Ce) значно вища, ніж на немодифікованому діоксидносвинцевому електроді. Це є позитивним моментом у тих випадках, коли анод працює в водних розчинах за високих анодних поляризацій, а реакція виділення кисню не є цільовим процесом.

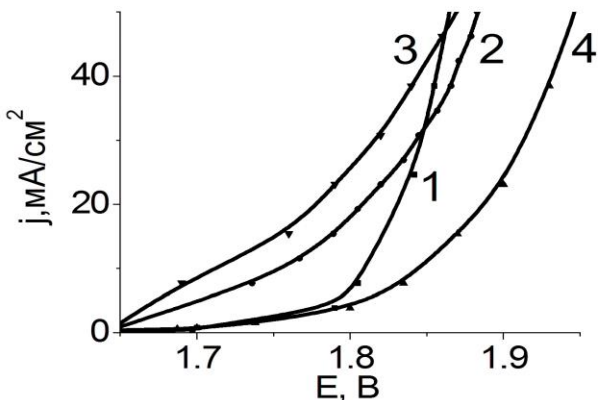


Рис. 9. Квазістаціонарні поляризаційні криві виділення кисню в 1 М HClO₄ на покриттях, одержаних з розчинів наступного складу: 0,1 М Pb(CH₃SO₃)₂ + 1 М CH₃SO₃H (1) + 0,01 М X, де X – Sn⁴⁺ (2), [NiF₆]²⁻ (3), [SnF₆]²⁻ (4)

Окиснення органічних сполук. Процес окиснення органічних сполук не обов'язково є прямим електрохімічним. Доволі висока ймовірність, що він реалізується як вторинний хімічний і проходить за рахунок окисників, які утворюються у первинній електрохімічній реакції, наприклад, гідроксил-радикалів. У зв'язку з цим була здійснена серія досліджень, спрямованих на якісне визначення кількості активних форм кисню, які утворюються в процесі електролізу, а саме гідроксил-радикалів на діоксидносвинцевих електродах, модифікованих різними добавками. Визначення кількості гідроксильних радикалів, які утворюються в процесі електролізу, здійснювали шляхом флуоресцентного методу з використанням терефталевої кислоти (рис. 10).

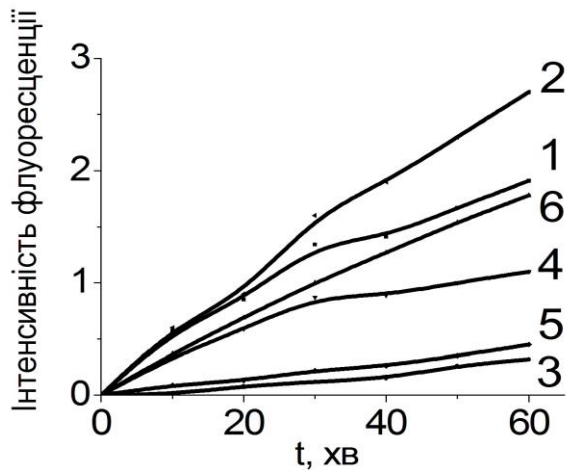


Рис. 10. Інтенсивність флуоресценції 2-гідрокситерефталату в залежності від часу електролізу на анодах: PbO_2 (1); $\text{PbO}_2\text{-Bi}^{3+}$ (2); $\text{PbO}_2\text{-Ce}^{3+}$ (3); $\text{PbO}_2\text{-Sn}^{4+}$ (4); $\text{PbO}_2\text{-[SnF}_6\text{]}^{2-}$ (5); $\text{PbO}_2\text{-[NiF}_6\text{]}^{2-}$ (6); $j_a=50 \text{ mA/cm}^2$

Було виявлено, що кількість окисеновмісних частинок радикального типу збільшується в ряду $\text{PbO}_2\text{-Ce}^{3+} < \text{PbO}_2\text{-[SnF}_6\text{]}^{2-} < \text{PbO}_2\text{-Sn}^{4+} < \text{PbO}_2\text{-[NiF}_6\text{]}^{2-} < \text{PbO}_2 < \text{PbO}_2\text{-Bi}^{3+}$.

Для з'ясування природи електрокаталітичної активності анодних матеріалів на основі діоксиду свинцю у відношенні до окиснення органічних сполук нами були вибрані ароматичні сполуки, а саме 4-нітроанілін і 4-нітрофенол. Загальний механізм руйнування органічних сполук ароматичної природи буде включати в себе окиснення сполуки до проміжних продуктів хіноїдної структури, реакції розкриття кільця та утворення аліфатичних продуктів (в основному кислот), і за тривалого електролізу можлива повна мінералізація до CO_2 і H_2O .

Електронні спектри поглинання досліджуваних речовин в ультрафіолетовій і видимій областях підтверджують, що реакція перебігає через утворення проміжних продуктів ароматичної структури.

Вихідний розчин (рис. 11) характеризується піками в області 230 та 380 нм, що відповідає наявності хромоформної групи в речовині. Під час електролізу інтенсивність піка за $\lambda=380 \text{ нм}$ зменшується та через декілька годин розчин припиняє поглинати у видимій області. Однак в ультрафіолетовій області все ще спостерігається поглинання, що свідчить про наявність ароматичної структури в проміжному продукті, який утворюється.

Характер залежності логарифму концентрації від часу вказує на псевдоперший порядок реакції за вихідною сполукою (рис. 12). Оскільки електрохімічне руйнування досліджуваних речовин проходить через стадію утворення бензохінону, було досліджено електрохімічну конверсію даної речовини. Електроокиснення п-бензохінону також є реакцією псевдопершого порядку. Константа швидкості анодного окиснення п-бензохінону вища, ніж для вихідних сполук, що не суперечить наведеному механізму.

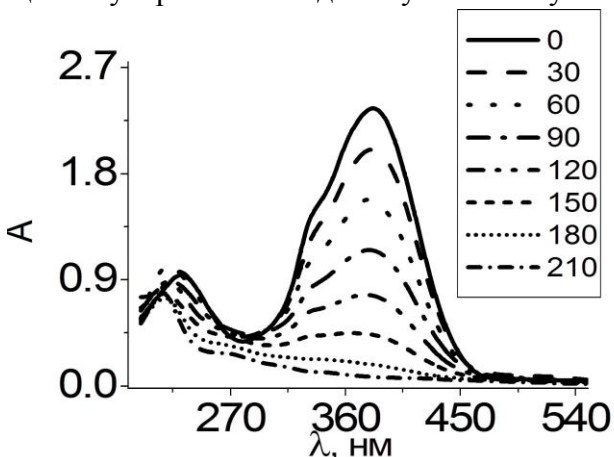


Рис. 11. Електронні спектри поглинання розчинів п-нітроаніліну із вихідним вмістом сполуки $C=2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (фосфатний буфер, pH 6,55) за різного часу електролізу (хв) на PbO_2 -аноді;

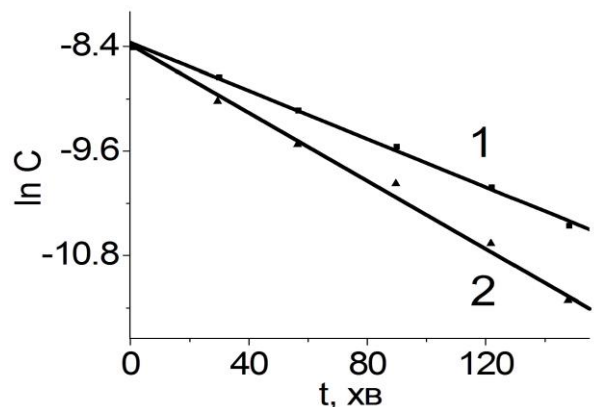


Рис. 12. Залежність логарифму концентрації п-нітроаніліну від часу електролізу ($\lambda=380 \text{ нм}$) на PbO_2 (1) та $\text{PbO}_2\text{-Bi}$ -анодах (2)

$$j_a = 50 \text{ mA/cm}^2, V_a = 130 \text{ cm}^3$$

Швидкість окиснення органічних сполук на досліджуваних анодних матеріалах пропорційна кількості активних форм кисню, які утворюються у процесі електролізу у вигляді інтермедіатів окиснення води (див. рис. 10) і беруть участь в наступних гомогенних хімічних реакціях з органічними субстратами в розчині електроліту. У зв'язку з цим запропоновано використовувати кількість гідроксил-радикалів, які анодно генеруються, як кореляційний параметр під час прогнозування електрокаталітичних властивостей матеріалів у відношенні до реакцій окиснення органічних сполук. Так, результати досліджень показали, що швидкість окиснення органічних сполук на модифікованому Бісмутом PbO_2 вища, ніж на немодифікованому (див. рис. 12).

У результаті виконаної роботи запропоновано склади метансульфонатних електролітів і режими електролізу для синтезу електрокаталізаторів на основі плюмбум діоксиду, модифікованого іонами церію, бісмуту, стануму, а також флуоридними комплексами Стануму та Нікелю, для електрохімічної конверсії токсичних органічних сполук та інших процесів, в яких необхідне застосування анодів із високою перенапругою виділення кисню.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі встановлено закономірності електроосадження діоксидносвинцевих електродів, модифікованих сполуками металів у високих ступенях окиснення. Виявлено взаємозв'язок між кінетичними параметрами початкових стадій кристалізації та фазовим складом покриттів, а також хімічним складом та електрокаталітичною активністю у відношенні до реакцій з перенесенням Оксигену.

1. Наявність модифікуючих іонів у електроліті призводить до інігібування процесу електроосадження PbO_2 за рахунок адсорбції іонних добавок на поверхні оксиду. Так, константа швидкості електроокиснення Pb(II) в метансульфонатних електролітах ($14,9 \times 10^{-4}$ м/с) за наявності модифікуючих іонів зменшується в наступному ряду $[\text{NiF}_6]^{2-} > [\text{SnF}_6]^{2-} > \text{Sn}^{4+} > \text{Ce}^{3+} > \text{Bi}^{3+}$ ($8,6 \times 10^{-4}$ м/с).

2. Виявлено, що матеріали на основі плюмбум діоксиду, осажені з метансульфонатних електролітів, складаються, в основному, з α -фази. Впровадження модифікуючих добавок в PbO_2 призводить до підвищення вмісту β -фази в покритті у наступному ряду: $\text{Ce}^{3+} < \text{Sn}^{4+} < [\text{NiF}_6]^{2-} < \text{Bi}^{3+} < [\text{SnF}_6]^{2-}$. Показано, що вміст кристалів з орторомбічною решіткою пропорційний кількості електрики, що витрачається на утворення двомірних зародків. Цей параметр запропоновано використовувати як кореляційний під час прогнозування фазового складу осадів на основі плюмбум діоксиду.

3. Згідно з даними рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, іонні добавки впливають на ступінь гідроксилування поверхневого шару плюмбум діоксиду та міцність зв'язку оксигеновмісних частинок. Зокрема, висока гідратація поверхні спостерігалась у оксидах, модифікованих Bi^{3+} і Sn^{4+} , тоді як для флуоридних комплексів Стануму та йонів Ce^{3+} виявлено протилежну закономірність. Ефекти, що спостерігаються, зумовлені впровадженням іонних добавок як у місцях катіонних вакансій, так і у вузлах кристалічної решітки, а також заміною частини оксигеновмісних частинок на флуорид-іони.

4. В області низьких поляризацій реакція виділення кисню лімітується стадією електрохімічної десорбції (перенесення другого електрона), а її перенапруга на модифікованих PbO_2 -електродах збільшується в ряду $\text{PbO}_2\text{-}[\text{NiF}_6]^{2-} < \text{PbO}_2\text{-}\text{Sn}^{4+} < \text{PbO}_2 < \text{PbO}_2\text{-}[\text{SnF}_6]^{2-}$, що співпадає із залежністю, в якій зростає кількість міцно зв'язаних оксигеновмісних частинок. Виключення складають $\text{PbO}_2\text{-}\text{Ce}$, оскільки під час впровадження окисненої форми іонів Ce^{4+} в кристалічній зоні утворюється CeO_2 , що полегшує перебіг реакції виділення кисню, та $\text{PbO}_2\text{-}\text{Bi}$, в якому присутність Bi(III) доменів, що не беруть участь в окисненні води, призводить до інгібування виділення кисню.

5. Швидкість окиснення п-нітрофенолу й п-нітроаніліну на досліджуваних анодних матеріалах пропорційна кількості оксигеновмісних радикалів, що утворюються на електроді під час окиснення води. У зв'язку з цим запропоновано використовувати кількість гідроксил-радикалів,

які анодно генеруються, як кореляційний критерій під час прогнозування електрокаталітичних властивостей матеріалів у відношенні до реакцій окиснення органічних сполук.

6. Запропоновано нові електрокаталізатори на основі плюмбум діоксиду, модифікованого йонами церію, бісмуту, стануму, а також флуоридними комплексами Стануму та Нікелю для електрохімічного руйнування токсичних органічних сполук і інших процесів, у яких потрібні аноди з високою перенапругою виділення кисню.

СПИСОК РОБІТ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Электрохимическое окисление п-нитроанилина на диоксидносвинцовых анодах, микромодифицированных ионами Ni^{2+} / **О. Б. Шмычкова**, Т. В. Лукьяненко, Л. В. Дмитрикова, А. Б. Величенко / Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. – № 3. – С. 167-171.

Здобувач здійснила електрохімічний синтез електродів, експериментальні дослідження з окиснення органічної сполуки, брала участь у підготовці статті до друку.

2. Influence of Bi^{3+} ions on kinetics of lead dioxide electrodeposition from methanesulfonate electrolytes / **О. Shmychkova**, A. Magamedova, D. Girenko, T. Luk'yanenko, A. Velichenko // Chem. & Chem. Technol. – 2013. – Vol. 7. – P. 365-368.

Здобувач дослідила закономірності осадження плюмбум діоксиду за наявності в електроліті йонів бісмуту, брала участь у підготовці статті до друку.

3. Bi-doped PbO_2 anodes: electrodeposition and physico-chemical properties / **О. Shmychkova**, T. Luk'yanenko, A. Velichenko, L. Meda, R. Amadelli // Electrochim. Acta. – 2013. – Vol. 111. – P. 332-338.

Здобувач дослідила закономірності електроосадження та фізико-хімічні властивості $\text{PbO}_2\text{-Bi}$, брала участь у підготовці статті до друку.

4. Electrodeposition of Ce-doped PbO_2 / **О. Shmychkova**, T. Luk'yanenko, A. Velichenko, R. Amadelli // J. Electroanal. Chem. – 2013. – Vol. 706. – P. 86-92.

Здобувач вивчила закономірності осадження $\text{PbO}_2\text{-Ce}$ з метансульфонатних розчинів, брала участь у підготовці статті до друку.

5. Bismuth doped PbO_2 coatings: morphology and electrocatalytic properties / **О. Shmychkova**, T. Luk'yanenko, A. Velichenko // Universal Journal of Chemistry. – 2013. – Vol. 1 (2). – P. 30-37.

Здобувач виконала експериментальні дослідження з вивчення морфології та електрокаталітичних властивостей $\text{PbO}_2\text{-Bi}$, брала участь у підготовці статті до друку.

6. **Шмычкова О. Б.** Микромодифицированные диоксидносвинцовые электроды / О. Б. Шмычкова, Т. В. Лукьяненко // Матеріали IV міжнар. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених з хім. та хім. технол., (Київ, 4-6 квіт. 2012 р.) / М-во освіти і науки, молоді та спорту України, Нац. техн. ун-т України «КПІ» [та ін.]. – К.: НТУУ «КПІ» ВПІ ВПК «Політехніка», 2012. – С. 160.

Здобувач здійснила електрохімічний синтез електродів, дослідила фізико-хімічні властивості матеріалів, брала участь у підготовці тез до друку.

7. **Шмычкова О. Б.** Электроокисление п-нитроанилина на $\text{PbO}_2\text{-Ni}^{2+}$ анодах / О. Б. Шмычкова, Т. В. Лукьяненко // Матеріали міжнар. наук.-техн. конф. [«Технологія-2012»], (Северодонецьк, 6-7 квіт. 2012 р., ч. 2) / М-во освіти і науки, молоді та спорту України, Технол. ін-т Східноукр. нац. ун-ту ім. В. Даля [та ін.]. – Северодонецьк: Технол. ін-т Східноукр. нац. ун-ту ім. В. Даля, 2012. – С.128-129.

Здобувач здійснила електрохімічний синтез електродів, експериментальні дослідження з окиснення органічної сполуки, брала участь у підготовці тез до друку.

8. **Шмычкова О. Б.** Электрохимическое окисление п-нитроанилина на диоксидносвинцовых анодах, микромодифицированных ионами никеля / О. Б. Шмычкова, Т. В. Лукьяненко // Матеріали X Всеукр. конф. молодих вчених та студентів з актуал. пит. хім., (Харків, 17-19 квіт. 2012 р.) / Харк. нац. ун-т ім. Н. І. Каразіна, Держ. наук. установа НТК «Інститут монокристалів» НАН України. – Харків, 2012. – С. 99.

Здобувач здійснила електрохімічний синтез електродів, експериментальні дослідження з окиснення органічної сполуки, виступила з доповіддю на конференції.

9. **Шмычкова О. Б.** Диоксидносвинцовые аноды, микромодифицированные ионами никеля / О. Б. Шмычкова, Т. В. Лукьяненко // Матеріали XIII Всеукр. конф. з міжнар. участю студентів та аспірантів [«Сучасні проблеми хімії»], (Київ, 25-27 квіт. 2012 р.) / Київськ. нац. ун-т ім. Т. Шевченка, Укр. хім. товариство ім. Д. І. Менделєєва. – К.: ВПЦ «Київськ. ун-т», 2012. – С. 134.

Здобувач здійснила електрохімічний синтез електродів, дослідила фізико-хімічні властивості матеріалів, виступила з доповіддю на конференції.

10. **Шмычкова О. Б.** Микромодифицированные PbO₂-аноды для очистки сточных вод / О. Б. Шмычкова, Т. В. Лукьяненко // Матеріали X междунар. науч.-практ. конф., посв. 90-летию Дн-вского гос. аграрн. ун-та [«Вода: проблемы и решения»], (Днепропетровск, 20 сент. 2012 г.) / М-во аграрн. полит. и прод. Украины, М-во образования и науки, молодежи и спорта Украины и др. – Дн-вск: ВТЦ «Гамалія», 2012. – С. 191–192.

Здобувач здійснила електрохімічний синтез електродів, дослідила фізико-хімічні властивості матеріалів, виступила з доповіддю на конференції.

11. **Шмычкова О. Б.** Получение и физико-химические свойства Se-PbO₂-анодов / О. Б. Шмычкова, Т. В. Лукьяненко // Матеріали VI міжнар. наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених [«Хімія та сучасні технології»], (Дніпропетровськ, 24-26 квіт. 2013 р.) / М-во освіти і науки, молоді та спорту України, ДВНЗ «УДХТУ» [та ін.]. – Дн-вськ: ВПК ДВНЗ «УДХТУ», 2013. – С. 219-220.

Здобувач здійснила електрохімічний синтез електродів, дослідила фізико-хімічні властивості матеріалів, брала участь у підготовці тез до друку.

12. **Шмычкова О. Б.** Модифицированные ионами церия PbO₂-аноды / О. Б. Шмычкова, Т. В. Лукьяненко // Матеріали міжнар. наук.-техн. конф. [«Технологія-2013»], (Северодонецьк, 26-27 квіт. 2013 р., ч. 1) / М-во освіти і науки України, Технол. ін-т Східноукр. нац. ун-ту ім. В. Даля [та ін.]. – Северодонецьк: Технол. ін-т Східноукр. нац. ун-ту ім. В. Даля, 2013. – С.79-81.

Здобувач здійснила електрохімічний синтез електродів, дослідила фізико-хімічні властивості матеріалів, брала участь у підготовці тез до друку.

13. **Шмычкова О. Б.** Физико-химические свойства и электрокаталитическая активность модифицированных PbO₂-анодов / О. Б. Шмычкова, Т. В. Лукьяненко // Матеріали XIV міжнар. конф. студентів та аспірантів [«Сучасні проблеми хімії»], (Київ, 15-17 травн. 2013 р.) / Київськ. нац. ун-т ім. Т. Шевченка, Укр. хім. товариство ім. Д. І. Менделєєва. – К.: ВПЦ «Київськ. ун-т», 2013. – С. 189.

Здобувач здійснила електрохімічний синтез електродів, дослідила фізико-хімічні властивості матеріалів, брала участь у підготовці тез до друку.

14. **Shmychkova O.** Morphology and structure of doped PbO₂ / O. Shmychkova, T. Luk'yanenko, A. Velichenko // Proceedings XII Intern. conf. on crystal chem. of intermetallic compounds, (Lviv, 22-26 Sept. 2013) / Ministry Education Sci. Ukraine, Nat. Acad. Sci. Ukraine [et al.]. – Lviv: I. Franko Nat. Un-ty, 2013. – P. 28.

Здобувач здійснила електрохімічний синтез електродів, дослідила фізико-хімічні властивості матеріалів, виступила з доповіддю на конференції.

15. **Shmychkova O.** Bismuth doped PbO₂ coatings: morphology and electrocatalytic properties / O. Shmychkova, T. Luk'yanenko, A. Velichenko // Proceedings II Intern. conf. devoted 150-th anniversary V. I. Vernadsky; 95-th anniversary Nat. Acad. Sci. Ukraine [“Applied Physico-Inorganic Chemistry”], (Sevastopol, 23-26 Sept. 2013) / Unesco, Nat. Acad. Sci. Ukraine [et al.]. – Sevastopol: DIP, 2013. – P. 269.

Здобувач здійснила електрохімічний синтез електродів, дослідила фізико-хімічні властивості матеріалів, брала участь у підготовці тез до друку.

16. **Shmychkova O.** The electrodeposition kinetics of modified lead dioxide / O. Shmychkova, T. Luk'yanenko, A. Velichenko // Proceedings 3rd Intern. conf. of young scientists [“CCT-2013”], (Lviv,

21-23 Nov. 2013) / Ministry Education Sci. Ukraine, Lviv Polytech. Un-ty [et al.]. – Lviv: Lviv Polytech. Publish. House, 2013. – P. 154-155.

Здобувач здійснила електрохімічний синтез електродів, дослідила фізико-хімічні властивості матеріалів, виступила з доповіддю на конференції.

АНОТАЦІЯ

Шмичкова О. Б. Діоксидносвинцеві електроди, модифіковані сполуками металів у високих ступенях окиснення. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія. – Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпропетровськ, 2014.

У дисертаційній роботі встановлено закономірності електроосадження діоксидносвинцевих електродів, модифікованих сполуками металів у високих ступенях окиснення, та виявлено взаємозв'язок між умовами одержання, фазовим та хімічним складом покриттів і електрокаталітичною активністю у відношенні до реакцій із перенесенням Оксигену.

Показано, що іонні добавки не впливають на механізм осаження PbO_2 , однак інгібують лімітуючу стадію перенесення другого електрона за рахунок їх адсорбції на поверхні електрода. Одержані з метансульфонатних електролітів покриття практично повністю складаються з α -фази; за наявності модифікуючих добавок у електролітах осаження спостерігається поступовий перехід до β -фази. Запропоновано використовувати кількість електрики, що витрачається на утворення двовірних зародків, як кореляційний параметр під час прогнозування фазового складу осадів на основі плюмбум діоксиду. За низьких анодних поляризацій перенапряга виділення кисню на модифікованих PbO_2 -электродах збільшується в ряду $PbO_2-[NiF_6]^{2-} < PbO_2-Sn^{4+} < PbO_2 < PbO_2-[SnF_6]^{2-}$, що співпадає із залежністю, в якій зростає кількість міцно зв'язаних оксигеновмісних частинок. Виключення складають PbO_2-Ce , оскільки під час впровадження окисненої форми іонів Ce^{4+} в кристалічній зоні утворюється CeO_2 , що полегшує протікання реакції виділення кисню, та PbO_2-Bi , в якому присутність $Bi(III)$ доменів, не приймаючих участі в окисненні води, призводить до інгібування виділення кисню.

Швидкість окиснення п-нітрофенолу та п-нітроаніліну пропорційна кількості оксигеновмісних радикалів, які утворюються в об'ємі розчину під час окиснення води, що запропоновано використовувати як кореляційний параметр під час прогнозування електрокаталітичних властивостей матеріалів на основі плюмбум діоксиду у відношенні до реакцій окиснення органічних сполук.

Ключові слова: плюмбум діоксид, метансульфонатний електроліт, закономірності електроосадження, іонні добавки, виділення кисню, окиснення органічних сполук.

АННОТАЦИЯ

Шмычкова О. Б. Диоксидносвинцовые электроды, модифицированные соединениями металлов в высоких степенях окисления. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия. – Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепропетровск, 2014.

В диссертационной работе установлены закономерности электроосаждения диоксидносвинцовых электродов, модифицированных соединениями металлов в высоких степенях окисления, и выявлена взаимосвязь между условиями получения, фазовым и химическим составом покрытий, и электрокаталитической активностью по отношению к реакциям, протекающим с переносом кислорода.

Показано, что ионные добавки не влияют на механизм осаждения PbO_2 , однако ингибируют лимитирующую стадию переноса второго электрона за счет их адсорбции на поверхности электрода. Полученные из метансульфонатных электролитов покрытия практически полностью состоят из α -фазы; при наличии модифицирующих добавок в электролитах осаждения наблюдается постепенный переход к β -фазе. Предложено использовать количество электричества, идущее на образование двухмерных зародышей, в качестве корреляционного параметра при прогнозировании фазового состава осадков на основе диоксида свинца. При низких поляризациях перенапряжение выделения кислорода на модифицированных PbO_2 -электродах увеличивается в ряду $\text{PbO}_2\text{-}[\text{NiF}_6]^{2-} < \text{PbO}_2\text{-Sn}^{4+} < \text{PbO}_2 < \text{PbO}_2\text{-}[\text{SnF}_6]^{2-}$, совпадающем с зависимостью, в которой повышается количество прочно связанных кислородсодержащих частиц. Исключение составляют $\text{PbO}_2\text{-Ce}$, поскольку при внедрении окисленной формы ионов Ce^{4+} в кристаллической зоне образуется CeO_2 , что облегчает протекание реакции выделения кислорода, и $\text{PbO}_2\text{-Bi}$, в котором присутствие Bi(III) доменов, не принимающих участие в окислении воды, приводит к ингибированию выделения кислорода.

Скорость окисления п-нитрофенола и п-нитроанилина пропорциональна количеству кислородсодержащих радикалов, образующихся в объеме раствора при окислении воды, что предложено использовать в качестве корреляционного параметра при прогнозировании электрокаталитических свойств материалов на основе диоксида свинца по отношению к реакциям окисления органических соединений.

Ключевые слова: диоксид свинца, метансульфонатный электролит, закономерности электроосаждения, ионные добавки, выделение кислорода, окисление органических соединений.

ABSTRACT

Shmychkova O. B. Lead dioxide electrodes doped by metal compounds in high oxidation state. – Manuscript.

PhD thesis of chemical sciences on speciality 02.00.05 – electrochemistry. – Ukrainian State University of Chemical Technology, Dniepropetrovsk, 2014.

Electrodeposition regularities of lead dioxide electrodes doped with metal compounds in high oxidation states have been established in the thesis. The correlation between kinetic parameters of initial stages of crystallization and the phase composition of coatings, as well as the chemical composition and the electrocatalytic activity towards oxygen transfer reactions has been revealed.

Regularities of electrodeposition of lead dioxide in the presence of ionic additives in the electrolyte, such as Bi^{3+} , Ce^{3+} , Sn^{4+} , $[\text{NiF}_6]^{2-}$, $[\text{SnF}_6]^{2-}$, have been studied. Factors influencing the content of the resulting oxide have been identified. The influence of the electrolyte nature and deposition conditions on the physico-chemical properties of the materials based on lead dioxide, in particular the texture, the phase composition, the crystallographic orientation, the content of structural water and the nature of oxygen-containing particles adsorbed on the surface has been established. The electrocatalytic reactivity of materials involved toward to processes with participation of oxygen-containing radicals, in particular the oxygen evolution reaction and the oxidation of organic compounds, has been evaluated.

Electrocatalytic processes proceeding at high anodic potentials with oxygen-containing particles participation were the object of investigation.

Comprehensive data about the influence of ionic metal additives in high oxidation states on the kinetics of lead dioxide formation from methanesulfonate electrolytes were received for the first time. According to experimental data discussed in present work, one can conclude that the presence of additives in the deposition electrolyte influences on kinetics of lead dioxide electrodeposition without process mechanism changing. In this way, at low anodic polarizations, second electron transfer stage is rate determining, whereas at high anodic polarizations such stage is the diffusion transport of lead ions to the electrode surface. It has been showed that ionic dopants inhibit the limiting stage due to their adsorption at the electrode surface. When dopants are present in the solution the rate constant of Pb(II)

electrooxidation in methanesulfonate electrolytes (14.9×10^{-4} m/s) decreases in the next line $[\text{NiF}_6]^{2-} > [\text{SnF}_6]^{2-} > \text{Sn}^{4+} > \text{Ce}^{3+} > \text{Bi}^{3+}$ (8.6×10^{-4} m/s).

Full-scale data about the influence of the electrolyte composition and deposition conditions on the phase composition of materials based on lead dioxide have been presented. It is shown that coatings obtained from methanesulfonate bath are almost entirely composed of α -phase. It was found that in the presence of additives in deposition electrolytes the gradual transition from α - to β -phase in the coating. It was proposed to use an amount of electricity that is coming on the formation of two dimensional nuclei as the correlation parameter to predict the phase composition of obtained lead dioxide deposits.

It has been shown that the ionic additives affect the degree of hydroxylation of lead dioxide surface layer and the bond strength of the oxygen-containing particles. The highest surface hydration was observed for oxides doped with Bi^{3+} and Sn^{4+} , and minimal – to lead dioxide doped with tin fluoride and Ce^{3+} ions. Observed effects are due to introduction of ionic additives both at cation vacancies places and in the crystal lattice, as well as replacement of a part of oxygen-containing particles for fluoride ions.

It has been determined, that at low anodic polarizations the oxygen evolution overpotential grows in the line $\text{PbO}_2\text{-}[\text{NiF}_6]^{2-} < \text{PbO}_2\text{-}\text{Sn}^{4+} < \text{PbO}_2 < \text{PbO}_2\text{-}[\text{SnF}_6]^{2-}$, that is the same with dependence of increasing of strongly bonded oxygen-containing particles. Exceptions are $\text{PbO}_2\text{-Ce}$, due to the introduction of the oxidized form of Ce^{4+} ions in the crystalline zone and formation of CeO_2 , that facilitates the oxygen evolution reaction, and $\text{PbO}_2\text{-Bi}$, in which the presence of Bi(III) domains that are not involved in the water oxidation, leads to inhibition of oxygen evolution.

It has been shown that the oxidation rate of p-nitrophenol and p-nitroaniline is proportional to the amount of oxygen-containing radicals produced during the water oxidation, which is proposed to use as a correlation parameter for predicting of electrocatalytic properties of materials based on lead dioxide in respect to the oxidation of organic compounds.

The compositions of methanesulfonate electrolytes and regimes of electrolysis for synthesis of electrocatalysts based on lead dioxide doped with cerium, bismuth, tin, nickel and tin fluoride complexes with a given content, physico-chemical and electrochemical properties have been designed.

Electrocatalysts based on PbO_2 , doped with Bi^{3+} ions may be recommended as anodes for the electrochemical conversion of p-nitrophenol and p-nitroaniline, and other toxic organic substances.

Keywords: lead dioxide, methanesulfonate electrolyte, electrodeposition regularities, ionic additives, oxygen evolution, oxidation of organic compounds.