

На правах рукописи

Кладити Софья Юрьевна

**ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ОКСИДНЫХ
МАТЕРИАЛОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ
СОЕДИНЕНИЯМИ МОЛИБДЕНА(VI) И ИХ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА**

Специальность 05.17.03 – Технология электрохимических процессов
и защита от коррозии

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент,
Кузнецов Виталий Владимирович
профессор кафедры общей и неорганической химии Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор,
Парфенюк Владимир Иванович
главный научный сотрудник лаборатории новых материалов на основе макрогетероциклических соединений Института химии растворов имени Г.А. Крестова РАН

доктор химических наук, профессор,
Подобаев Александр Николаевич
профессор кафедры Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии Московского государственного машиностроительного университета

Ведущая организация: Ивановский государственный химико-технологический университет (г. Иваново)

Защита состоится «18» июня 2015 г. в 12.00 в конференц-зале (ауд.443) на заседании диссертационного совета Д 212.204.06 в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева по адресу: 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «___» мая 2015 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.06



Новиков В.Г.

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы

Одной из актуальных задач современной электрохимии является создание новых электродных материалов, обладающих ценными функциональными свойствами. Для ее решения необходимо иметь четкие представления о взаимосвязи между химическим и фазовым составом поверхностных слоев электрода и кинетикой реакций, протекающих на нем. Для развития таких представлений существенное влияние имеет детальное изучение адсорбционных явлений на поверхности электрода.

В современных электрохимических технологиях большое внимание уделяется разработке анодных материалов, состоящих из оксидов различных элементов. Электропроводные оксиды металлов (α - и β - PbO_2 , γ - MnO_2 , Fe_3O_4 и др.) могут быть использованы для изготовления инертных (малоизнашиваемых) анодов. Следует отметить, что в ряде случаев поверхность оксидного материала обладает каталитическими свойствами по отношению к протекающим на ней реакциям. Существенное ускорение реакции электрохимического выделения кислорода позволит снизить напряжение на электрохимической ячейке при электролизе, что, безусловно, представляет интерес для практики. Кроме того, некоторые оксидные материалы обладают селективностью в отношении протекающих на них реакций, что позволяет подавить протекание нежелательных процессов при электролизе (например, анодного выделения хлора).

Анодная электрокристаллизация широко используется для получения различных модификаций оксидов марганца(IV), свинца(IV), таллия(II,III). Однако материалы, полученные электролизом, часто не соответствуют предъявляемым к ним требованиям по устойчивости и селективности. Это заставляет искать новые подходы к способам модификации оксидных материалов, используемых в прикладной электрохимии.

В работах японских исследователей оксиды марганца, модифицированные соединениями молибдена, были использованы в качестве анодов при электролизе хлоридсодержащих сред. При этом было практически полностью подавлено выделение хлора. Авторы этих работ предлагали использование $\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2+x}$ -анодов в процессе электролиза морской воды. Однако следует отметить, что область

применения таких электродных материалов не ограничивается лишь этим. Например, получающиеся при электролизе хлоридсодержащих сред растворы, не содержащие хлора и его оксидов и обладающие мягким окисляющим действием, могут быть использованы в медицине. Однако, полученные в работах японских исследователей анодные материалы не лишены недостатков. Их область применения ограничивается лишь щелочными растворами ($\text{pH} > 8.0$), а при попытке снижения pH происходит быстрая деградация материала электрода, что делает невозможным их практическое использование без применения сложных технологических схем.

Необходимо отметить, что природа селективности $\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2+x}$ -анодов в отношении реакции выделения кислорода в хлоридсодержащих средах практически не изучена, что побуждает к проведению новых исследовательских работ в этом направлении. Кроме того, в настоящее время отсутствуют сведения о том, возможна ли модификация соединениями молибдена других оксидов, получаемых электролизом, и как она влияет на функциональные свойства получаемых при этом материалов. Установление этих закономерностей и являлось целью данной работы. Кроме того, существенное внимание было уделено вопросам устойчивости материала анода в процессе длительного электролиза.

Цель работы

Разработка процессов электрохимического осаждения оксидов марганца(IV), свинца(IV) и таллия(II,III), модифицированных соединениями молибдена(VI). Установление структуры и свойств полученных электродных материалов. Определение селективности и устойчивости разработанных материалов на основе оксидов марганца и молибдена в растворах, содержащих Cl^- -ионы при различных pH .

Задачи исследования

1. Установить, какое влияние на процесс электрокристаллизации оксидов p -элементов в высших степенях окисления оказывают соединения Mo(VI) . Определить, как изменяются электрохимические свойства $\beta\text{-PbO}_2$ при модифицировании его соединениями молибдена.

2. Изучить кинетику анодных процессов на $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -электродах в сульфатных, хлоридных и смешанных сульфатно-хлоридных растворах в широком интервале рН (3,0 – 8,0). Установить возможность применения данных анодных материалов для селективного выделения кислорода в хлоридсодержащих средах при рН (3.0 – 8.0).

3. Определить причины деградации $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодов в небуферируемых хлоридсодержащих растворах, а так же разработать подходы к повышению устойчивости электродных материалов на основе оксидов марганца и молибдена.

Научная новизна

1. Установлено, что соединения Мо(VI) оказывают влияние на процесс электрокристаллизации оксидов *p*-элементов в высших степенях окисления (на примере оксидов таллия и свинца). Модифицирование β - PbO_2 соединениями молибдена приводит к существенному увеличению истинной площади поверхности оксида и изменению его электрохимических свойств.

2. Систематически изучена кинетика анодных процессов на $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодах в сульфатных, хлоридных и смешанных сульфатно-хлоридных растворах в широком интервале рН. Показано, что данный анодный материал проявляет селективность в отношении реакции выделения O_2 в области рН (3,0 – 8,0).

3. Установлено, что неустойчивость $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодов при электролизе небуферируемых растворов, содержащих хлорид-ионы, связана со взаимодействием хлорид-ионов с соединениями марганца в их поверхностном слое электрода. Показано, что введение буферирующих добавок в раствор позволяет существенно увеличить стойкость анодного материала при электролизе хлоридсодержащих сред.

Практическая значимость

1. Показано, что модифицирование β - PbO_2 соединениями молибдена (VI) приводит к существенному уменьшению потенциала анода при протекании реакции выделения кислорода, что приводит к снижению напряжения на электрохимической ячейке, а также к предотвращению анодного выделения озона.

2. Установлено, что при электролизе сульфат- и хлоридсодержащих растворов с использованием $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодов образуются анолиты, не содержащие хлора и его оксидов, которые могут быть использованы в медицине как мягкие окислители.

3. Существенно расширен по сравнению с литературными данными интервал pH, в котором $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -аноды могут быть использованы для электролиза хлоридсодержащих растворов. Подобраны такие буферные системы, в которых не происходит деградация оксидного материала.

На защиту выносятся.

1. Способы модификации оксидов свинца и таллия соединениями молибдена и влияние такой модификации на электрохимические свойства материалов.

2. Результаты исследования кинетики анодных процессов на $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодах при электролизе в сульфатных, хлоридных и смешанных сульфатно-хлоридных растворах в интервале pH 3,0 – 8,0.

3. Результаты исследования изменений, происходящих в поверхностном слое $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -электродов при использовании их в качестве анодов. Причины деградации $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодов в небуферированных хлоридсодержащих средах и способы повышения их устойчивости.

Личный вклад соискателя.

Автором диссертации изучено влияние соединений Mo (VI) на процесс электрокристаллизации оксидов таллия и свинца, электрохимические свойства оксидов свинца и марганца, модифицированных соединениями Mo(VI), анодные процессы на $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодах в сульфатных, хлоридных и смешанных сульфатно-хлоридных растворах, повышение устойчивости марганцево-молибденовых анодов путем введения буферирующих добавок. Кроме того, автор лично подготавливал образцы для физических и физико-химических методов исследования и интерпретировал полученные результаты.

Публикации:

По материалам диссертации опубликовано 5 печатных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых журналах из перечня ВАК (две в российских журналах, одна – в международном)

Структура и объем работы:

Диссертационная работа изложена на 121 странице и состоит из введения, обзора литературы, методической части, обсуждения экспериментальных данных, выводов и списка литературы. Результаты экспериментов и их обсуждения приведены в двух главах, следующих за методической частью работы: Материал иллюстрирован 36 рисунками и двумя таблицами. Список литературы включает 157 работ.

Содержание работы:

Во **Введении** освещается актуальность проблемы, обосновывается выбор объектов исследования, формулируется цель работы.

В главе 1 (**«Обзор литературы»**) обсуждаются кинетика и механизмы реакций анодного выделения хлора и кислорода на различных электродах, особенности процессов электрокристаллизации оксидов марганца, свинца и таллия, строение межфазной границы оксид – раствор электролита, проблемы селективности анодных материалов.

В главе 2 (**«Методическая часть»**) описаны экспериментальные установки и реактивы, методики получения смешанных оксидных материалов, методики исследования поверхностных свойств оксидов, методики поляризационных измерений на оксидных электродах, физические и физико-химические методы, использованные в работе.

В главе 3 (**«Электроосаждение высших оксидов некоторых *p*-элементов (Pb и Tl), модифицированных соединениями молибдена»**) описаны особенности процессов электрокристаллизации *p*-элементов (на примере свинца и таллия) в присутствии соединений Mo(VI), проведено охарактеризовывание полученных материалов, изучена кинетика некоторых анодных реакций на них. Для электроосаждения оксидов таллия были использованы щелочные растворы,

исследованные ранее в работах Г.А. Цирлиной и О.А. Петрия, в которые дополнительно вводили соединения Mo(VI). Электрокристаллизация оксидов таллия удобная модельная реакция, поскольку в области потенциалов осаждения данных оксидов не происходит выделение кислорода. Протекающие через анод токи вызваны процессами анодной кристаллизации оксидов таллия.

Установлено, что в целом кинетика электрокристаллизации оксидов таллия сохраняется. На вольтамперных кривых можно выделить две области: электрокристаллизация двумерных смешанных оксидов (Tl(I) и Tl(III)) и трехмерных оксидов таллия Tl_2O_3 . Исследование влияния соединений Mo(VI) на процесс электрокристаллизации оксидов таллия было проведено в области потенциалов осаждения двумерного и трехмерного осадков. Обнаружено, что соединения Mo(VI) оказывают влияние на электрокристаллизацию оксидов таллия в области потенциалов осаждения трехмерных осадков Tl_2O_3 . Введение соединений Mo(VI) в раствор приводит к подавлению характерного максимума на потенциостатических транзIENTах (I, t -зависимостях) (рис. 1б). По-видимому, большее влияние соединений Mo(VI) на электрокристаллизацию трехмерных осадков Tl по сравнению с двумерными осадками связано с их более развитой удельной поверхностью. Это приводит к увеличению адсорбции Mo(VI) на оксидах таллия.

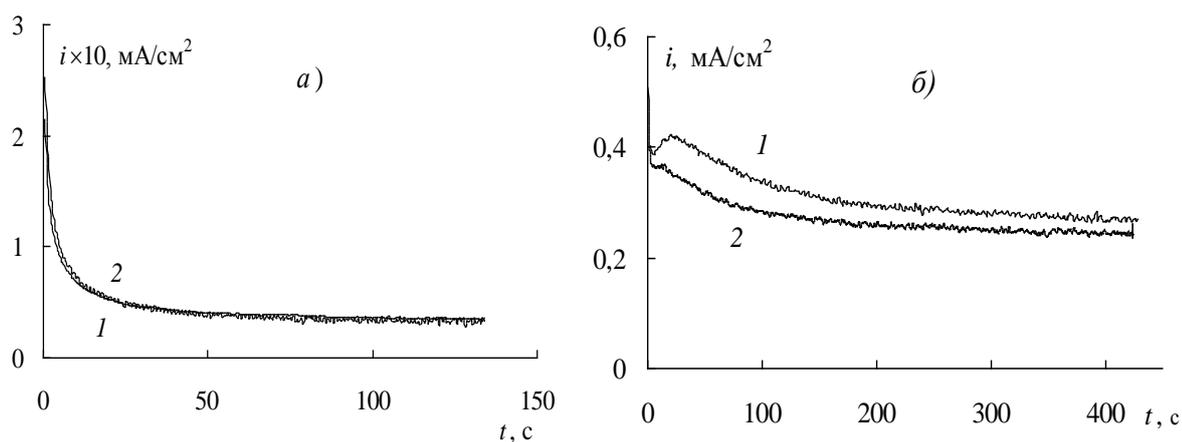


Рис. 1 I - t -зависимости при постоянном значении потенциала электрода (потенциостатические транзIENTы тока) электрокристаллизации оксидов таллия. Зависимости получены в растворах, не содержащих (1) и содержащих (2) соединения Mo(VI) на Pt. Поляризация электрода (мВ): (а) – 50 (осаждение двумерного осадки), (б) – 200 (осаждение трехмерного осадка).

На основании вольтамперных кривых, полученных в воспроизводимых гидродинамических условиях с использованием вращающегося дискового электрода, был рассчитан коэффициент диффузии Тl-содержащих частиц. Расчет был проведен по величине $i_{пр}$ в области потенциалов диффузионного контроля. Коэффициент диффузии оказался равным $1.5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, что близко к литературным данным для Tl^+ -ионов. Это подтверждает отсутствие образования в растворе ионных ассоциатов или иных разнометалльных форм, из которых происходило бы осаждение оксидов. Следовательно, единственным механизмом, приводящим к включению соединений Mo(VI) в состав оксидных материалов, следует признать их адсорбцию на поверхности растущего оксида.

Содержание Mo(VI) в составе оксидов таллия, получающихся на аноде небольшое, всего 0,5%. Возможно, что это объясняется тем, что в щелочных растворах поверхность оксидов таллия заряжена отрицательно, и ионы MoO_4^{2-} также несущие отрицательный заряд, слабо адсорбируются на ней.

После установления принципиальной возможности включения соединений молибдена в состав оксидных композиций на основе непереходных элементов при их анодной кристаллизации, были проведены эксперименты по электроосаждению оксидов свинца. Оксидные материалы получали из кислых растворов электролитов. Содержание молибдена как элемента в полученных анодной кристаллизацией материалах составило 1–2 ат.%. Однако, даже такие незначительные количества молибдена приводили к существенному изменению морфологии оксидов свинца, полученных электролизом, по сравнению с немодифицированным PbO_2 (рис. 2).

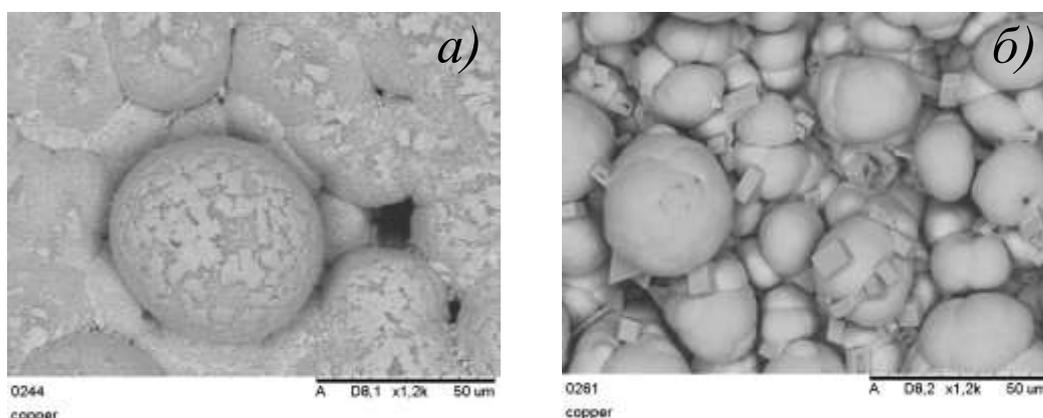


Рис.2 Морфология осадков оксида свинца(IV), полученных электролизом: (а) – в растворе, не содержавшем соединений Mo(VI), (б) – в растворе, содержавшем соединения Mo(VI).

В полученных осадках наблюдалось появление кристаллов призматической формы. Кроме того, можно отметить, что размер частиц оксида свинца становится меньше, что должно приводить к возрастанию удельной поверхности осадка. Согласно результатам, полученным методом БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера) по низкотемпературной адсорбции азота, видно, что удельная поверхность допированного оксида свинца в ~ 27 раз больше по сравнению с осадками, полученными из растворов, не содержащих соединений Mo(VI).

Исследования, проведенные методом рентгенофазового анализа, показали уменьшение области когерентного рассеивания (ОКР) для β -PbO₂, допированного Mo(VI). Это является косвенным подтверждением того факта, что в присутствии соединений Mo(VI) происходит уменьшение частиц β -PbO₂.

Введение соединений молибдена в состав оксидных композиций на основе β -PbO₂ существенно изменяло электрохимические свойства электродов, изготовленных на их основе. Даже небольшие включения соединений молибдена в состав материала электрода приводят к значительному снижению перенапряжения выделения кислорода. Кроме того, на материалах, допированных соединениями Mo(VI), не достигаются потенциалы выделения озона. Снижение перенапряжения выделения кислорода связано как с увеличением удельной поверхности электрода, так и с электрокаталитическим явлением.

Обобщая результаты, полученные в главе 3, можно утверждать, что соединения Mo(VI) могут включаться в состав анодных осадков оксидов *p*-элементов (Pb, Tl), однако количество оксидов молибдена в синтезированных материалах относительно невелико. Введение соединений Mo(VI) в раствор существенно влияет на процесс электрокристаллизации, а, следовательно, на морфологию и удельную поверхность оксидных материалов, получаемых электролизом.

Значительное увеличение удельной поверхности приводит к снижению перенапряжения выделения кислорода на диоксидсвинцовых анодах, допированных молибденом, по сравнению с PbO₂-анодами. Возможно, это вызвано тем, что плотности тока в расчете на истинную площадь для $x\text{PbO}_2 \cdot y\text{MoO}_3$ -электродов ниже. Однако расчет показывает, что только увеличения удельной поверхности электрода недостаточно для столь сильного уменьшения перенапряжения выделения кислорода.

По-видимому, можно утверждать, что соединения молибдена, в небольших количествах присутствующие на поверхности электрода, катализируют реакцию выделения кислорода.

Для того чтобы получить материалы с бóльшим количеством оксидов молибдена, надо изменить механизм их включения в оксидные материалы при анодной электрокристаллизации. Для *d*-элементов в растворе возможно образование различных гетерополисоединений, включающих атомы Мо. Возможно, что разряд таких частиц приведет к существенно более высокому содержанию молибдена в анодном осадке. Такие системы стали объектом исследования в главе 4.

В главе 4 (**«Получение и характеристики смешанных оксидов марганца и молибдена»**) методом электроосаждения были получены $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -аноды. Методика, приведенная в работах Izumiya K., Fujimura K., Hashimoto K. и др. была усовершенствована: осаждение активного слоя электродов было проведено в несколько этапов при повышающейся плотности тока. Полученные осадки были подробно охарактеризованы физическими методами (РФА, РФЭС, ПЭМ, сканирующей электронной микроскопии), что позволило существенно дополнить результаты, полученные японскими исследователями.

Осадки смешанных оксидов марганца и молибдена содержали 15-20 ат% молибдена, что намного больше по сравнению с оксидами свинца и таллия. Исследования, проведенные методом рентгенофазового анализа показали, что введение Мо в состав осадков приводит к их аморфизации. Рефлексы γ - и ε - MnO_2 расплываются, в то время как рефлексов, отвечающих каким-либо новым фазам (например, смешанным оксидам марганца и молибдена) не появляется.

Рентгеноаморфность смешанных оксидов марганца и молибдена может быть вызвана малым размером области когерентного рассеивания (ОКР). Данные электронной микроскопии подтверждают весьма малый размер частиц в осадке (рис.3)

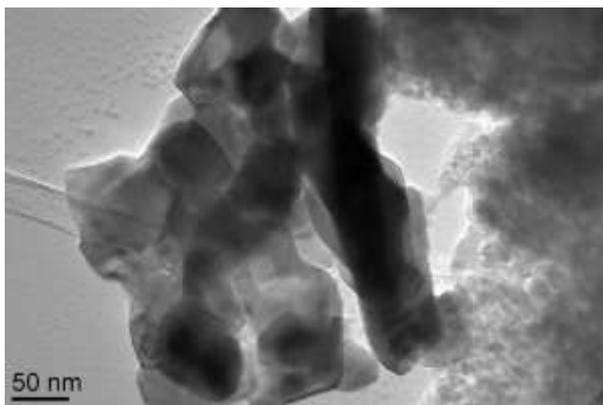


Рис.3 Изображение частиц смешанных оксидов марганца и молибдена, полученные методом ПЭМ.

На приведенной фотографии видно, что осадок смешанных оксидов марганца и молибдена состоит из весьма мелких частиц (размером в несколько нанометров), слипшихся друг с другом в агломераты. Весьма малый размер частиц, с другой стороны, приводит к большой удельной поверхности материала. Исследования, проведенные методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота, показали, что истинная поверхность $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодов в 2,3 раза больше по сравнению с MnO_2 -анодами, полученными в тех же условиях из растворов, содержащих все компоненты, кроме молибдата натрия. Для $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодов $S_{уд}$ достигает 270,5 м²/г.

Увеличение удельной поверхности электродных материалов будет приводить к уменьшению плотности тока в расчете на истинную поверхность электрода. Уменьшение $i_{ист}$ приведет к перераспределению выходов по току реакции выделения хлора и кислорода в сторону увеличения $V_t(O_2)$. Однако, по-видимому, это не единственный фактор, приводящий к селективности работы такого материала.

Следует отметить, что область pH в работах Izumiya K., Fujimura K., Hashimoto K. и др. ограничена лишь щелочными растворами (pH>8,0). Было бы интересно проследить особенности их электрохимического поведения в значительно более широком интервале pH. С этой целью были проведены вольтамперометрические исследования в сульфатно-хлоридных растворах при различных кислотностях. При приготовлении растворов сульфат натрия замещали на хлорид натрия таким образом, чтобы ионная сила сохранялась постоянной. В раствор были введены буферные добавки, чтобы предотвратить сильное подкисление прианодного слоя, происходящее при выделении кислорода. Тем не менее, некоторое подкисление прианодной области

все-таки может иметь место, однако оно не столь сильное, как в небуферированных растворах.

При $\text{pH} \geq 6,0$ введение Cl^- -ионов в состав раствора не изменяет положение анодных поляризационных кривых. Выделения хлора не происходит, суммарные поляризационные кривые отвечают процессу выделения кислорода (рис 4а).

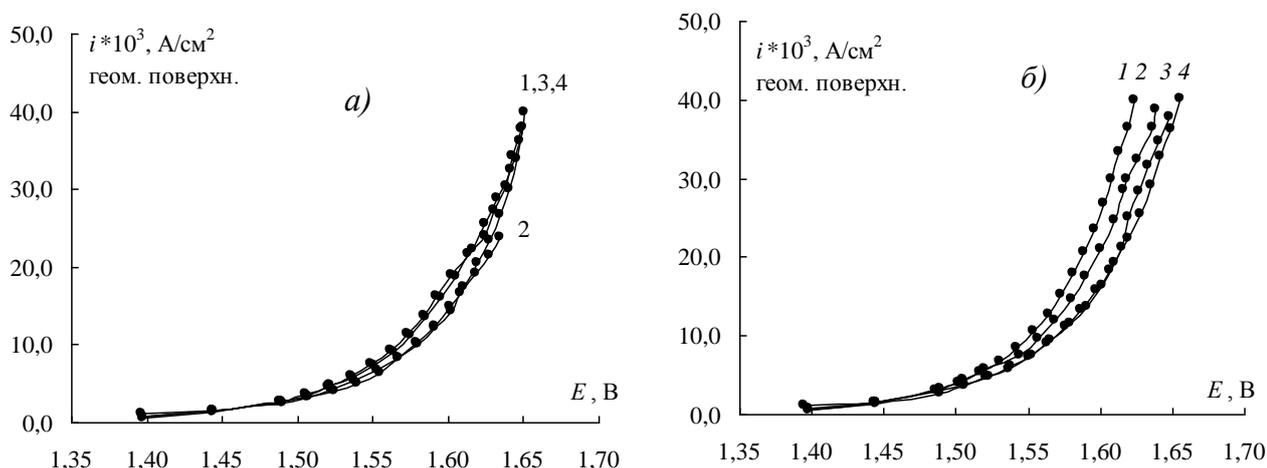


Рис. 4 Поляризационные кривые в буферном растворе при: $\text{pH} 3,0$. – (а), $\text{pH} 7,0$. (б). Концентрация хлорида натрия: 1 – 0 М, 2 – 0,05 М, 3 – 0,1 М, 4 – 0,5 М.

Отсутствие какого-либо влияния хлорид-ионов на поляризационные кривые выделения O_2 свидетельствует о том, что при этой кислотности он не адсорбируется на поверхности электрода, а, следовательно, и не разряжается.

При $\text{pH} < 6,0$ выделения хлора также не происходит, однако наблюдается выраженное влияние Cl^- -ионов на ход анодных поляризационных кривых (рис 4б). При введении Cl^- -ионов в раствор поляризационные кривые смещаются в сторону, более положительных потенциалов, процесс выделения кислорода затрудняется. В первом приближении это может быть объяснено следующим образом. Известно, что выделение кислорода происходит на активных центрах поверхности электрода. Адсорбция Cl^- -ионов, сопровождающаяся их частичной дегидратацией, приводит к блокировке части активных центров, что приводит к затруднению выделения кислорода. Однако $\text{Cl}^-_{\text{адс}}$ -ионы не разряжаются, поскольку выделения газообразного хлора не происходит. Необходимо отметить, что при $\text{pH} < 3,0$ происходит деградация $\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2+x}$ -анода. Различная адсорбируемость Cl^- -ионов при разных pH , по-видимому, связана с тем, что величина кислотности раствора оказывает сильное

влияние на поверхностный заряд электрода. Согласно литературным данным (Г.А. Кокарев, В.А. Колесников, О.А. Петрий и др.) рН раствора оказывает большее влияние на потенциал поверхности оксидного электрода, чем величина электродного потенциала. В щелочных растворах поверхность оксида заряжается отрицательно, и адсорбция анионов затруднена. В кислых растворах положительный заряд способствует адсорбции хлорид-ионов. В связи с этим важно, что рН ниже которого наблюдается влияние хлорид-ионов на ход поляризационных кривых, близок к изоэлектрической точке оксидного материала ($\sim 5,1$), определенной методом потенциометрического титрования суспензии оксида. Конечно, даже в буферных растворах может происходить некоторое подкисление прианодного слоя, поэтому такое совпадение следует считать лишь как первое приближение к рассматриваемой проблеме.

Отсутствие образования хлора (оксидов хлора) в процессе электролиза позволяет осуществить попытку электросинтеза растворов, насыщенных кислородом, в присутствии Cl^- -ионов. Такие исследования были сделаны. Электролиз проводили в ячейке с разделенными при помощи керамической диафрагмы пространствами при $i=0.1 \text{ А/см}^2$ в течении 1 минуты ($V_{\text{анолита}}=20\text{мл}$)

За время электролиза рН анолита уменьшился до $\sim 2,8$, однако визуальных признаков деградации анода не наблюдалось. Насыщение синтезированных растворов кислородом контролировали путем снятия катодных поляризационных кривых восстановления кислорода на Pt/C-электродах. По результатам измерения была рассчитана концентрация растворенного O_2 , которая составила $\sim 50\%$ от максимальной при данной температуре. Важно, что введение Cl^- -ионов в состав раствора, подвергаемого электролизу, не влияло на свойства получаемых растворов. Новых волн, соответствующих процессам восстановления хлора (оксидов хлора) обнаружено не было. Кинетика восстановления кислорода практически не изменилась (рис.5)

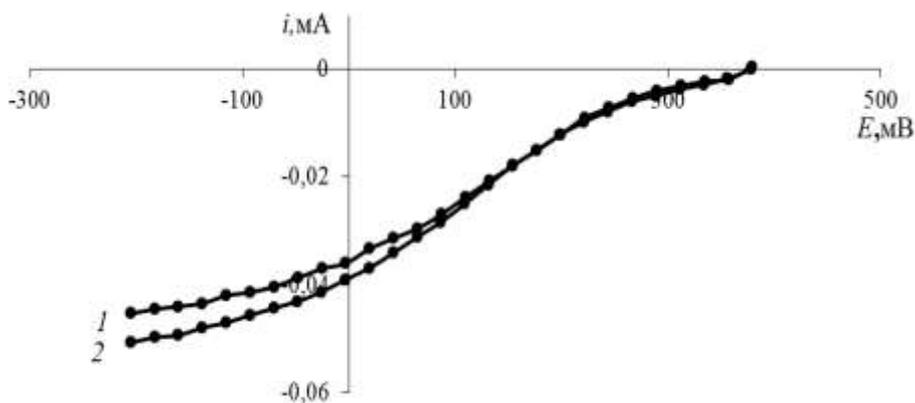


Рис. 5 Поляризационные кривые восстановления кислорода в растворах Na_2SO_4 (кривая 1) и NaCl (кривая 2), полученные с использованием $\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2+x}$ -анодов. Концентрация NaCl (моль/л): 1 – 0, 2 – 0,01. Зависимости получены на вращающемся дисковом Pt/C-электроде. Скорость вращения 1200 об/мин.

Однако более длительный электролиз с использованием $\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2+x}$ -анодов не представлялся возможным: происходило сильное подкисление анолита и разрушение активного слоя электродов. Деградация анодов была отмечена и в небуферируемых растворах, содержащих Cl^- -ионы, в ячейке без разделения катодного и анодного пространств. Спустя ~ 10 минут после начала электролиза в растворе появлялась бурая взвесь, это сопровождалось разрушением материала анода. По этой причине было очень важно понять причину деградации $\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2+x}$ -анодов при длительном электролизе хлоридсодержащих растворов, чтобы разработать способы предотвращения этого негативного явления.

Было отмечено, что при длительном электролизе растворов, содержащих сульфат натрия и не содержащих хлоридов, деградация электродного материала не происходит. На рис.6 сопоставлены изменения, происходящие в поверхностном слое анодов, в процессе их длительной работы. Исследования были проведены методом РФЭС. Видно, что для анода, проработанного в растворе хлорида натрия, наблюдается существенное количество хлора (в форме Cl^-) в поверхностных слоях электрода (рис. 6б). Для электрода, использовавшегося в растворе сульфата натрия, такого не происходит (рис. 6а): содержание серы в поверхностных слоях электрода минимально.

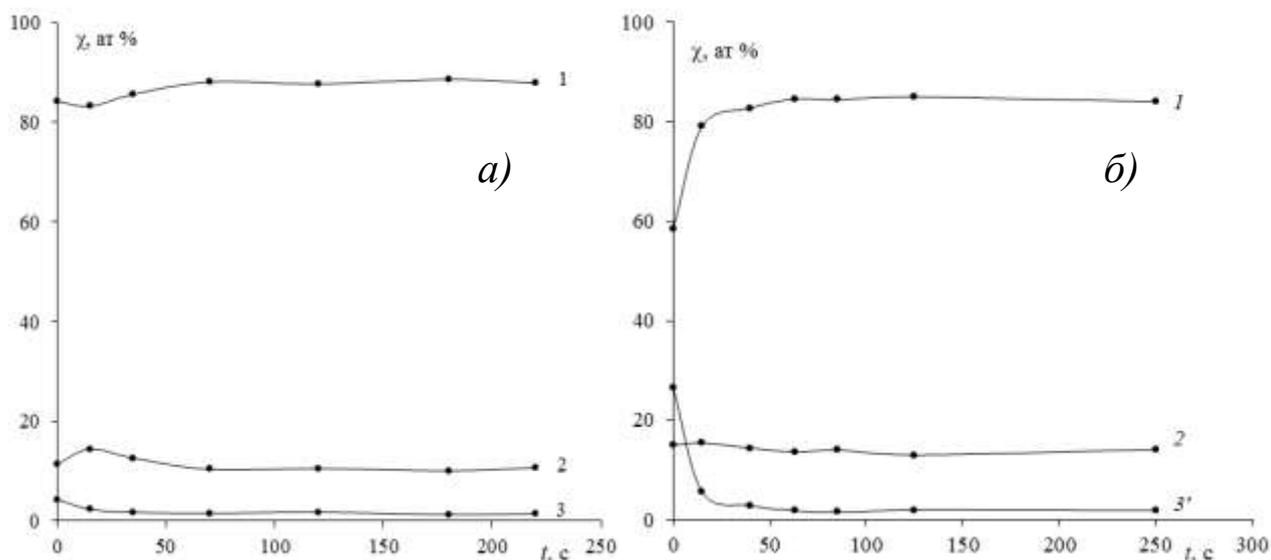


Рис. 6 Концентрация элементов в поверхностных слоях $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ анода после его проработки в 0.5 М растворе сульфата натрия и хлорида натрия (0.1 А/см^2 , 10 часов): кривая 1 – концентрация марганца, кривая 2 – концентрация молибдена, кривая 3 – концентрация серы, 3' – концентрация хлора.

Это подтверждает ранее сделанный вывод об адсорбируемости Cl^- -ионов на $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодах. Это предположение выглядит достаточно обоснованным. При электролизе в небуферируемых растворах происходит существенное закисление прианодного слоя. В этих условиях, как было показано ранее, становится возможным адсорбция Cl^- -ионов на положительно заряженной поверхности смешанных оксидов. Взаимодействие Cl^- -ионов с атомами марганца, находящимися на поверхности электрода, приводит к образованию растворимых комплексов приблизительного состава $[Mn(H_2O)_6-xCl_x]^{(4-x)+}$, которые переходят вглубь раствора, где они подвергаются гидролизу с образованием взвеси MnO_2 . В растворах, содержащих сульфат-ионы и не содержащих хлориды, такого явления не происходит.

Чтобы предотвратить разрушение материала электрода, надо снизить адсорбцию Cl^- -ионов на поверхности анода, что можно достигнуть, применяя буферные системы, которые препятствуют резкому понижению pH прианодной области. Действительно, при введении в раствор 0,5М хлорида натрия буферной системы $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ (pH 8,0) деградация анодного материала не происходит в течение, по крайней мере 5 часов электролиза. Исследования, проведенные методом РФЭС, показали, что накопления Cl^- -ионов в приповерхностном слое электрода не происходит. Не было обнаружено и уменьшения содержания ионов марганца у

поверхности электрода. Следовательно, нежелательные процессы, приводящие к разрушению материала электрода, удалось предотвратить. Природа буферной системы, вводимой в хлоридсодержащие растворы, тоже, по-видимому, влияет на устойчивость материала электрода. При попытке применения буфера на основе тетрабората натрия происходило разрушение материала электрода. Возможно, это было вызвано образованием комплексов между $[B(OH)_4]^-$ ионами и соединениями металлов, входящих в состав электрода. Такие процессы, в принципе, описаны в литературе. Корректный выбор буферной системы требует проведения дальнейших экспериментальных исследований.

Морская вода, помимо Cl^- - ионов, содержит также Br^- и I^- - ионы. При проведении электролиза на аноде, кроме хлора, могут выделяться бром и йод. Это необходимо учитывать при оценке возможности использования $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодов. По этой причине были проведены исследования по определению селективности работы $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодов в растворах, содержащих бромид- и йодид-ионы.

На основании проведенных экспериментов можно сделать вывод о том, что окисление бромид- и йодид-ионов происходит как в кислых, так и в щелочных растворах (в зависимости от pH). Свободные галогены, накапливающиеся при электролизе морской воды, могут создавать серьезные экологические проблемы. В таком случае необходимо предварительно удалять Br^- и I^- -ионы из растворов, подвергаемых электродиализу. С другой стороны, разработанные электроды могут быть использованы для селективного извлечения Br_2 и I_2 из морской воды, что может быть востребовано на практике. В этом случае после электролиза и последующего установления необходимого pH следует провести перегонку с водяным паром, позволяющую выделять бром и йод, как это делается в существующих технологиях получения этих элементов.

Выводы

1. Соединения Mo(VI), присутствующие в растворе оказывают влияние на электрокристаллизацию оксидов марганца, свинца, таллия. Содержание молибдена как элемента, в осадках $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ существенно выше, по сравнению с оксидами свинца и таллия, модифицированных Mo(VI). Возможно, что это связано с образованием в растворе гетерополисоединений марганца и молибдена, разряд которых и приводит к включению молибдена в состав материала, образующегося на аноде.
2. Модифицированный соединениями Mo(VI) оксид свинца (IV) характеризуется существенно меньшим по сравнению с немодифицированным перенапряжением выделения кислорода. Образование озона на таком материале полностью подавлено.
3. В хлоридсодержащих растворах, при использовании $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодов не происходит выделение хлора при pH больше 3,0 и концентрации Cl^- -ионов до 0,5 моль/л. Влияние хлорид-ионов на ход вольтамперных зависимостей в кислых и щелочных растворах различно, однако селективность материала анода сохраняется в обоих случаях. В небуферированных растворах при длительном электролизе происходит разрушение материала анода.
4. Установлено, что деградация анодного материала в небуферированных хлоридсодержащих растворах сопровождается удалением марганца с поверхности электрода. Показано, что это вызвано взаимодействием хлорид-ионов, адсорбированных на аноде, с соединениями Mn(IV). Установлено, что в буферизуемых системах устойчивость анодов в присутствии хлорид-ионов повышается.
5. Установлено, что в присутствии Br^- и Cl^- -ионов селективность анодного по материалу по отношению к реакции выделения кислорода теряется: происходит выделение Br_2 и I_2 (или BrO_3^- и IO_3^- -ионов).

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

Статьи в журналах перечня ВАК:

1. Кузнецов В.В., Кладити С.Ю. Особенности электрохимического поведения диоксидомарганцевых анодов, модифицированных оксидами молибдена.// Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2012. Т.55. №2. С.55–58.
2. Кузнецов В.В., Кладити С.Ю., Колесников А.В., Гайдукова А.М. Особенности реакции выделения кислорода на $MnMoO_x$ -анодах и характеристика растворов, полученных с их использованием.// Химическая промышленность сегодня. 2014. №5. С.26–31.
3. Kuznetsov V.V., Kladiti S.Yu., Filatova E.A., Kolesnikov A.V. Electrochemical behaviour of manganese and molybdenum mixed-oxide anodes in chloride- and sulfate-containing solution.// Mendeleev Commun. 2014. V.24. P.365–367.

Тезисы докладов на международных конференциях:

1. Кузнецов В.В., Кладити С.Ю. Особенности электрохимического поведения $MnMoO_x$ -анодов в хлоридсодержащих растворах при различных рН.// Международная объединенная конференция III конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». 3-7 октября 2011 г. Плес Ивановская обл. Россия. Тез. докл. С.102
2. Кузнецов В.В., Кладити С.Ю., Ляшенко С.Е. Применение $(Mn_{1-x}Mo_x)O_{2+x}$ -анодов для электросинтеза растворов, насыщенных кислородом.// Международная объединенная конференция V конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» и IV конференция «Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей». 16–20 сентября 2013 г., г. Плес Ивановская обл. Тез. докл. С.120