

На правах рукописи

Кузнецов Виталий Владимирович

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ
МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ И
ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА**

05.17.03 – технология электрохимических процессов и защита от коррозии

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Научный консультант

д.х.н., проф. Кудрявцев В.Н.

Москва – 2012

Работа выполнена на кафедре технологии электрохимических процессов
Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
Кудрявцев Владимир Николаевич

Официальные оппоненты: **Реформатская Ирина Игоревна**, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник НИФХИ имени Л.Я. Карпова /заведующая лабораторией коррозии и электрохимии металлов
Гамбург Юлий Давидович, доктор химических наук, профессор, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН/ лаборатория строения поверхностных слоев, ведущий научный сотрудник
Мансуров Герман Николаевич, доктор химических наук, профессор, Московский государственный областной университет/ заведующий кафедрой основ экологии

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

Защита диссертации состоится _____ 2013 г. в _____ часов
в ауд. _____ на заседании диссертационного совета
Д 212.204.06 в Российском химико-технологическом университете
им. Д.И. Менделеева по адресу: 125047, г. Москва, Миусская пл., 9.

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

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2012 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета

Новиков В.Т.

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы.

Современная тенденция в создании электродных материалов заключается в создании многокомпонентных систем. С этой точки зрения, неорганические материалы, содержащие молибден и его соединения и обладающие рядом уникальных свойств, являются весьма перспективными, что стимулирует проведение исследовательских работ в этом направлении. Сплавы, содержащие Мо, обладают высокой коррозионной стойкостью в хлоридсодержащих средах и проявляют значительную каталитическую активность в реакции электрохимического выделения водорода. Материалы, содержащие Мо в промежуточных степенях окисления, представляют интерес как эффективные электрокатализаторы ряда практически важных электродных реакций, таких как окисление монооксида углерода, метанола, восстановление кислорода. Введение соединений Мо(VI) в состав электродных материалов позволяет получить аноды с уникальной селективностью в отношении реакции выделения кислорода в хлоридсодержащих средах.

Вместе с тем следует отметить, что электрохимия «тяжелых» d-элементов V–VIII групп периодической системы, таких как Мо, изучена в недостаточной степени. Среди особенностей химического и электрохимического поведения Мо и его соединений можно выделить, по крайней мере, следующие:

1. Наличие большого числа возможных степеней окисления и, соответственно, red-ox-переходов.
2. Способность соединений молибдена к быстрой и обратимой адсорбции на большом количестве адсорбатов.
3. Относительно высокое значение энтальпии связи Мо–О по сравнению с металлами, выделяемыми электролизом водных растворов. С другой стороны, близость значений энтальпии связей Мо–О и Ru–О позволяет надеяться на хорошие каталитические свойства композитных материалов, содержащих молибден (оксиды молибдена) в реакциях электрохимического окисления оксида углерода (II) и метанола, поскольку известны Pt–Ru-электроды для этих процессов.
4. Высокое значение энтальпии связи Мо–Н. В этой связи необходимо отметить, что Мо расположен на «нисходящей» ветви известной «вулканообразной» зависимости плотности тока обмена водородной реакции от $\Delta H_{\text{связи}}^{\circ}$ (Мо–Н). Сплавы молибдена с металлами, расположенными на «восходящей» ветви этой зависимости, могут являться хорошими катализаторами водородной реакции выделения водорода.

Разнообразие областей применения молибденсодержащих материалов в электро-

химии и электрохимической технологии и определяет актуальность диссертационной работы.

Цель работы.

Электрохимическими методами получить широкий круг материалов, содержащих молибден в различных степенях окисления (от 0 до +6), установить закономерности процессов их электрохимического синтеза, определить функциональных свойства полученных осадков.

Достижение поставленной цели потребовало решения следующих задач:

1. Установить принципиальную возможность адсорбции соединений Mo(VI) в анодной области потенциалов на углеродсодержащих материалах, выбранных в качестве модельных систем.
2. Установить закономерности процесса анодного синтеза смешанного оксидного материала $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$, предложенного для селективного выделения кислорода в хлоридсодержащих средах, определить морфологию и структуру получаемого осадка. Установить возможность применения данного анодного материала в широком интервале pH (2.0–8.0) и концентрации хлорид-ионов (до 1.0 моль/л);
3. Получить системы, содержащие платину и оксиды молибдена в промежуточных степенях окисления, изучить их электрохимические свойства и определить каталитическую активность в реакции электроокисления метанола;
4. Методом гальванического вытеснения (контактного обмена) получить Pt(Mo)- и Pd(Mo)-электроды, определить их каталитическую активность в реакциях окисления CO, CH₃OH, HCOOH;
5. Установить закономерности электроосаждения сплавов молибдена с металлами группы железа, определить валентное состояние элементов в полученных электродных осадках.
6. Определить коррозионную стойкость сплавов молибдена с металлами группы железа, а также каталитическую активность этих систем в реакции электрохимического выделения водорода.
7. Из растворов, содержащих соединения Cr(III), получить сплавы Cr–Mo и Ni–Cr–Mo и определить их коррозионно-электрохимические свойства.

Научная новизна

1. Установлена принципиальная возможность адсорбции соединений Mo(VI) на активированных углях в области анодных потенциалов. Впервые показано, что на величину адсорбции влияют потенциал электрода и кислотность раствора. Процесс адсорбции соединений Mo(VI) может быть описан в рамках «электрохимической» тео-

рии, учитывающей как электростатическое взаимодействие адсорбирующихся частиц с поверхностью углей, так и образование поверхностных комплексов.

2. Впервые установлена возможность применения $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодов для селективного выделения кислорода в хлоридсодержащих средах в слабокислых растворах. Найдены причины селективности этих материалов при различных pH раствора.
3. Систематически исследованы осадки $Pt-MoO_x$, получаемых путем электрохимического синтеза. Впервые выявлена каталитическая активность осадков $Pt-MoO_x$ в реакции восстановления кислорода. Установлены низкая стойкость, и, как следствие отсутствие каталитических свойств, материала $Pt-MoO_x$ в растворах, содержащих метанол, и предложены пути преодоления негативных последствий этого явления.
4. Впервые методом гальванического вытеснения получены $Pt(Mo)$ - и $Pd(Mo)$ -электроды, проявляющие каталитическую активность в практически важных процессах электроокисления монооксида углерода и метанола.
5. Показана роль адсорбционных явлений в процессе электрохимического получения сплавов молибдена с металлами группы железа. Впервые систематически изучено валентное состояние элементов в осадках, полученных электролизом. Обнаружена каталитическая активность осадков $Co-Mo$ в реакции электрохимического выделения водорода.
6. Предложен способ получения осадков $Cr-Mo$ и $Ni-Cr-Mo$ из растворов на основе трехвалентного хрома. Показана повышенная коррозионная стойкость этих осадков в хлоридсодержащих средах по сравнению с коррозионной стойкостью осадков чистого хрома.

Практическая значимость

1. Установлена возможность применения $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -материала в качестве селективного в отношении реакции выделения кислорода в хлоридсодержащих средах при pH раствора ≥ 3.0 и концентрациях хлорид-ионов до 0.5 моль/л.
2. Показана возможность применения $Pt-MoO_x$ -, $Pt(Mo)$ - и $Pd(Mo)$ -электродов в качестве электрокатализаторов в ряде практически важных реакций, протекающих в низкотемпературном топливном элементе.
3. Установлены практически важные закономерности процесса электроосаждения сплавов молибдена с металлами группы железа, обладающих каталитической активностью в реакции электрохимического получения водорода.
4. Разработан способ получения коррозионностойких сплавов $Cr-Mo$ и $Ni-Cr-Mo$.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Возможность применения $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодов в хлоридсодержащих средах для селективного выделения кислорода при различных pH раствора; особенности структуры и морфологии смешанного оксидного материала и природа селективности при различных pH.
2. Электрохимические и электрокаталитические свойства Pt– MoO_x -электродов, получаемых совместным электроосаждением платины и оксидов молибдена, деградация этого электродного материала в растворах, содержащих метанол.
3. Морфология, структура, электрохимические и электрокаталитические свойства Pt(Mo)- и Pd(Mo)-электродов, получаемых при помощи гальванического (контактного) вытеснения. Возможность применения указанных электродов в качестве катализаторов электрохимического окисления монооксида углерода и метанола.
4. Кинетика катодных процессов, происходящих при электроосаждении сплавов молибдена с металлами группы железа, роль адсорбционных явлений в этих процессах.
5. Характеристика осадков молибдена с металлами группы железа, получаемых с помощью электролиза, при помощи физических методов: определение их элементного состава, валентного состояния Mo и металла группы железа.
6. Электрокаталитические свойства осадков Co–Mo в реакции выделения водорода в щелочных растворах.
7. Электроосаждение коррозионностойких сплавов, содержащих хром и молибден, их коррозионная стойкость и защитная способность в хлоридсодержащих средах.

Апробация работы

Материалы работы докладывались на VIII и IX Международных Фрумкинских конференциях по электрохимии, на международных конференциях «Покрытия и обработка поверхности», «Современные методы в теоретической и прикладной электрохимии», «Eurofinish», на научно-прикладной конференции «Коррозия металлов и антикоррозионная защита», совещаниях «Совершенствование технологии нанесения гальванических покрытий» и других.

Публикации

По материалам работы опубликовано 24 статьи, в том числе 22 статьи в российских и 2 статьи в международных рецензируемых журналах, включенных в перечень ВАК. Опубликовано 14 тезисов докладов.

Личный вклад автора

Все представленные данные получены лично автором или при его непосредственном руководстве. Автору принадлежит определяющая роль в выборе направления исследований, в выборе и проверке экспериментальных подходов, использованных в работе, в проведении экспериментальных исследований, а также в обсуждении и обобщении полученных результатов, подготовке и оформлении публикаций.

Структура и объем работы:

Диссертационная работа изложена на страницах и состоит из введения, методической части, и экспериментальной части, представленной 5 главами, в которых также кратко проанализированы литературные данные, посвященные объектам исследования. Материал иллюстрирован 121 рисунком и 25 таблицами. Список литературы включает 265 работ.

Содержание работы:

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

В **Методической части (глава 1)** описаны экспериментальные установки и реактивы, использованные в работе, методы синтеза электродных материалов, а также электрохимические и физико-химические методы их исследования.

В **главе 2** «Электрохимическое получение материалов, содержащих молибден в степени окисления +6» установлены закономерности адсорбции соединений Mo(VI) на активированных углях АГ-3, выбранных в качестве модельной системы, в анодной области потенциалов в растворах серной кислоты (0.005–0.5 моль/л) и в фосфатном буферном растворе. Адсорбция соединений Mo(VI) , приводящая к их включению в состав электродных осадков, приводит к возможности электрохимического синтеза материалов, содержащих молибден в высшей степени окисления. Показано, что на величину адсорбции влияют кислотность раствора и потенциал электрода, что объясняется как электростатическим взаимодействием молибденсодержащих частиц с поверхностью активированных углей, так и образованием поверхностных комплексов. Адсорбционные свойства активированных углей в отношении Mo(VI) существенно

изменяются при модифицировании поверхности активированных углей микроосадками платиновых металлов.

Закономерности формирования электродного осадка $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ на поверхности Ti/IrO_2 и Ti/PtO_x -электродов подобны зависимостям, полученным на платинированных активированных углях в 0.5 М H_2SO_4 в анодной области потенциалов: обнаружена слабая зависимость количества молибдена от анодной плотности тока (потенциала электрода). Адсорбция соединений $Mo(VI)$ растущим осадком MnO_2 в процессе его электрокристаллизации приводит к возможности получения смешанного оксидного материала $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$. По сравнению с осадками MnO_2 , полученными в аналогичных условиях, осадки $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ характеризуются более развитой поверхностью ($S_{уд}$ 120 и 270 м²/г соответственно) и существенно более высокой стойкостью к окислению в анодной области потенциалов, приводящему к образованию перманганат-ионов.

Существенно более высокая удельная площадь поверхности осадков $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ вызвана уменьшением размеров частиц диоксида марганца при его электрохимическом соосаждении с оксидом молибдена (VI) (до 4 нм в предположении модели равных сфер). Уменьшение размера области когерентного рассеяния (ОКР) приводит к размытию и практически полному исчезновению рефлексов γ - MnO_2 на дифрактограмме.

Смешанный оксидный материал $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ был ранее предложен для селективного выделения кислорода в хлоридсодержащих средах при анодной поляризации (рН 8.0–11.0). В работе было установлено, что селективность в отношении реакции электрохимического выделения кислорода сохраняется при понижении рН раствора до 3.0 (при концентрации хлорид-ионов до 0.5 моль/л), однако природа такой селективности при различной кислотности раствора отличается (рис. 1). При высоких рН раствора (8.0) введение хлорид-ионов в его состав не приводит к какому-либо изменению поляризационной кривой (рис. 1а). Поскольку выделения хлора в исследуемой системе не наблюдается, поляризационные кривые, представленные на рис. 1, соответствуют процессу выделения кислорода. Следовательно, можно предположить, что при рН 8.0 на поверхности оксидного электрода не происходит существенной адсорбции хлорид-ионов, которая могла бы привести к изменению кинетических характеристик реакции выделения кислорода.

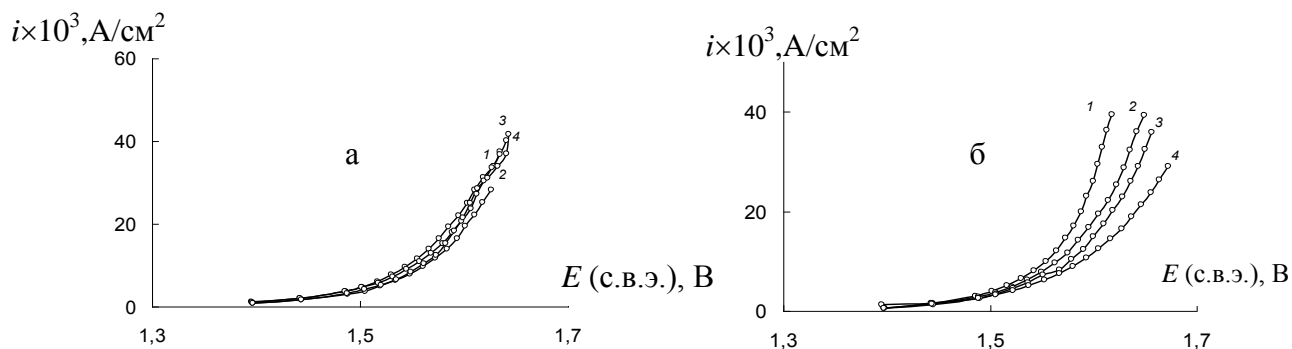


Рис.1 Поляризационные кривые в растворах, содержащих 0.5 моль/л сульфата натрия и буферную систему. Анод – $\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2+x}$. а – pH 8.0, б – pH 4.0 Концентрация хлорид-ионов (моль/л): 1 – 0, 2 – 0.05, 3 – 0.10, 4 – 0.50.

При pH 4.0 наблюдается выраженная зависимость между концентрацией хлорид-ионов и положением поляризационных кривых: при увеличении концентрации Cl^- -ионов происходит смещение поляризационных кривых в сторону более положительных потенциалов. Выделения хлора не было обнаружено и в этом случае. Следовательно, можно предположить, что при pH 4.0 адсорбция хлорид-ион происходит, однако их разряд с образованием молекул Cl_2 затруднен. Адсорбированные на поверхности электрода хлорид-ионы тормозят реакцию электрохимического выделения кислорода, что приводит к увеличению ее перенапряжения и смещению поляризационной кривой в область более положительных потенциалов. Полученные данные можно интерпретировать в рамках известного механизма выделения хлора на большинстве электродных материалов:



При высоких pH (8.0) затруднена стадия (1), в то время, как при более низких pH (4.0) затруднена стадия (2); оба этих эффекта приводят к сильному ингибированию процесса выделения хлора. Интересно, что смена механизма ингибирования происходит при pH ~ 5.6, что соответствует изоэлектрической точке оксидного материала $\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2+x}$.

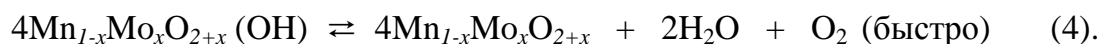
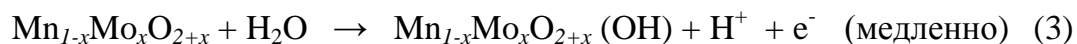
Анолиты, полученные с использованием $\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2+x}$ -анода, характеризуются существенно более низкими значениями редокс-потенциала (бестокового потенциала Pt/Pt-электрода, погруженного в этот раствор) по сравнению с растворами, образующимися при проведении электролиза с IrO_2 -анодом (табл.1). Этот факт свидетельствует о меньшей концентрации активных форм кислорода в этом растворе и, воз-

можно, о различном механизме выделения кислорода на этих двух анодах. При введении хлорид-ионов в состав электролита редокс-потенциал растворов, полученных в ячейке с IrO₂-анодом, приближается к равновесному потенциалу реакции $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$ (это связано с накоплением существенных концентраций хлора). Редокс-потенциал растворов, полученных с использованием Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}-анодов, существенно ниже. По этой причине можно утверждать, что концентрация растворенного хлора в таких анолитах существенно ниже. Это подтверждает сильно выраженное ингибирование выделения хлора на Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}-анодах.

Таблица 1 Значения бестокового потенциала Pt/Pt-электрода и pH до и после электролиза на Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}- и IrO₂-анодах. Раствор содержал 0.14 М Na₂SO₄ и переменную концентрацию NaCl. Катодное и анодное пространства разделены.

Концентрация хлорида натрия, моль/л	Mn _{1-x} Mo _x O _{2+x} -анод				IrO ₂ -анод			
	E, В (с.в.э.)		pH		E, В (с.в.э.)		pH	
	исходный	После электролиза	исходный	После электролиза	исходный	После электролиза	исходный	После электролиза
0	0.41	0.79	7.1	2.49	0.41	1.05	7.1	1.98
0.0034	0.40	1.06	7.2	2.63	0.40	1.36	7.2	1.98
0.034	0.40	1.25	7.2	2.46	0.40	1.36	7.2	2.09

Реакция электрохимического выделения кислорода на Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}-анодах характеризуется тафелевским углом наклона 120–140 мВ и нулевым порядком по ионам водорода (буферные растворы, pH 3.0–6.0), что позволяет предположить следующий механизм этого процесса:



В главе 3 «Электрохимическое получение материалов, содержащих молибден в промежуточных степенях окисления и их каталитические свойства» рассмотрены синтез и электрохимические свойства композитного материала Pt–MoO_x, содержащего молибден в промежуточных степенях окисления +3 – +5. Этот осадок может быть получен как в потенциостатическом режиме при E_r=0.25 В, так и в потенциодинамическом при циклировании потенциала электрода в области потенциалов 0.05–0.80 В. Параметр кристаллической решетки платины *a* при ее соосаждении с оксидами молибдена существенно не изменяется по сравнению с процессом электроосаждения индивидуальной платины (табл.2).

Табл.2. Параметр кристаллической решетки платины a для осадков Pt и Pt–MoO_x

Осадок	hkl	Межплоскостное расстояние (hkl), нм	Параметр решетки a , нм	Среднее значение a , нм
Pt	111	0.22513	0.38994	0.39038
	200	0.19546	0.39092	
	220	0.13798	0.39027	
Pt–MoO _x	111	0.22534	0.39030	0.39018
	200	0.19517	0.39034	
	220	0.13785	0.38990	

Согласно данным рентгеновской спектроскопии в глубине осадка (10 и 20 нм) содержится молибден в восстановленном состоянии (преимущественно в степени окисления +3, при осаждении при E_r 0.25 В).

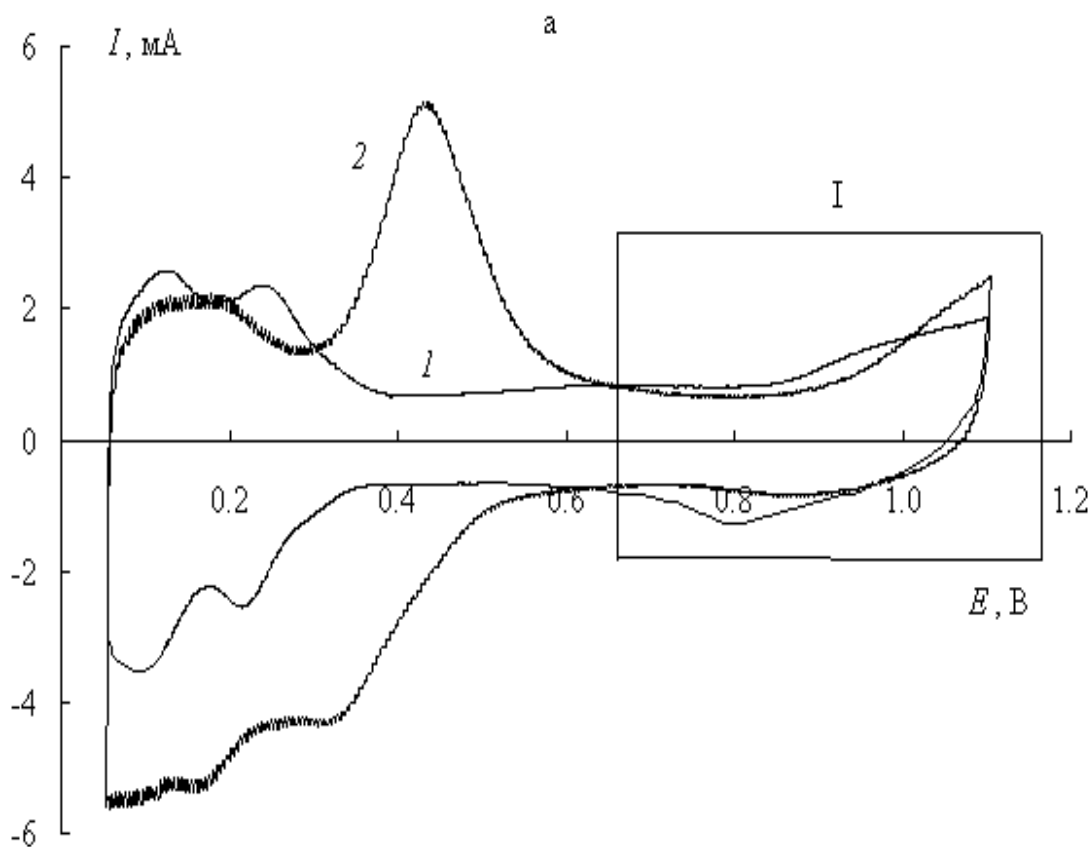


Рис.2 Циклические вольтамперограммы Pt- (1) и Pt–MoO_x- (2) электродов в 2 М Н₂SO₄. Подложка – стеклоуглерод.

Циклические вольтамперограммы композитного материала Pt–MoO_x характеризуются наличием окислительно-восстановительного перехода соединений молибдена в области потенциалов 0.30 – 0.60 В (анодный ход, рис.2). На катодном скане

ЦВА окислительно-восстановительные переходы соединений молибдена и область образования $H_{адс}$ на поверхности платины перекрываются: им отвечает совокупность пиков при потенциалах 0.05 – 0.60 В. Наблюдаемый на анодном скане ЦВА асимметричный пик (E_r 0.30 – 0.60 В), по-видимому, соответствует двум неразделенным переходам $Mo(III) \rightarrow Mo(IV)$ и $Mo(IV) \rightarrow Mo(VI)$, о чем, в частности, свидетельствует близость стандартных электродных потенциалов реакций:



Наличие соединений молибдена в осадке мало влияет на количество электричества, фиксируемое в водородной области циклических вольтамперограмм (E_r 0.05 – 0.25 В, анодный скан ЦВА), что подтверждается как нормировкой циклических вольтамперограмм на одинаковую $S_{ист}$ (по току заряжения при $E_r \sim 0.70$ В (анодный скан), который пропорционален истинной площади поверхности электрода $I_{зар} = C \times v = \epsilon \epsilon_0 S v / d$), так и совпадением зарядов водородной области до и после десорбции соединений молибдена с поверхности электрода (по реакции взаимодействия с метанолом, см. ниже).

Сравнивая ЦВА осадков $Pt-MoO_x$ и Pt , можно отметить смещение потенциала восстановления хемисорбированного кислорода для композитного материала в область более положительных потенциалов (область I рис.2), что свидетельствует о некотором облегчении процесса десорбции $O_{адс}$ с поверхности электродного материала.

Электродный материал $Pt-MoO_x$ проявляет хорошие каталитические свойства в реакции электрохимического восстановления кислорода. При проведении экспериментов с использованием вращающегося дискового электрода было найдено, что волна восстановления молекулярного кислорода на $Pt-MoO_x$ -электроде смещена в область более положительных потенциалов по сравнению с Pt -электродом. Предельный ток, зафиксированный на поляризационных кривых восстановления O_2 при потенциалах 0.75–0.40 В имеет диффузионную природу, число электронов, соответствующее этому процессу, оказалось равным 3.7. Согласно современным представлениям, повышение каталитической активности в реакции восстановления кислорода связано со снижением степени заполнения поверхности прочносвязанными адсорбированными кислородсодержащими частицами (из воды). Следовательно, обнаруженный эффект согласуется с данными циклической вольтамперометрии (рис.2), согласно которым десорбция этих частиц с поверхности $Pt-MoO_x$ -электрода облегчена по сравнению с платиной.

При проведении процесса электрохимического окисления метанола на Pt–MoO_x-электродах выяснилось, что в ходе этого процесса происходит деградация электродного материала, связанная с удалением соединений молибдена с поверхности электрода. Этот процесс приводит к практически полной потере каталитической активности электрода. Удаление соединений молибдена с поверхности электрода происходит во всей области потенциалов его окисления (от E_r 0.30 В до E_r 0.80 В). Совпадение величин зарядов Q , измеренных при введении метанола в контакт с Pt/Pt–MoO_x- и Pt/Pt-электродам при E_r 0.30 В (табл.3) заставляет предположить химическое взаимодействие между соединениями молибдена, входящими в состав электродного осадка, и метанолом. С другой стороны, количество электричества, измеренное при E_r 0.40 В на Pt/Pt–MoO_x-электроде существенно выше по сравнению с Pt/Pt, что свидетельствует о промотирующем влиянии оксидов молибдена на процесс окисления метанола.

Табл.3 Количество электричества Q (мкКл/см²), при введении Pt/Pt и Pt/Pt–MoO_x в контакт с метанолом.

$E_{адс}$, В	Pt/Pt	Pt/Pt–MoO _x
0.30	320	350
0.40	410	650

В 0.5 М растворе H₂SO₄ соединения Мо в присутствии платинового катализатора реагируют с метанолом с переходом продуктов реакции в раствор. О последнем свидетельствует появление желто-зеленой окраски раствора. На спектре поглощения получаемого при этом раствора, записанном в ультрафиолетовой области, можно выделить полосы поглощения с λ_{max} 301 и 365 нм, что соответствует координационным соединениям Мо(+3). Это подтверждает катализируемое платиной восстановление соединений молибдена метанолом с образованием растворимых комплексов Мо(+3). Деградация Pt–MoO_x-электродов в растворах, содержащих метанол, создает существенные препятствия на пути их практического использования. Альтернативным методом получения подобных каталитических систем мог бы быть метод гальванического (контактного) вытеснения, которому посвящена следующая глава работы.

В главе 4 «Применение метода гальванического вытеснения для создания электродов-катализаторов на основе молибдена» рассмотрены возможности метода гальванического (контактного) вытеснения для создания электродов-катализаторов на основе молибдена. При погружении предварительно подготовленных Мо пластин в

раствор, содержащий H_2PtCl_6 или K_2PtCl_4 , наблюдается быстрый рост потенциала от ~ 0.0 В до $0.48 - 0.53$ В, связанный с протеканием сопряженных реакций:



Протекание реакции (9) сопровождается растворением молибденовой основы. С другой стороны, анодной реакцией в гальванической паре могут быть образование оксидов молибдена на поверхности электрода, например,



или перезарядка поверхностных оксидов молибдена:



Образование адатомов молибдена на поверхности платины в процессе получения $\text{Pt}(\text{Mo})$ -электродов представляется маловероятным, исходя из близких значений работ выхода электрона из молибдена (4.3 эВ) и платины (4.9 эВ). Используя известные корреляции, был оценен ожидаемый потенциал десорбции адатомов молибдена с поверхности платины. Он составил ~ 0.1 В, что существенно меньше, чем потенциалы, зафиксированные в процессе формирования осадка при разомкнутой цепи.

При выдержке молибденовых образцов в растворе, содержащем гексахлороплатиновую кислоту, на их поверхности образуются «островки» платиновой фазы. В процессе осаждения платины со временем наблюдалась коалесценция («сращивание») платиновых кластеров. В то же время на поверхности присутствуют участки, где, согласно СЭМ, частиц платины нет.

Появление оксидов на поверхности молибдена, вероятно, является одной из причин очень неравномерного распределения платины и невозможности создания системы типа «оболочка – ядро». Подобное явление наблюдалось и в случае осаждения платины при разомкнутой цепи на поверхность титановых электродов. На рентгеновских дифрактограммах $\text{Pt}(\text{Mo})$ -электродов можно выделить рефлексы, соответствующие молибдену, платине и весьма размытые рефлексы, возможно отвечающие поверхностным оксидам молибдена. Крайне низкая интенсивность наблюдаемых рефлексов связана с тем, что толщина их слоя весьма невелика (< 10 нм).

Определение истинной площади поверхности платины было проведено по водородной области циклических вольтамперограмм. Из сопоставления полученных данных следует, что истинная площадь поверхности электрода, полученного с использованием K_2PtCl_4 , существенно больше. Значения фактора шероховатости (f , отношение истинной поверхности платины к геометрической поверхности образца) в

случае использования в качестве вытесняющего агента H_2PtCl_6 и K_2PtCl_4 составляют 150 и 460 соответственно. В то же время средний размер частиц платины, определенный на основании массы нанесенной платины в предположении о сферической форме ее частиц, уменьшается в существенно меньшей степени (55 и 25 нм соответственно). Следует отметить, что при использовании K_2PtCl_4 в качестве вытесняющего агента механическая прочность нанесенного слоя платины оказывается низкой: достаточно легко происходит его осыпание. Это косвенно свидетельствует о том, что значительная часть частиц платины не имеет контакта с молибденовой основой.

В работе было проведено сравнение каталитических свойств $\text{Pt}(\text{Mo})$ - и Pt/Pt -электродов с близкими значениями удельной поверхности платины. Токи, наблюдаемые в первый момент после введения метанольного раствора в контакт с электродом, на $\text{Pt}(\text{Mo})$ -электроде намного меньше, чем на Pt/Pt . Известно, что эти токи определяются дегидрированием молекул метанола. Присутствие оксидов молибдена, очевидно, сильно тормозит деструкцию его молекул. По мере накопления на поверхности платины продуктов хемосорбции метанола токи дегидрирования падают и при достижении стационарного режима (через ~ 15 мин) механизм окисления метанола меняется. В стационарном процессе окисления метанола на платине принимают участие ее окисленные формы (например, $\text{Pt}-\text{OH}$). Присутствие оксидов молибдена может заметно повышать концентрацию активных форм адсорбированного кислорода на платине и, соответственно, увеличивать удельные скорости окисления метанола на Pt . Непосредственное участие оксидов молибдена в процессе окисления метанола следует исключить, так как в отсутствие Pt токи на молибдене были практически нулевыми.

Ускорение окисления метанола на $\text{Pt}(\text{Mo})$ -электроде по сравнению с Pt/Pt можно было бы связать со снижением заполнения поверхности прочносвязанными хемосорбированными частицами (ПХВ). К сожалению, определить долю поверхности платины, блокированной этими частицами, при помощи эксперимента с отмывкой электрода и последующей электродесорбцией ПХВ в данном случае оказалось невозможным, поскольку при потенциалах окисления ПХВ (~ 0.6 В) происходило растворение молибденовой основы $\text{Pt}(\text{Mo})$ -электродов. Была предпринята попытка определить степень заполнения поверхности ПХВ по уменьшению величины заряда, фиксируемого в водородной области. Степень блокировки поверхности электрода ПХВ составила ~ 0.7 для потенциала накопления ПХВ при 0.30 В, что практически не отличается от аналогичных данных, полученных для платиновых электродов. В таком случае рост стационарной скорости окисления метанола может быть обусловлен увеличени-

ем поверхностной концентрации слабосвязанных адсорбированных частиц (как углеродных типа CH_xO , так и кислородных типа OH), участвующих в скоростьопределяющей стадии. В то же время может иметь место и ускорение реакции между частицами ПХВ и адсорбированными формами кислорода по границе платина/оксиды молибдена.

Необходимо отметить аналогию между потенциостатическими транзиентами окисления метанола при $E_T = 0.4$ В на $\text{Pt}(\text{Mo})$ - и Pt-MoO_x -электродах (глава 3). По-видимому, механизм ускоряющего действия оксидов молибдена на процесс окисления CH_3OH для этих двух систем подобен. Однако Pt-MoO_x -электрод быстро разрушается в растворах, содержащих метанол. $\text{Pt}(\text{Mo})$ -электроды лишены этого недостатка.

При переходе от электродов, полученных с использованием H_2PtCl_6 , к электродам, полученным из растворов K_2PtCl_4 , зафиксированные стационарные токи окисления метанола в расчете на геометрическую поверхность оказались выше, однако величина удельной активности несколько снизилась. Возможно, что это связано с более плотной упаковкой платиновых частиц в случае использования K_2PtCl_4 в качестве вытесняющего агента. Для такого электрода доля поверхности платиновых частиц, соприкасающихся с оксидами молибдена, меньше.

Стабильность полученной каталитической системы (с использованием H_2PtCl_6) была оценена после 5 ч работы (в растворе, содержащем 1.0 М CH_3OH и 0.5 М H_2SO_4) при потенциале 0.40 В. Визуально деградации $\text{Pt}(\text{Mo})$ -электродов (полученных из PtCl_6^{2-}) в этих условиях не наблюдалось. После проведения процесса окисления метанола вид циклической вольтамперограммы в 0.5 М H_2SO_4 существенно не изменился. Значительного уменьшения токов окисления метанола, вызванного деградацией электрода, также не наблюдалось. Все это позволяет сделать вывод о том, что полученная каталитическая система устойчивее, чем система Pt-MoO_x , синтезированная методом совместного осаждения в потенциостатических условиях из раствора, содержащего гексахлороплатиновую кислоту и молибдат натрия.

Были также получены $\text{Pd}(\text{Mo})$ -электроды методом гальванического вытеснения. В качестве вытесняющего агента использовали растворы PdCl_2 (в 0.5 М H_2SO_4). Истинная площадь поверхности палладия была определена по методике, позволяющей разделить вклады адсорбированного водорода и водорода, растворенного в Pd, с использованием адатомов меди (рис.3). При осаждении монослоя адатомов меди на поверхность палладия весь адсорбированный водород вытесняется. Соответственно отклик, фиксируемый на ЦВА, соответствует лишь растворенного в Pd водороду. По

разнице зарядов, зафиксированных в водородной области ЦВА в отсутствие и в присутствии адатомов Cu, можно рассчитать количество адсорбированного поверхностью палладия водорода, а, соответственно, и $S_{\text{ист}}$ (Pd). Средний размер наночастиц палладия, определенный в предположении об их сферической форме на основании данных о $S_{\text{ист}}$ (Pd) и его массе, привел к значению ~ 20 нм, что соответствует данным, полученным с помощью просвечивающей электронной микроскопии (рис.3б).

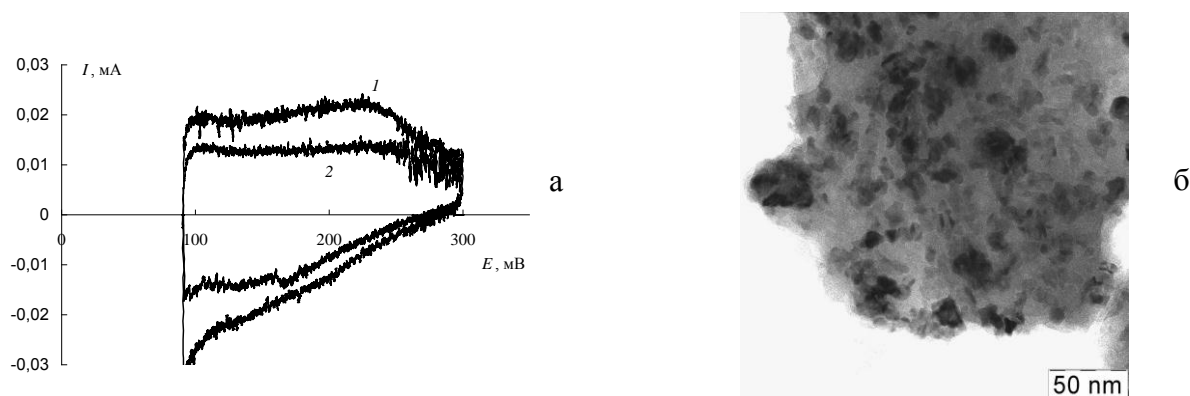


Рис.3 а – определение истинной площади поверхности Pd: циклические вольт-амперограммы Pd(Mo)-электрода (время осаждения Pd – 1 мин) в 0.5 М H_2SO_4 : 1 – в фоновом растворе; 2 – в фоновом растворе в присутствии монослоя адатомов меди. Скорость развертки потенциала – 1 мВ/с. б – ПЭМ-изображение Pd(Mo)-осадка (время осаждения – 1 мин).

Влияние молибденовой подложки на электрохимические свойства Pd(Mo)-электрода проявляется для образца, полученного осаждением палладия в течение 1 минуты, когда Pd не образует плотного ровного слоя на поверхности молибдена. При нанесении палладия в течение 30 минут электрохимические свойства полученных Pd(Mo)-электродов практически не отличаются от свойств дисперсных осадков палладия на платине.

В целом, молибден выступает как довольно инертная подложка по отношению к палладию. Наблюдается лишь некоторое изменение количественных характеристик: значение $[\text{H}]/[\text{Pd}]$ для фазы β -гидрида становится равным 0.50 (для Pd оно равно 0.63). Несколько изменяются также характеристики адсорбции монооксида углерода, при этом качественный характер закономерностей при $E_{\text{г, адс}}$ 0.09 В и 0.30 В остается неизменным. Анодные токи, появляющиеся при $E_{\text{г, адс}}$ 0.09 В связаны с вытеснением $\text{H}_{\text{адс}}$ с поверхности палладия, а катодные токи, фиксирующиеся при $E_{\text{г, адс}}$ 0.30 В, связаны с изменениями в строении двойного электрического слоя при адсорбции СО на палладии (потенциал полного нулевого заряда смещается в положительную сторону). Заряд, соответствующий адсорбции СО при $E_{\text{г, адс}}$ 0.30 В для Pd(Mo)-электрода, составил ~ 40 мкКл/см² (для электролитических осадков Pd эта величина немного больше и

равна 52 мкКл/см²). Уменьшение величины заряда, по-видимому, связано с влиянием молибдена на адсорбированные диполи СО.

Pd(Mo)-электроды проявляют значительный каталитический эффект в отношении окисления растворенного монооксида углерода: этот процесс начинается при $E_r \sim 0.34$ В, в то время как на Pd/Pt-электроде СО не окисляется до потенциалов ~ 0.6 В. Этот эффект связан с частичным окислением адсорбата СО оксидными соединениями молибдена по границам Pd|Mo. Благодаря присутствию оксидов молибдена на межфазных границах, электроокисление метанола на Pd(Mo)-электроде возможно при $E_r \sim 0.40$ В.

Каталитического эффекта в отношении окисления муравьиной кислоты на Pd(Mo)-электродах обнаружить не удалось: наблюдалось даже небольшое торможение этого процесса. Следует отметить, что этот эффект аналогичен полученному на Pt(Mo)-электроде, для которого отмечалось некоторое уменьшение токов дегидрирования. Поскольку скоростьопределяющей стадией процесса электроокисления НСООН является процесс дегидрирования ее молекул, при уменьшении скорости дегидрирования снижается и скорость окисления муравьиной кислоты. С другой стороны, полученный результат свидетельствует о том, что эффект *spillover* (поглощение Н_{адс} молибденовой подложкой) в случае Pd(Mo)-электродов выражен достаточно слабо.

В главе 5 «Совместное восстановление соединений Мо(VI) с металлами группы железа. Электрохимическое получение сплавов Ni–Mo, Co–Mo и Fe–Mo» изучены кинетические закономерности процесса «индуцированного» электроосаждения металлов группы железа с молибденом и проведено исследование полученных катодных осадков физическими методами. На основании расчетов концентраций никельсодержащих частиц показано, что в аммиачно-цитратных растворах, применяемых для электрохимического получения сплава Ni–Mo, в основном присутствуют цитратные комплексы никеля, и электроосаждение никеля происходит в результате их разряда. Роль ионов аммония, в основном, сводится к буферированию прикатодного слоя. При увеличении концентрации NH₄⁺-ионов в растворе парциальная плотность тока электроосаждения никеля существенно возрастает, что приводит к увеличению его массовой доли в образующемся катодном осадке. С другой стороны, повышенное содержание ионов аммония в растворах, применяющихся для электроосаждения сплава Ni–Mo, приводит к невозможности получения осадков сплава по причине катализа

ионами NH_4^+ процессов неполного восстановления молибдат-ионов. С этой точки зрения критическим следует считать значение соотношения $\frac{c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{Cit})} > 3$.

Электроосаждение сплава Co–Mo, содержащих до 50 (масс.%) молибдена, с приемлемым (30–40%) выходом по току происходит при более низких pH (5.0–6.0) по сравнению с растворами, используемыми для осаждения сплава Ni–Mo (pH 8.0–9.0), что, по-видимому, связано с более низким перенапряжением выделения водорода на кобальтсодержащих сплавах. Понижение pH до 4.0 приводит к резкому уменьшению содержания молибдена в сплаве. При этом pH комплексы CoCit^- переходят в менее устойчивые и более лабильные частицы CoHCit^0 и CoH_2Cit^+ , разряд которых облегчен. Это вызывает увеличение парциальной плотности тока электроосаждения кобальта, сопровождающееся существенным возрастанием массовой доли Co в образующихся катодных осадках.

Электроосаждение сплава Fe–Mo с высоким содержанием молибдена предпочтительно проводить из кислых растворов (pH 3.0), содержащих соединения Fe(III). Электролиты, в состав которых входит двухвалентное железо, неустойчивы по причине их окисления соединениями Mo(VI).

Стационарные поляризационные кривые, полученные в аммиачно-цитратных растворах, используемых для электроосаждения сплавов Ni–Mo, Co–Mo и Fe–Mo, подобны. На них можно выделить две области.

Табл.4 Выхода по току катодных реакций в аммиачно-цитратном электролите для электроосаждения сплава Ni–Mo. при различных потенциалах электрода. pH 8.0

$-E, \text{В, с.в.э.}$	$i, \text{А/см}^2$	ВТ (Ni),%	ВТ(Mo),%	ВТ(H_2),%	ВТ реакций неполного восстановления молибдат-ионов, %
0.788	0.021			25.4	74.6
0.818	0.024			36.3	63.7
0.88	0.0381			52.1	47.9
0.9	0.041			48.6	51.4
0.935	0.048	29.6	21.1	43.4	5.9
0.97	0.059	32.0	18.0	44.7	5.3
1.002	0.069	33.1	17.6	44.4	4.9
1.04	0.079	37.1	18.8	42.9	1.2
1.065	0.090	40.4	15.5	43.0	1.1

В области потенциалов, недостаточно отрицательных для электрокристаллизации сплавов молибдена с металлами группы железа происходят реакции выделения

водорода и электроосаждения оксидов молибдена $\text{MoO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $x = 1.95 \pm 0.05$ (табл.4). По достижении некоторого порогового значения потенциала $E_{\text{кр}}$ начинается электроосаждение сплавов молибдена с металлом группы железа. Выход по току реакций неполного восстановления при этом резко уменьшается, приближаясь к нулю. Можно утверждать, что процесс электроосаждения металла группы железа «индуцирует» восстановление молибдена до металлического состояния. Важно, что подобные закономерности одинаковы для систем Ni–Mo, Co–Mo и Fe–Mo.

Введение соединений Mo(VI) в аммиачно-цитратные растворы, применяемые для электроосаждения сплавов молибдена с металлами группы железа, приводит к уменьшению парциальной плотности тока металла группы железа. Это явление связано с блокировкой части поверхности катода продуктами восстановления молибдат-ионов. В работе проведено исследование влияния гидродинамических условий электролиза на парциальные плотности тока осаждения кобальта (i_{Co}) и молибдена (i_{Mo}). Исследования проводились на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ). Для того чтобы избежать реакцию выделения водорода, мешающую измерениям, поверхность ВДЭ предварительно амальгамировалась. Восстановление соединений Mo(VI) до Mo(0) было подтверждено данными кулонометрии.

Зависимости i_{Co} и i_{Mo} от гидродинамических условий электролиза имеют сложный характер и могут быть объяснены наличием адсорбционных явлений в процессе совместного восстановления молибдена с кобальтом. Обращает на себя внимание симбатный характер зависимостей i_{Co} и i_{Mo} от квадратного корня из угловой скорости вращения ВДЭ.

Важно, что даже при низких концентрациях соединений Mo(VI) (0.005 моль/л) не удастся получить зависимость i_{Mo} от $\omega^{1/2}$, описываемую уравнением Левича. Это свидетельствует о том, что процесс формирования сплава Co–Mo осложнен адсорбционными явлениями при всех концентрациях соединений молибдена в растворе.

Влияние концентрации металла группы железа, соединений Mo(VI) в аммиачно-цитратных растворах и гидродинамического режима электролиза может быть объяснено с помощью следующей схемы, составленной на основе литературных данных: – восстановление металла группы железа (Co, Ni) происходит ступенчато:



Скорости стадий (12) и (13) могут быть выражены с помощью уравнений:

$$i_{12} = -Fk_1 c_{S, \text{M(II)Cit}} \times (1 - \theta_{\text{M(I)Cit}} - \theta_{\text{MCitMoO}_2} - \theta_{\text{MoO}_2}) \times \exp\left(-\frac{\alpha_{12}F}{RT} E\right) \quad (14)$$

$$i_{13} = -Fk_2\theta_{M(II)Cit} \times \exp\left(-\frac{\alpha_{13}F}{RT}E\right) \quad (15)$$

– восстановление молибдена происходит через стадию образования реакционноспособного интермедиата Мо с металлом группы железа приблизительного состава $MCitMoO_2^-$:



Скорости стадий (16) и (17) могут быть выражены при помощи уравнений:

$$i_{16} = -2Fk_5c_{S,MoO_4^{2-}} \times c_{S,M(II)Cit} \times (1 - \theta_{M(II)Cit} - \theta_{MCitMoO_2} - \theta_{MoO_2}) \times \exp\left(-\frac{\alpha_{каж16}F}{RT}E\right) \quad (18)$$

$$i_{17} = -4Fk_6\theta_{MCitMoO_2} \times \exp\left(-\frac{\alpha_{каж17}F}{RT}E\right) \quad (19)$$

В приведенных уравнениях $\theta_{M(II)Cit}$ – доля поверхности, занятой частицей, образующейся при ступенчатом восстановлении цитратного комплекса кобальта (никеля), θ_{MoO_2} – доля поверхности, занятой оксидами молибдена, образующимися при восстановлении молибдат-ионов, $\theta_{MCitMoO_2}$ – доля поверхности, занятой реакционноспособным интермедиатом, из которого происходит осаждение молибдена в сплав, остальные обозначения общепринятые.

Из уравнений (14) и (18) видно, что как скорость восстановления металла группы железа, так и скорость восстановления соединений молибдена одинаковым образом зависят от степени заполнения поверхности электрода различными частицами, образующимися в процессе ступенчатого восстановления ионов никеля и соединений $Mo(VI)$. Это позволяет объяснить симбатность зависимостей i_{Co} и i_{Mo} от квадратного корня из угловой скорости вращения ВДЭ.

Характер потенциостатических транзиентов тока (I, τ -зависимостей) в области потенциалов осаждения сплава подобен во всех исследованных системах. В первоначальный момент электролиза наблюдается спад тока, связанный с образованием продуктов неполного восстановления соединений $Mo(VI)$ на поверхности катода и блокировкой ими части его рабочей поверхности. Затем начинается образование сплава молибдена с металлом группы железа. Этот процесс сопровождается увеличением истинной площади поверхности электродного осадка и соответствующим ему увеличением тока. Через ~ 1 мин после начала электролиза ток достигает стационарного значения, и в дальнейшем практически не изменяется.

Осадки, получаемые в первые секунды электролиза, содержат повышенное количество молибдена. Такое явление было характерно для всех исследованных систем. Катодные осадки Ni–Mo, Co–Mo и Fe–Mo были охарактеризованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. В поверхностном слое осадков содержалось значительное количество кислорода и углерода (табл.5). После ионного травления на глубину 10 нм количество углерода снижалось практически до нуля. Это доказывает то, что углерод в поверхностном слое осадков появляется в результате превращений примесных количеств органических веществ, присутствующих в воздухе лаборатории. Включения углерода в состав катодного осадка вследствие деструкции цитрат-ионов, не происходит.

Табл.5. Элементный состав осадков Ni–Mo, Co–Mo и Fe–Mo

Ni–Mo

Аналитическая глубина, нм	Концентрации, ат. %						Ni/Mo
	C	O	Mo	Ni	Na	Cl	
0	39.7	32.7	9.2	13.4	1.8	3.2	1.46
10			39.4	57.1		1.0	1.45

Co–Mo

Аналитическая глубина, нм	Концентрации, ат. %					Co/Mo
	C	O	Co	Mo	Na	
0	66.0	25.0	4.0	4.0	1.0	~1.0
10	7.7	15.0	46.0	29.6	0.9	1.5
20	-	15.2	51.2	33.6		1.5

Fe–Mo

Аналитическая глубина, нм	C	O	Mo	Fe	Fe/Mo
0	29.3	42.4	0.5	3.4	7.6
10	2.3	31.7	9.0	28.3	3.2
20	3.4	23.4	17.4	37.1	2.1
80	-	9.6	29.4	49.4	1.7

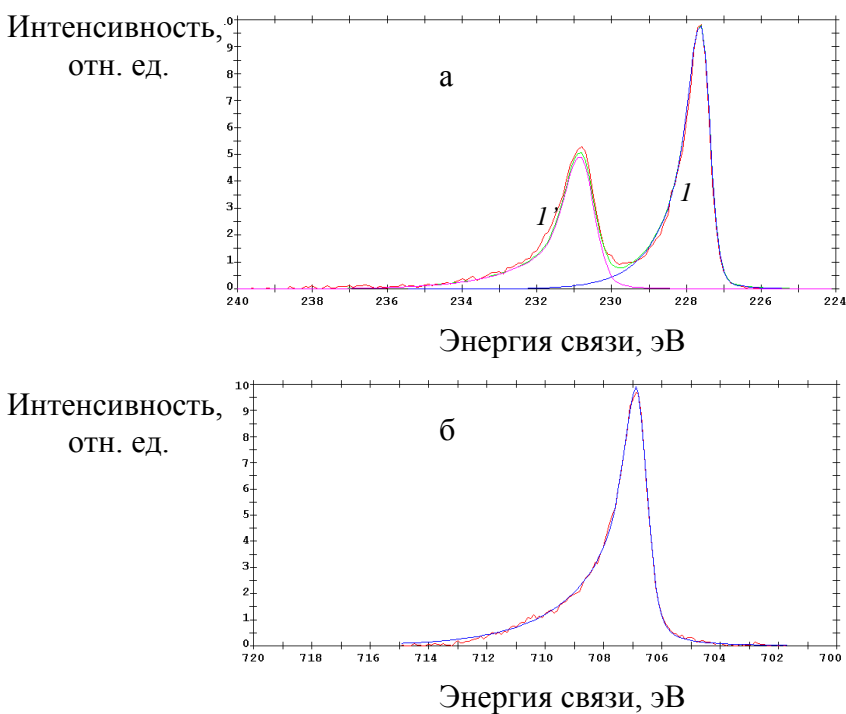


Рис. 4 Спектры высокого разрешения Mo3d (а) Fe2p₃ (б) и образца сплава Fe–Мо. Дублет I, I' на рис. 18а соответствует Mo⁰; пик на рис.18б соответствует Fe⁰. Образцы получены из аммиачно-цитратного электролита при $E = -1.00$ В (с.в.э.). pH 3.0. Аналитическая глубина 40 нм.

Количество кислорода при проведении ионного травления снижается во всех случаях, однако для сплава Ni–Мо уменьшение содержания кислорода происходит практически до нуля, в то время как для систем Co–Мо и Fe–Мо сохраняется некоторое количество кислорода даже в глубине осадка. Возможно, что при электроосаждении этих сплавов происходит образование оксидов молибдена. Однако анализ спектров высокого разрешения Mo 3d, Co 2p₃ и Fe 2p₃ не выявил окисленных состояний молибдена в глубине всех катодных осадков (рис.4).

Некоторое количество кислорода в глубине катодных осадков Co–Мо и Fe–Мо может соответствовать оксиду молибдена Mo(II)O. Для Мо в степени окисления +2 химический сдвиг на рентгеновском фотоэлектронном спектре должен быть достаточно малым. Однако литературные сведения о существовании MoO весьма противоречивы. Более вероятным выглядит предположение, что эти количества кислорода соответствуют молекулам воды, которые могут образоваться по реакциям типа



Определение структуры полученных сплавов молибдена с металлами группы железа, проведенное методом рентгеновской дифракции, выявило их рентгеноаморфность: на дифрактограммах можно выделить лишь один размытый рефлекс, соответствующей главному отражению Ni (гцк), Co (гцк) и Fe (оцк). Не исключено, что аморфизация сплавов происходит в результате внедрения атомов водорода в их кристаллическую структуру, происходящего в процессе электрохимического синтеза.

После проведения термической обработки полученных катодных осадков (650° С, 1

час, атмосфера Ar) кристаллическая структура проявляется. Для сплава Co–Mo были идентифицированы рефлексy, соответствующие интерметаллическому соединению Co_3Mo .

Скорость коррозии электролитических осадков Ni–Mo и Co–Mo ~ в 2 раза меньше по сравнению с осадками никеля и кобальта, полученными в аналогичных условиях. На основе данных РФЭС установлено, что при коррозии сплавов Ni–Mo и Co–Mo в 0.5 М растворе хлорида натрия происходит обогащение поверхностного слоя корродирующего сплава по молибдену. Скорости коррозии сплавов Ni–Mo и Co–Mo в указанной коррозионной среде, определенные на основании гравиметрии, анализа коррозионной среды и методом поляризационного сопротивления составили 2.3×10^{-6} и 7.4×10^{-6} А/см² соответственно (для Ni и Co они равны 4.3×10^{-6} и 1.39×10^{-5} А/см² соответственно).

Скорость коррозии сплавов Ni–Mo и Co–Mo в 0.1 М азотной кислоте ~ в 40 раз меньше по сравнению с индивидуальными никелем и кобальтом, полученными в идентичных условиях. Однако средняя скорость коррозии исследуемых сплавов все-таки остается достаточно высокой ($\sim 1.0 \times 10^{-5}$ А/см²). В процессе коррозии в растворах HNO_3 происходит обеднение поверхностного слоя (~10 нм) осадка по молибдену, которое было обнаружено методом РФЭС.

Сплавы кобальта и никеля с молибденом было предложено использовать в качестве эффективных электрокатализаторов реакции электрохимического выделения водорода (РВВ). В данной работе была предпринята попытка оценить каталитическую активность осадков Co–Mo, полученных из аммиачно-цитратных растворов при различных рН. Во всех случаях токи выделения водорода на сплаве Co–Mo были существенно выше, чем на кобальте. Кинетические параметры РВВ приведены в табл. 6. Наблюдаемое увеличение скорости РВВ может происходить как за счет большей истинной площади поверхности осадков Co–Mo, так и собственно за счет каталитического эффекта. В работе предпринята попытка разделить эти вклады путем оценки $S_{\text{ист}}$ катализаторов. С этой целью были записаны циклические вольтамперограммы в 1.0 М растворе NaOH ($v = 20$ мВ/с). Токи, наблюдаемые на анодном скане ЦВА в области потенциалов 0.90 – 1.20 В связаны с окислительно-восстановительным переходом $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(III)}$, происходящем в поверхностном слое осадка. Циклические вольтамперограммы были записаны при разных скоростях развертки потенциала, постоянство заряда, соответствующему этом переходу, достигалось при $v \geq 10$ мВ/с.

Табл.6 . Кинетические параметры реакции выделения водорода на электролитических осадках Со и Со–Мо в 1.0 М NaOH

оса- док	Характеристика электролита, используемого для электро- осаждения		x_{Mo} , ат.% (в осад- ке)	Тафелев- ский угол наклона, b , мВ	Ток обме- на* i_o , А/см ²	Качество линейной ап- проксимации	
	pH	$c(\text{Na}_2\text{MoO}_4)$				Остаточная дисперсия $S^2_{\text{ост}}$	Коэфф. корреля- ции r
Со	6.0	—	—	98 ± 6	$1.7 \cdot 10^{-5}$	$5.2 \cdot 10^{-7}$	0.9997
Со	4.0	—	—	92 ± 5	$3.9 \cdot 10^{-5}$	$8.1 \cdot 10^{-7}$	0.9993
Со- Мо	4.0	0.02	11.2	109 ± 8	$5.6 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-7}$	0.9998
Со- Мо	4.0	0.04	17.5	98 ± 6	$3.7 \cdot 10^{-4}$	$5.7 \cdot 10^{-7}$	0.9995
Со- Мо	6.0	0.02	40.9	96 ± 5	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-7}$	0.9999

Это позволяет считать, что при $v=20$ мВ/с окислительно-восстановительное превращение претерпевают лишь атомы Со, находящиеся на поверхности. Таким образом, можно записать:

$$S_{\text{Со}} = k \times Q_{\text{Со}} \quad (21)$$

Однако, по-видимому, в процессе выделения водорода «работают» и атомы кобальта, и атомы молибдена. По этой причине полученное путем интегрирования ЦВА значение заряда необходимо скорректировать. В первом приближении можно принять, что доля поверхности, занятой атомами кобальта или молибдена, пропорциональна их атомной доле в поверхностном слое полученного сплава соответственно. Тогда

$$S = S_{\text{Со}} + S_{\text{Мо}} = k \times Q_{\text{Со}} + S_{\text{Мо}} \quad (22)$$

где $S_{\text{мет}}$ – площадь поверхности, занятая атомами кобальта и молибдена. Введя величину

$$x'(\text{Со}) = \frac{x(\text{Со})}{x(\text{Со}) + x(\text{Мо})}, \text{ такую, что } x'(\text{Со}) + x'(\text{Мо}) = 1, \quad (23)$$

получим:

$$S = k \times Q_{\text{Со}} + (1 - x'(\text{Со})) \times S. \quad (24)$$

Откуда после несложных преобразований следует:

$$S = \frac{k \times Q_{\text{Co}}}{x'(Co)} = k \times Q_{\text{норм}}, \quad (25)$$

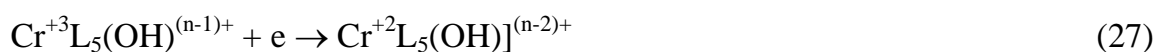
где $Q_{\text{норм}} = \frac{Q_{\text{Co}}}{x'(Co)}.$

Величина $Q_{\text{норм}}$ в первом приближении пропорциональна площади, занятой атомами металлов в электродном осадке кобальт-молибден. При сравнении величин $Q_{\text{норм}}$ оказалось, что истинная площадь поверхности осадков Со–Мо действительно больше по сравнению с истинной площадью осадков кобальта, полученных в аналогичных условиях. Однако каталитический эффект в отношении РВВ сохранялся и после деления токов выделения водорода на $Q_{\text{норм}}$. Следовательно, увеличение скорости выделения водорода на сплавах Со–Мо по сравнению с Со связано не только с их большей площадью поверхности, но и с истинным электрокаталитическим эффектом.

Полученный результат может быть объяснен тем, что Со и Мо находятся на разных ветвях «вулканообразной» зависимости скорости РВВ от энтальпии связи М–Н. Согласно литературным данным, именно такие системы перспективны для создания катализаторов водородной реакции.

В работе получена зависимость каталитической активности осадков Со–Мо от содержания в них молибдена. В интервале $x(\text{Mo})$ 0–18 ат % повышение содержание молибдена в полученных материалах приводит к существенному увеличению их удельной каталитической активности в РВВ. Однако в дальнейшем удельная каталитическая активность достигает постоянного значения и в интервале $x(\text{Mo})$ 18–42 ат % практически не изменяется, что важно с точки зрения практических приложений по следующей причине. В процессе электрохимического выделения водорода в растворах щелочей происходит обеднение поверхностного слоя осадков Со–Мо по молибдену, обнаруживаемое методом РФЭС, которое может приводить к существенному снижению их каталитической активности. Однако в интервале $x(\text{Mo})$ 18–42 ат % электрокаталитические свойства осадков мало зависят от $x(\text{Mo})$, поэтому активность осадков Со–Мо вследствие частичного удаления молибдена с их поверхности практически не изменяется. В проведенных экспериментах не было обнаружено снижения скорости выделения водорода в течение, по крайней мере, 10 часов электролиза. Понижение содержания молибдена в поверхностном слое электронов менее 18 ат % может приводить к существенному уменьшению скорости РВВ. Однако растворение молибдена может приводить к возрастанию истинной площади поверхности кобальта, что вызывает увеличение тока выделения водорода.

В главе 6 «Электрохимическое получение сплавов молибдена с хромом» рассмотрен процесс получения коррозионностойких сплавов, содержащих Cr и Mo, из растворов на основе соединений Cr(III). В начале главы определены некоторые характеристики процесса электроосаждения хрома из формиатных растворов. При анализе парциальной поляризационной кривой электроосаждения хрома был найден порядок реакции по ионам водорода, равный -1 , что позволяет предположить следующую схему восстановления соединений Cr(III):



(Замедленным, по-видимому, может быть не только перенос первого электрона, но и перенос последующих электронов. Кроме того, следует учитывать, что в процессе электроосаждения хрома в прикатодной области может образовываться пленка, состоящая из гидроксоединений Cr(III)).

Возникающая в результате протекания реакции (26) гидроксильная группа может выступать в роли эффективного мостикового лиганда при восстановлении иона трехвалентного хрома по внешнесферному механизму. Другой особенностью процесса электроосаждения хрома из растворов Cr(III), в отличие от ранее рассмотренных процессов электрокристаллизации сплавов молибдена с металлами группы железа, является накопление в растворе продукта неполного восстановления соединений трехвалентного хрома – комплексов Cr(II).

Стационарная концентрация соединений Cr(II), устанавливающаяся в процессе электролиза, соответствует равенству скоростей реакций $\text{Cr(III)} + e \rightarrow \text{Cr(II)}$ и $\text{Cr(II)} + 2e \rightarrow \text{Cr}$. Она зависит от типа лиганда, применяющегося для приготовления раствора «трехвалентного» хромирования. Согласно подавляющему большинству литературных данных, в процессе электровосстановления Cr(III) не образуется сколь-нибудь устойчивых соединений Cr(I), что отличает этот процесс от реакций электроосаждения кобальта и никеля.

При электроосаждении хрома из растворов Cr(III) не удастся получить осадки, содержащие более 2 масс % молибдена. По-видимому, это связано с тем, что механизм электровосстановления соединений Cr(III) существенно отличается от процессов электровосстановления металлов группы железа. Следует отметить, что введение соединений молибдена в состав формиатного раствора для электроосаждения хрома приводило к небольшому смещению парциальной поляризационной кривой электроосаждения хрома (i_{Cr}) в область менее отрицательных потенциалов. Этот

результат принципиально отличается от ранее рассмотренных закономерной электроосаждения молибдена с металлами группы железа, когда вследствие адсорбции молибденсодержащих частиц введение соединений Mo(VI) в раствор приводило к снижению i_{Co} и i_{Ni} . Возможно, что без такой адсорбции невозможно получение сплавов со значительным содержанием молибдена.

Даже небольшое включение молибдена в состав катодного осадка приводит к существенному уменьшению анодных токов растворения хрома в присутствии хлорид-ионов (табл.7). Это позволяет надеяться на то, что на основе подобных систем могут быть созданы эффективные коррозионностойкие покрытия для защиты металлов в средах, содержащих хлориды.

Табл. 7. Анодная плотность тока растворения осадков индивидуального хрома и сплава хром-молибден в 0.5М серной кислоте, содержащей хлорид-ионы, при различных значениях потенциала электрода. Осадки нанесены на поверхность платины.

	Концентрация NaCl , моль/л	Анодная плотность тока $i_{ан} \times 10^3, A/cm^2$	
0.4	0	Cr	0.004
		Cr–Mo	<0.002
	0.1	Cr	0.009
		Cr–Mo	<0.002
	0.2	Cr	0.156
		Cr–Mo	0.007
1.0	0	Cr	0.004
		Cr–Mo	<0.002
	0.1	Cr	0.134
		Cr–Mo	0.022
	0.2	Cr	0.490
		Cr–Mo	0.027

В работе были получены коррозионностойкие покрытия Ni–Cr–Mo. При попытке их электроосаждения из растворов, содержащих соединения Mo(VI), оказалось, что предельная толщина таких осадков составляет ~ 5 мкм. При дальнейшем осаждении качество получаемых покрытий резко ухудшалось: наблюдалось интенсивное образование оксидов молибдена, приводящее к получению осыпающегося осадка черного цвета. По этой причине состав растворов, применяющихся для получения более

толстых слоев сплава Ni–Cr–Mo, был изменен: в него вводили предварительно приготовленные соединения Mo(III). Это позволило избежать возможности образования MoO₂ на катоде. В этих условиях ограничения по толщине были преодолены: стало возможным получать покрытия удовлетворительного качества толщиной до 30 мкм. Катодные осадки содержали ~ 10–15 масс.% Cr, 1–2 масс.% Mo и никель. Выход по току составлял 15 – 20 %.

При исследовании стойкости полученных осадков в среде 0.5 М H₂SO₄ оказалось, что введение хлорид-ионов в коррозионную среду до концентрации 1.0 моль/л не приводит к ухудшению характеристик пассивного состояния (рис. 5). Небольшие токи, наблюдающиеся при потенциалах 0.6 – 1.1 В (с.в.э.) в среде 0.5 М серной кислоты, по-видимому, связаны с окислительно-восстановительным переходом соединений молибдена, входящих в состав пассивной пленкой. В экспериментах, проведенных в потенциостатическом режиме, токи при этих потенциалах достаточно быстро уменьшались до практически нулевых значений (рис.5, врезка). Разрушения сплава Ni–Cr–Mo и накопления продуктов коррозии при потенциостатировании в области потенциалов 0.6 – 1.1 В (с.в.э.) обнаружено не было. Потенциостатические транзиенты тока (рис.23, врезка) хорошо аппроксимируются уравнением $I_{ан} = A \times t^{-B} \times \exp(Ct)$, соответствующему росту пассивной пленки на никельсодержащих сплавах.

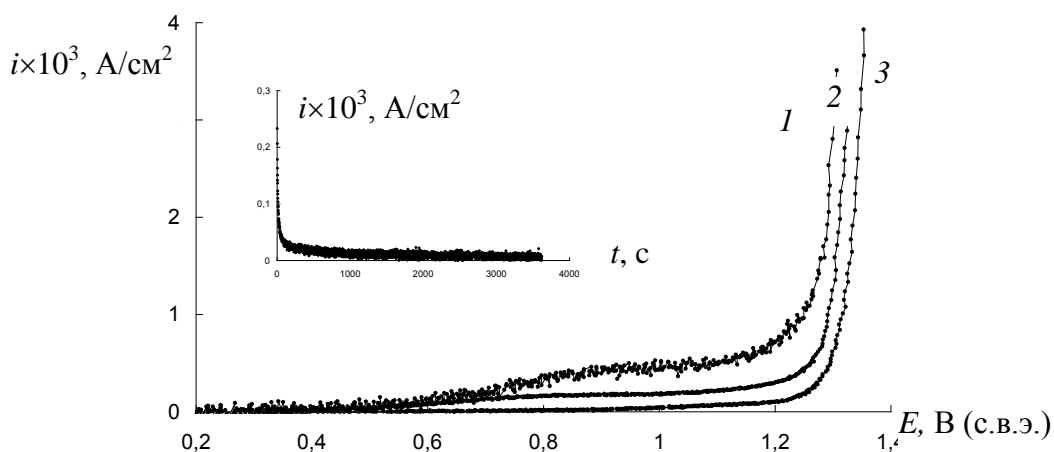


Рис. 5 Анодные поляризационные кривые осадков Ni–Cr–Mo в 0.5 М серной кислоте. Концентрация хлорида натрия в коррозионной среде (моль/л): 1 – 0; 2 – 0.5; 3 – 1.0. Основа – платина. Скорость развертки потенциала 1 мВ/с. На врезке – анодные токи при анодной поляризации Ni–Cr–Mo/Pt-электрода в 0.5 М серной кислоте ($E = 0.95$ В (с.в.э.)).

Количество сквозных пор в осадках Ni–Cr–Mo, влияющее на их защитную способность, уменьшается до постоянного значения (<2 пор/см²) при толщине нанесенного покрытия более 15 мкм. Коррозионная стойкость и защитная способность покрытий

были оценены путем длительной выдержки медных образцов с нанесенным покрытием (15 мкм) в соответствующей коррозионной среде. Полученные при этом результаты приведены в табл.8.

Табл. 8. Состав коррозионной среды после экспозиции в ней Ni–Cr–Mo/Cu-образца 0.5 M NaCl, 28 суток

Определяемый элемент	c , мг/л	Плотность тока растворения металла, А/см ²
Ni	< 0.1	<10 ⁻⁸
Cr	< 0.07	<10 ⁻⁸
Mo	< 0.05	<10 ⁻⁸
Cu	4.3±0.2	(5.5±0.2)×10 ⁻⁸

Определяемый элемент	2.5 M HCl, 2 суток c , мг/л	Анодная плотность тока растворения, А/см ²
Ni	2.3±0.2	(4.4±0.4)×10 ⁻⁷
Cr	30±2	(9.7±0.6)×10 ⁻⁶
Mo	< 0.33	<1.1×10 ⁻⁷
Cu	7.3±0.3	(1.3 ±0.1)×10 ⁻⁶

В растворе хлорида натрия покрытия Ni–Cr–Mo характеризуются хорошими коррозионной стойкостью и защитной способностью. В соляной кислоте растворение сплава происходит, причем наблюдается селективная коррозия: в раствор переходит хром, а никель и молибден накапливаются в поверхностном слое осадка. Таким образом, электролитическое покрытие Ni–Cr–Mo перспективно в качестве коррозионно-стойкого в хлоридсодержащих средах.

Выводы

1. В зависимости от потенциала электрода в процессе электроосаждения может быть получен широкий спектр электродных осадков, содержащих Мо в степени окисления от +6 до 0. Образование таких материалов происходит как вследствие адсорбции Мо-содержащих частиц, так и в результате процессов их электровосстановления.

2. Соединения Мо(VI) способны к адсорбции при положительных значениях потенциала электрода (без восстановления), этот процесс может быть описан в рамках электрохимической теории адсорбции. Обнаруженное явление обуславливает возможность контролируемого синтеза анодных материалов, содержащих Мо(VI) (например, $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -электродов).

3. На $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодах происходит селективное выделение кислорода в хлоридсодержащих средах в интервале pH 2.5–11.0. Природа селективности и, соответственно, вольтамперометрические характеристики таких электродов зависят от кислотности раствора (в интервале pH 2.0–8.0).

4. В процессе совместного электроосаждения соединений Mo(VI) с платиной в области потенциалов 0.05–0.70 В (о.в.э.) может быть получен композитный материал Pt–MoO_x. Протекание процесса неполного восстановления соединений Mo(VI) не влияет на структуру электроосажденной платины. Полученные осадки проявляют каталитическую активность в процессах электровосстановления кислорода, электроокисления СО и метанола. Существенным недостатком таких электродов является их деградация в метанольных растворах.

5. Методом контактного вытеснения могут быть получены Pt(Mo)- и Pd(Mo)-электроды, проявляющие каталитическую активность в реакциях электроокисления монооксида углерода и метанола, вызванную образованием оксидов на поверхности молибдена и частичным окислением ими прочносвязанных продуктов хемосорбции по межфазным границам.

6. В присутствии металла группы железа и лигандов в результате электровосстановления на катоде могут быть получены сплавы, содержащие Мо в металлическом состоянии. Протекание процессов «индуцированного» соосаждения приводит к практически полному прекращению реакций неполного восстановления соединений Mo(VI). В процессе соосаждения происходит частичная блокировка поверхности электрода частицами различной природы, т.е. протекают адсорбционные явления.

7. Осадки Со–Мо, полученные электроосаждением, проявляют заметную электрокаталитическую активность в процессе выделения водорода. Увеличение $i(H_2)$ происходит как за счет увеличения истинной площади поверхности электрода, так и за счет собственной электрокаталитической активности.

8. Метод электрохимического осаждения могут быть получены сплавы Cr–Мо и Ni–Cr–Мо, содержащие до 2 (масс.)% молибдена, проявляющие высокую коррозионную стойкость в хлоридсодержащих средах.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Журналы, включенные в перечень ВАК

1. **Кузнецов В.В.**, Винокуров Е.Г., Азарко О.Е., Кудрявцев В.Н. Кинетика катодных реакций в электролитах на основе сульфата трехвалентного хрома.// Электрохимия. 1999. Т.35. №6. С.779–780.
2. **Кузнецов В.В.**, Винокуров Е.Г., Кудрявцев В.Н. Влияние гидродинамических условий электролиза на кинетику катодных процессов в электролитах на основе сульфата хрома(III).// Электрохимия. 2000. Т.36. №7. С.853–858.
3. **Кузнецов В.В.**, Винокуров Е.Г., Кудрявцев В.Н. Кинетика электровосстановления ионов трехвалентного хрома в сернокислых растворах.// Электрохимия. 2001. Т.37. №7. С.821–825.
4. **Кузнецов В.В.**, Павлов М.Р., Кузнецов К.В., Кудрявцев В.Н. Кинетика катодных процессов в аммиачно-цитратном электролите для осаждения сплава никель-молибден.// Электрохимия. 2003. Т.39. №12. С.1494–1498.
5. Грубин С.Д., Григорян Н.С., Акимова Е.Ф., **Кузнецов В.В.**, Харламов В.И., Ваграмян Т.А. Аморфные адгезионные фосфатные слои с улучшенными защитными свойствами.// Гальванотехника и обработка поверхности. 2003. Т.ХI. №3. С.35–42.
6. **Кузнецов В.В.**, Павлов М.Р., Зимаков Д.И., Чепелева С.А., Кудрявцев В.Н. Восстановление молибдат-ионов в растворах, содержащих ионы аммония.// Электрохимия. 2004. Т.40. №7. С.813–819.
7. Винокуров Е.Г., **Кузнецов В.В.**, Бондарь В.В. Водные растворы сульфата хрома (III): моделирование равновесного состава и физико-химических свойств.// Координационная химия. 2004. Т.30. №7. С.530–539.
8. **Кузнецов В.В.**, Тураев Д.Ю., Кругликов С.С., Кудрявцев В.Н. Стабилизация кислотности электролита хромирования на основе сульфата хрома (III) при помощи ионообменных мембран.// Электрохимия. 2004. Т.40. №10. С.1189–1194.
9. **Кузнецов В.В.**, Павлов М.Р., Чепелева С.А., Кудрявцев В.Н. Влияние концентрации ионов аммония и цитрат-ионов на кинетику катодных реакций при электроосаждении сплава никель-молибден.// Электрохимия. 2005. Т.41. №1. С.83–90.

10. **Кузнецов В.В.**, Чепелева С.А., Гольдин М.М., Кудрявцев В.Н., Фатеев В.Н., Волков А.Г. Особенности кинетики выделения кислорода на $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x)\text{O}_{2+x}$ -анодах с подслоем оксидов иридия и платины.// Электрохимия. 2005. Т.41. №9. С.1050–1058.
11. **Кузнецов В.В.**, Морозова Н.В., Кудрявцев В.Н. Хроноамперометрические исследования в аммиачно-цитратном электролите для осаждения сплава никель-молибден.// Электрохимия. 2006. Т.42. №6. С.741–745.
12. **Кузнецов В.В.**, Бондаренко З.В., Пшеничкина Т.В., Морозова Н.В., Кудрявцев В.Н. Электроосаждение сплава кобальт-молибден из аммиачно-цитратного электролита.// Электрохимия. 2007. Т.43. №3. С.367–372.
13. **Кузнецов В.В.**, Калинкина А.А., Пшеничкина Т.В. Электрохимические свойства композитных материалов на основе платины, модифицированной соединениями молибдена.// Электрохимия. 2007. Т.43. №7. С.815–821.
14. **Кузнецов В.В.**, Матвеев Д.В. Электроосаждение сплава хром-молибден из электролита на основе сульфата хрома (III).// Электрохимия. 2008. Т.44. №6. С.796–801.
15. **Kuznetsov V.V.**, Shmakova O.A., Kolesnikov V.A., Evseev A.K., Volkov A.G., Goldin M.M. Electrochemical Behavior of Manganese-Molybdenum Oxide Anodes in Chloride-Sulfate Aqueous Solutions.// Journal of Electrochemical Society. 2008. V.155. Issue 10. P.D671–D674.
16. **Кузнецов В.В.**, Калинкина А.А., Пшеничкина Т.В., Балабаев В.В. Электрокаталитические свойства осадков сплава кобальт-молибден в реакции выделения водорода.// Электрохимия. 2008. Т.44. №12. С.1449–1457.
17. **Кузнецов В.В.**, Калинкина А.А., Подловченко Б.И., Максимов Ю.М. Деграция композитного электрокатализатора Pt-MoOx в метанольных растворах.// Электрохимия. 2009. Т.45. №10. С.1307–1310.
18. **Кузнецов В.В.**, Пшеничкина Т.В. Кинетика катодных реакций при электроосаждении сплава кобальт-молибден.// Электрохимия. 2010. Т.46. №4. С.423–432.
19. **Кузнецов В.В.**, Кавыршина К.В., Подловченко Б.И., Максимов Ю.М. Окисление метанола на Pt(Mo)-электродах, полученных методом гальванического вытеснения.// Электрохимия. 2010. Т.46. №12. С.1446–1452.

20. **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.

21. **Кузнецов В.В.**, Кавыршина К.В., Подловченко Б.И. Особенности формирования и электрокаталитические свойства осадков Pd на Mo, полученных гальваническим вытеснением.// Электрохимия. 2012. Т.48. С.513–520.

22. **Kuznetsov V.V.**, Kavyrshina K.V., Podlovchenko B.I. Carbon Monoxide Adsorption and Electrooxidation at a Pd(Mo) Electrode Prepared by Galvanic Displacement.// Mendeleev Communication 2012. V.22. Issue 14. P.206–207.

23. **Кузнецов В.В.**, Голянин К.Е., Пшеничкина Т.В. Электроосаждение сплава железо-молибден из аммиачно-цитратного электролита.// Электрохимия. 2012. Т.48. №10. С.

24. **Кузнецов В.В.**, Колесников В.А., Гольдин М.М. Адсорбция соединений Mo(VI) на активированных углях.// Химическая промышленность сегодня. 2012. Т.10. №8. С.18–23.

Были опубликованы тезисы докладов на следующих конференциях

1. 8th International Frumkin Symposium “Kinetics of electrode processes”. Moscow, 18-22 October 2005. 3 тезисов докладов, общий объем 3 страницы

2. 9th International Frumkin Symposium “Kinetics of electrode processes”. Moscow, 24-29 October 2010. 2 тезисов докладов, общий объем 2 страницы

3. 3-я Международная конференция «Покрытия и обработка поверхности». Москва 12-14 апреля 2006 г. 2 тезисов докладов, общий объем 4 страницы

4. Коррозия металлов и антикоррозионная защита. Научно-практическая конференция. Тез.докл. Москва, РХТУ, 2006. 2 тезисов докладов, общий объем 6 страниц

5. 7-я Международная выставка и конференция «Покрытия и обработка поверхности», 17-19 марта 2010 г., 2 тезисов докладов, общий объем 6 страниц

6. III Международная научно-техническая конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». 3-7 октября 2011 г. Плес, Ивановская область, Россия., 2 тезисов докладов, общий объем 2 страницы

7. Eurointerfinish, 2005. Barselona, 12-13 May, 2005. 1 тезисы доклада, 1 страница