

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Кладити Софья Юрьевна

**Электроосаждение оксидных материалов,
модифицированных соединениями
молибдена (VI) и их функциональные
свойства**

051703 Технология электрохимических процессов и защиты от коррозии.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель
Д.х.н. Кузнецов В.В.

Москва – 2015

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	9
1.1 Кинетика и механизм реакции электрохимического выделения кислорода на оксидных электродах.....	9
1.2 Некоторые закономерности анодного выделения хлора.....	15
1.3 Составы растворов, применяемых для анодного осаждения оксидных материалов; структура и свойства электродных осадков.....	19
1.3.1 Электроосаждение диоксида марганца.....	20
1.3.2 Электроосаждение диоксида свинца.....	21
1.3.3 Электроосаждение оксидов таллия.....	24
1.4 Особенности строения межфазной границы оксид/электролит.....	25
1.5 Процессы на поверхности оксидов при наложении внешней поляризации.....	28
1.6 Проблема селективности анодных материалов и возможные пути ее решения...	30
Выводы по литературному обзору.....	34
Постановка задач исследования.....	34
ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	36
2.1 Рабочие растворы и реактивы.....	36
2.2 Изготовление электродов, модифицированных соединениями молибдена (VI)...	37
2.2.1 Приготовление Ti/IrO ₂ /Mn _{1-x} Mo _x O _{2+x} -электродов.....	37
2.2.2 Приготовление Ti/PtO _x /Pb _{1-x} Mo _x O _{2+x} -электродов.....	40
2.2.3 Электроосаждение оксидов таллия (в том числе модифицированных соединениями молибдена).....	41
2.3 Определение морфологии полученных электродных осадков методом сканирующей электронной микроскопии и проведение локального микроанализа	41
2.4 Определение химического состава поверхностных слоев электродов и степени окисления элементов в нем методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).....	42
2.5 Определение фазового состава полученных материалов.....	43
2.6 Определение истинной площади оксидных материалов методом Брунауэра-Эммет-Теллера (БЭТ).....	43

2.7	Определение изоэлектрической точки оксидных материалов и их поверхностного заряда методом потенциометрического титрования суспензии оксида.....	44
2.8	Проведение поляризационных измерений.....	44
2.9	Препаративный электролиз. Определение выхода по току хлора на разработанных электродных материалах.....	45
2.10	Изучение кинетики реакции электровосстановления диклорода вращающегося дискового электрода (ВДЭ) в растворах, полученных с использованием $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодов.....	46
	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	47
	ГЛАВА 3 Электроосаждение высших оксидов некоторых р-элементов (Pb и Tl), модифицированных соединениями молибдена.....	47
3.1	Электрокристаллизация оксидов таллия в присутствии соединений молибдена (VI).....	47
3.2	Электроосаждение оксидов свинца, модифицированных соединениями молибдена (VI), структура и свойства полученных осадков.....	55
3.3	Функциональные свойства анодов из диоксида свинца, модифицированные соединениями Mo(VI).....	59
	ГЛАВА 4 Смешанные оксиды марганца и молибдена и их функциональные свойства.....	61
4.1	Изготовление марганцево-молибденовых анодов методом электроосаждения....	61
4.2	Химически и фазовый состав $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодов.....	62
4.3	Истинная площадь поверхности $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодов.....	73
4.4	Анодное поведение $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодов в сульфат-содержащих средах.....	76
4.5	Электролиз хлорид-содержащих сред с использованием $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодов при различных рН раствора.....	82
4.6	Проблемы селективности работы $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодов в растворах, содержащих F^- , Br^- и I^- -ионы.....	90
4.7	Причины деградации активного слоя $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодов при длительном электролизе в хлоридсодержащих средах.....	96
4.8	Повышение устойчивости $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодов в присутствии Cl^- -ионов с помощью буферирования прианодного слоя.....	99

ВЫВОДЫ.....	107
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	108

ВВЕДЕНИЕ

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. 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, использующихся 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 электродиализа морской воды. Однако следует отметить, что

область применения таких электродных материалов не ограничивается лишь этим. Например, получающиеся при электролизе хлорид-содержащих 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 исследована, 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, свинца и таллия, модифицированных соединениями молибдена(VI). Установление структуры и свойств полученных электродных материалов. Определение селективности и устойчивости разработанных материалов на основе оксидов марганца и молибдена при различных pH раствора.

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 $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодах 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 Mo(VI) оказывают влияние на электрокристаллизацию оксидов *p*-элементов в высших степенях окисления (на примере оксидов таллия и свинца). Модифицирование β -PbO₂ 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 O₂ 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 -PbO₂ 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 электролизе сульфат- и хлоридсодержащих растворов с использованием $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодов образуют 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 буферизирующих добавок. Кроме того, автор лично подготавливал образцы для физических и физико-химических методов исследования и интерпретировал полученные результаты.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Кинетика и механизм реакции электрохимического выделения кислорода на оксидных электродах

Анодная реакция выделения кислорода происходит на поверхности металлических и оксидных электродов в области сильно анодных потенциалов. Согласно [1] равновесный термодинамический потенциал кислородной реакции равен

$$E_{\text{O}_2}^p = 1.229 - 0.059\text{pH} \quad (\text{при } T = 298.15 \text{ K}) \quad (1.1)$$

Однако выделение кислорода протекает со значительным перенапряжением при гораздо более положительных потенциалах анода [2]. Среди особенностей реакции выделения кислорода можно отметить следующее:

1. Выделение кислорода может происходить как из молекул воды, так и из гидроксид-ионов в зависимости от pH раствора;

2. Выделение кислорода происходит в области анодных потенциалов, поэтому даже в тех случаях, когда рассматривают эту реакцию на металлических электродах, следует учитывать, что поверхность металла покрыта пленкой фазового оксида. Пористые оксиды, образующиеся на поверхности электрода, играют ключевую роль в кинетике выделения кислорода [3–6]. В ряде случаев они могут катализировать реакцию электрохимического выделения O_2 . В экспериментах с изотопом кислорода ^{18}O [7] было доказано, что атомы кислорода, входящие в состав оксидной пленки, переходят в газообразный кислород, выделяющийся на аноде.

3. Промежуточные продукты электроокисления, такие как H_2O_2 , HO_2^- в незначительных количествах образуются при электрохимическом выделении кислорода. Это обычно объясняют тем, что такие частицы неустойчивы в области выделения O_2 . Выход по току перекиси водорода зависит от pH среды и состава раствора.

По причине существования на поверхности электрода пленки фазового оксида границу раздела платина – раствор схематически можно изобразить следующим образом (рис. 1).

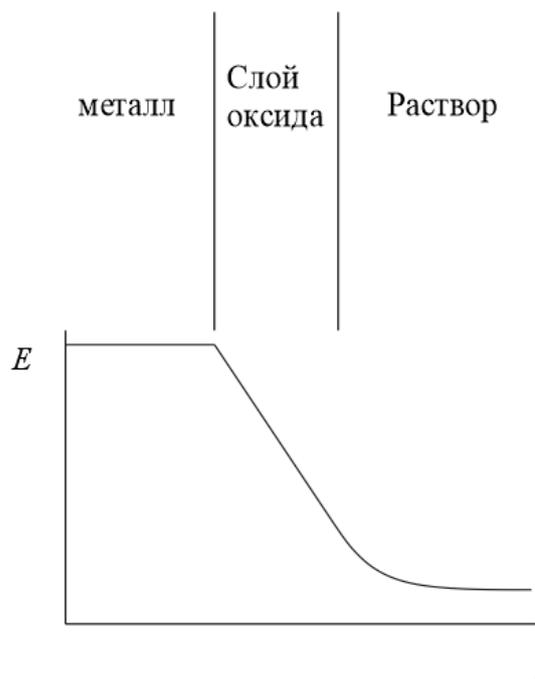


Рис. 1 Схематическое изображение межфазной границы металл – раствор при реакции электрохимического выделения кислорода

Степень заполнения поверхности платинового электрода хемисорбированным кислородом зависит от потенциала электрода. На платине заполнение хемисорбированным кислородом достигает монослоя к потенциалу 1.4 – 1.5 В [8]. Характер связи кислорода с платиной тоже в существенной степени зависит от потенциала: если при $E < 1.1$ В на поверхности электрода существуют лишь адсорбированные частицы (ОН, О), то выше этого значения начинается формирование поверхностного оксида платины по механизму «обмена местами», протекающему между адсорбированными на поверхности электрода частицами и атомами платины, которые покидают свои места в кристаллической решетке металла. Отмечают [8], что стехиометрия пленки, существующей на платине в области анодных потенциалов, в сильной степени зависит от концентрации электролита, рН, температуры и может меняться от 1.6 до 3 атомов кислорода на атом платины.

Существенное значение имеют толщина пленки и ее электропроводность. Отмечают, что в случае относительно тонких оксидных пленок, формирующихся на поверхности платинового электрода в кислых растворах, может осуществляться туннельный перенос электрона через слой оксида [2]. Важны также степень гидратации оксидной пленки и ее состояние в условиях высокой напряженности электрического поля, которое существует в области межфазной границы.

Анионы, входящие в состав электролита, могут адсорбироваться на поверхности пленки фазового оксида и влиять на кинетику электродной реакции [9,10]. В работе [10] отмечается, что выход по току пероксида водорода зависит от состава раствора. Для изучения адсорбции различных частиц при анодных потенциалах используют различные методы. Во-первых, это прямые радиохимические измерения, проведенные в 60 – 70-ые годы прошлого века [11]. Следует отметить, что прерывание поляризации и отмывка электрода при радиохимических исследованиях могут влиять на точность результатов эксперимента [8]. Вторым методом, использующимся для изучения адсорбции в области анодных потенциалов, - это импедансные измерения. Они позволяют проводить исследования *in situ*, но однозначная интерпретация полученных данных зачастую затруднена.

Полученные к настоящему моменту времени результаты по адсорбции на оксидных пленках в области положительных потенциалов электрода сводятся к следующему [8]. Во-первых, была обнаружена адсорбция органических веществ в области анодных потенциалов, во-вторых, выяснилось [12], что адсорбция катионов Cs^+ и Tl^+ на платине характеризуется сложной полиэкстремальной зависимостью от потенциала. Адсорбционные явления, безусловно, оказывают непосредственное влияние на кинетику протекающих на аноде реакций.

Скорость реакции электрохимического выделения кислорода существенно зависит от материала электрода. В работе [13] показано, что существует линейная корреляция между скоростью реакции выделения кислорода на благородных металлах и энтальпией адсорбции частиц OH^- на них. В [14] проанализированы экспериментальные данные по скорости реакции выделения кислорода на большом количестве оксидных материалов. При этом была обнаружена «вулканообразная» зависимость между энтальпией реакции перехода из низшей степени окисления металла, образующего оксид, в высшую и перенапряжением выделения кислорода. Очевидно, что, поскольку поверхность металла в условиях выделения кислорода покрыта пленкой оксида, то такая зависимость должна наблюдаться и для металлических электродов. Наименьшим напряжением выделения кислорода характеризуется IrO_2 - и RuO_2 -электроды.

Диоксидиридиевые аноды, модифицированные определенными типами оксидов, широко используются в современной электрохимии [14]. В настоящее время

удалось добиться наноструктурированного состояния оксида [15,16] с диаметром частиц < 10 нм, что в определенных условиях позволяет существенно снизить перенапряжение выделения кислорода. Работа [16] интересна тем, что для получения наноструктурированного состояния частиц в каталитическом слое в ней используются электрохимические методы. Заслуживают упоминания электродные материалы на основе диоксида иридия, модифицированные другими элементами, например, $\text{Ir}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{Ir}_x\text{Sn}_{x-1}\text{O}_2$, $\text{Ir}_x\text{Ta}_{x-1}\text{O}_2$ [17], Ti/Pt-IrO_2 [18], $\text{IrO}_2/\text{Nb-TiO}_2$ [19]. Для их синтеза используются термолиз [17,18] или золь-гель [19] методы. В работе [20] сообщается, что существенного улучшения электрохимических характеристик анодов из диоксида иридия удастся добиться путем модификации их поверхностных слоев при помощи F^- -ионов. В экспериментах, проведенных в растворе 1М хлорной кислоты (растворителем была H_2^{18}O), было показано [21], что, как и в случае платиновых электродов, в состав газов, выделяющихся на аноде, входит кислород из поверхностных слоев IrO_2 , т.е. материал анода принимает непосредственное участие в процессе электрохимического выделения O_2 .

В работе [22] показано, что в процессе электрохимического выделения кислорода в кислых растворах на RuO_2 «работает» окислительно-восстановительная пара Ru(IV)/Ru(III) . Количество активных мест на поверхности электрода может быть определено по данным циклической вольтамперометрии. В цитируемой работе проведена корреляция между количеством активных центров на поверхности электрода и электрокаталитической активностью в реакции выделения кислорода и на основании проведенного анализа найдено оптимальное количество диоксида рутения в смеси $\text{TiO}_2+\text{RuO}_2$

В качестве анодного материала в прикладной электрохимии традиционно используется PbO_2 . Вследствие того, что потенциалы анода при электролизе достигают сильно положительных значений (что принципиально отличается от анодов на основе диоксида иридия, описанных выше), на аноде становится возможным выделение озона [23-25]. Как и в ранее рассмотренных случаях, в механизме процессов анодного выделения дикислорода и озона существенную роль играют атомы кислорода, входящие в состав оксидного слоя. Отмечается [26,27], что именно вакансии ионов O^{2-} в поверхностных слоях оксидного материала оказывают влияние на электрокаталитические свойства и, что особенно важно, на устойчивость оксидных

материалов в процессе реального электролиза. Состав оксидных слоев на анодах из диоксида свинца, в принципе, можно изменять. Например, введение сурьмы в состав свинцовых анодов [28], применяемых при электролизе растворов серной кислоты, увеличивает количество кислорода (как элемента) в поверхностном слое, что приводит к снижению перенапряжения выделения O_2 и к увеличению скорости коррозии анода. В литературе описаны аноды из диоксида свинца, легированные атомами церия [29], серебра [30], висмута [31] и других элементов. Отмечают, что в случае совместного электроосаждения PbO_2 с церием [29] и висмутом [31] эти элементы включаются в состав анодного осадка. Соединения висмута уменьшают скорость электрокристаллизации диоксида свинца из-за их адсорбции на поверхности растущего осадка PbO_2 . Это влияет на электрохимические свойства получаемых анодов. Например, перенапряжение выделения кислорода на анодах из диоксида свинца, легированных висмутом, возрастает. В литературе также описаны способы модификации поверхности анодов из PbO_2 фторид-ионами [27]. Такая обработка уменьшает количество вакансий в слое диоксида свинца, что существенно увеличивает устойчивость разработанного анодного материала.

В [32] с целью уменьшения перенапряжения выделения кислорода проведена модификация анода из диоксида свинца оксидами кобальта. Полученный анод использовали в щелочных средах и определили кинетические характеристики анодной реакции. Были получены тафелевский наклон 60 мВ и первый порядок реакции по ионам OH^- .

На электрохимические свойства получаемых анодов из PbO_2 в существенной степени влияет морфология электродных осадков. В [33] электрохимическим способом получен микропористый трехмерный осадок PbO_2 с достаточно развитой поверхностью ($46 \text{ м}^2/\text{г}$). В цитируемой работе отмечается, что, в отличие от гладких и плоских осадков диоксида свинца скорость электроокисления органических загрязнителей на таких анодах существенно выше.

В качестве анодного материала достаточно часто используется оксид марганца (IV). Следует отметить, что MnO_2 образует множество различных модификаций [34]. Далеко не все модификации диоксида марганца обладают достаточной электропроводностью. Для электрохимических приложений обычно используют так называемый «электрохимический MnO_2 ». Он имеет приблизительный состав $MnO_{1.93}$ и

состоит из фрагментов структур рамделлита и пиролюзита и содержит тунелли различных размеров, а также большое число дефектов [35]. В [36] указывается на то, что модификация диоксида марганца может оказать существенное влияние на кинетические параметры реакции восстановления кислорода. В цитируемой работе проведено сравнение электрохимических свойств C/MnO_2 -электродов на основе $\alpha-MnO_2$ и $\varepsilon-MnO_2$ в реакции электровосстановления кислорода в щелочной среде. Показано, что электрохимическая активность $\varepsilon-MnO_2$ существенно выше по сравнению с $\alpha-MnO_2$, что вызвано большей скоростью внедрения протона в кристаллическую решетку оксида и является структурно-чувствительным процессом. Отмечается, что для электрода на основе $\varepsilon-MnO_2$ существенная доля кислорода восстанавливается по двухэлектронному пути, что приводит к накоплению частиц HO_2^- в растворе. Образование перекиси водорода (ионов HO_2^-) авторы [36] связывают с присутствием структурных дефектов на поверхности оксидного электрода. Не исключено, что влияние кристаллографической модификации диоксида марганца оказывает влияние и на кинетические параметры реакции выделения кислорода.

Большой интерес представляет установление природы активных центров диоксидомарганцевых анодов в реакции выделения кислорода. В [37] исследованы кинетика и механизм анодного выделения кислорода на IrO_2/MnO_2 -электродах, полученных термолизом. В 0.5 М растворе серной кислоты авторами были обнаружены два tafelевских наклона 62 и 135 мВ/декаду. Высказано предположение, что природа адсорбированного на поверхности электрода интермедиата оказывает влияние на устойчивость диоксидомарганцевых анодов в процессе длительного электролиза. В [38] механизм реакции выделения кислорода исследован методом электрохимического импеданса. На основании составления эквивалентных схем найдены основные параметры эквивалентной электрохимической схемы и обнаружено, что сопротивление переноса заряда R_{ct} имеет небольшую величину. Это свидетельствует о том, что диоксидомарганцевые аноды могут быть хорошими электрокатализаторами реакции выделения кислорода.

Предположение о влиянии механизма выделения кислорода на скорость деградации диоксидомарганцевых анодов было подтверждено в [39]. Ускоренная деградация MnO_2 -электродов, наблюдающаяся в области достаточно положительных потенциалов анода, по мнению авторов цитируемой работы, связана со сменой

адсорбированного на поверхности электрода интермедиата по сравнению с менее положительными значениями. С другой точки зрения, в [39] сообщается, что в процессе термического нанесения диоксида марганца удается создать компактную морфологию осадка, и границы Ti/IrO_2 не принимают участия в электродных реакциях. Процесс химического растворения MnO_2 авторы [39] считают маловероятным.

Для повышения устойчивости диоксидомарганцевых анодов применяют их модифицирование различными элементами. В [40] высказано предположение, что выделение кислорода происходит на активных центрах Mn(III) . Соединения Co(III) могут адсорбироваться на этих активных центрах, что приводит к существенному увеличению скорости выделения кислорода, т.е. к электрокатализу. Промотирующая роль соединений кобальта подтверждается тем, что даже небольшая адсорбция Co(III) приводит к существенному увеличению скорости анодного выделения кислорода.

Допирование диоксидомарганцевых электродов различными элементами, такими как серебро [41,42] и никель [43] используется для улучшения характеристик катодных материалов в реакции восстановления кислорода, что находит практическое применение при разработке источников тока. Модифицирование MnO_2 перспективно и для анодных материалов. В [44] показано, что допирование перовскита ионами K^+ существенно улучшает характеристики электродов, как в реакции катодного восстановления кислорода, так и в процессе анодного выделения O_2 в сильнощелочных растворах.

Следует отметить, что материалы на основе MnO_2 обладают существенной поляризационной емкостью (псевдоемкостью) и перспективны для суперконденсаторов. Показано, что введение железа [45], олова [46] существенно улучшает характеристики электродов.

Существенное влияние на электрохимические свойства диоксида марганца оказывают структура и морфология каталитического слоя.

1.2 Некоторые закономерности анодного выделения хлора

Механизм анодного выделения хлора на оксидных материалах был предметом исследования во многих работах [47,48]. В [47,48] предложен ступенчатый механизм выделения хлора на оксидных рутениево-титановых анодах (ОРТА):



На первой стадии (реакция 1.2) происходит адсорбция хлорид-иона на поверхности оксида, сопровождающаяся переносом заряда. В результате на поверхности электрода образуется адатом хлора. Автор [47,48] предполагает, что в дальнейшем происходит перенос еще одного электрона (реакция 1.3) и образуется хлор в положительной степени окисления. Именно эта стадия является замедленной. В дальнейшем происходит десорбция хлора с поверхности оксида (реакция 1.4), связанная с протеканием реакции рекомбинации между $\text{Cl}(+I)$ и Cl^- .

В цитируемой работе выведено кинетическое уравнение для процесса выделения хлора на оксидных электродах:

$$i = 2Fk_a \times c(\text{Cl}^-) \times \exp\left[\frac{(1 + \beta)EF}{RT}\right] \quad (1.5)$$

где k_a – измеренная константа скорости, β – кажущийся коэффициент переноса.

Если приведенная формула справедлива, то должен наблюдаться тафелевский угол наклона 40 мВ и первый порядок реакции по хлорид-ионам, что согласуется с экспериментальными данными. Аналогичные механизмы анодной реакции выделения хлора предложены и в [49]. В [49] рассмотрено влияние рН на кинетику и механизм реакции анодного выделения хлора на широком круге оксидных материалов (RuO_2 , IrO_2 , Co_3O_4 , NiCo_2O_4 , $\text{RuO}_2 + \text{IrO}_2$ и на границах решетки RuO_2) и обнаружен -1 порядок реакции по ионам гидроксония, в то время как на анодах реализуется нулевой порядок реакции по H^+ -ионам. Отрицательный порядок реакции по ионам водорода был объяснен следующим образом. Адсорбции хлорид ионов на поверхности электрода предшествует образование активных центров по реакции:



где S – атом металла на поверхности электрода (surface).

Адсорбция хлорид-ионов происходит на частицах S–OH с образованием поверхностного комплекса приблизительного состава S–OHCl, который и является электрохимически активным. Понятно, что, поскольку в предшествующем лимитирующей стадии переноса электрона равновесии ионы H^+ находятся в правой части уравнения, должен наблюдаться -1 порядок реакции по ионам водорода. В ряде

случаев активный центр на поверхности электрода образуется по дальнейшей реакции отщепления протона:



В этом случае наблюдается -2 порядок реакции по ионам водорода. Нулевой порядок реакции по ионам водорода в случае кристаллического RuO_2 объясняется в [49] следующим образом. Процесс подготовки электродного материала включает термообработку, что приводит к гидрофобизации поверхности. По этой причине на поверхности электрода изначально присутствуют группы $S - OH$, на которых и происходит адсорбция хлорид-ионов.

В [50] предпринята попытка установить взаимосвязь между электронным строением атома d -металла, образующего оксид и кинетикой выделения хлора на нем. В результате реакции



образуется координационно ненасыщенный комплекс на поверхности электрода с наполовину заполненными t_{2g} и лишь частично заполненными (содержащими один электрон) e_g -орбиталями. Такая частица может эффективно адсорбировать хлорид, поскольку, выступая в роли лиганда, он включается в состав поверхностного комплекса. В результате образуется реакционноспособная частица и становится возможным электрохимическое выделение хлора по механизму Фольмера-Гейровского (стадии 1.2 – 1.4).

Стадийный механизм электрохимического выделения хлора и адсорбционные явления на поверхности электрода исследовались в [51] на поверхности платинового электрода методом электрохимического импеданса. При интерпретации результатов, полученных в [51], следует учитывать, что при потенциалах электрода, реализовавшихся в работе, поверхность Pt покрыта слоем оксида (см. раздел 1.1). На основании полученных данных был предложен следующий механизм выделения хлора: за быстрой стадией адсорбции $Cl_{адс}$, сопровождающейся переносом заряда, следует стадия рекомбинации двух адсорбированных на поверхности электрода атомов хлора. Протекание замедленной химической реакции $Cl_{адс} + Cl_{адс} \rightarrow Cl_2$ характеризовалось бы тафелевским углом наклона 30 мВ, в то время как экспериментальное значение b близко к 59 мВ, что заставляет предположить электрохимический характер десорбции атома хлора с поверхности электрода.

Следует отметить, что выводы работы [51] не противоречат ранее изложенным результатам.

В [52] проведено квантово-механическое моделирование реакции выделения хлора на RuO_2 (110). На основе анализа диаграмм Пуэрбе выявлены наиболее устойчивые при каждом рН и E формы рутения. Авторы [52] предложили механизмы реакции выделения хлора при различных рН, согласующиеся с [49].

В [53] проведено сравнение активности RuO_2 и IrO_2 -электродов в реакции выделения хлора, в целом, на электроде из диоксида рутения перенапряжение хлорной реакции ниже. Различная активность электродов не может быть объяснена разным количеством активных центров на поверхности электрода. Поверхность RuO_2 -электрода характеризуется большей гидрофильностью и большей величиной положительного заряда поверхности. Оба эти фактора благоприятно сказываются на скорости реакции выделения хлора.

Для повышения устойчивости электродного материала в процессе выделения хлора в [54,55] были предложены сложные оксидные композиции: $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{CeO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ и $\text{Ti/RuO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{SnO}_2$. Существенное внимание при разработке оксидных электродов для хлорной реакции следует уделять устойчивости предложенных материалов. Эффективный и устойчивый материал электрода, не содержащий благородных металлов, был предложен в [56]: $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Pb}_3\text{O}_4$.

Работа [57] интересна с точки зрения попытки объяснить явления, протекающие на поверхности электрода в случае конкуренции кислородной и хлорной реакции. Авторами [57] был создан нанокристаллический материал: диоксид рутения, допированный ионами кобальта. В цитируемой работе высказано предположение, что эффективное наноструктурирование поверхности приводит к тому, что вероятность «соседства» атомов рутения или кобальта (Ru-Ru , Co-Co) существенно уменьшается. Для допированного ионами кобальта материала облегчается реакция выделения кислорода в присутствии хлорид-ионов в растворе, что связывают с более легкой рекомбинацией кислородсодержащих соединений на поверхности электрода.

1.3 Составы растворов, применяемых для анодного осаждения оксидных материалов, структура и свойства электродных осадков

Традиционно путем анодного электроосаждения получают оксиды марганца (IV), свинца (IV) [58,59] и таллия [60–63]. Для электрохимического получения MnO_2 используют кислые растворы, для получения Tl_2O_3 и PbO_2 можно использовать как кислые [58,59,60], так и щелочные растворы [61,62], описан также электролиз неводных сред [63].

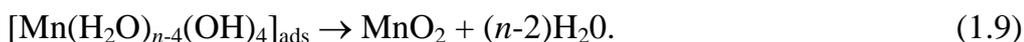
При решении задачи модификации анодных материалов, получаемых в процессе анодной кристаллизации, наиболее простым и логичным решением было бы введение соединения, содержащего модифицирующий элемент, в состав раствора. При этом следует отметить, что природа прекурсора имеет важное значение для определения состава и свойств получаемого электродного осадка. В настоящей работе предпринята попытка модификации оксидных материалов, получаемых электролизом, соединениями молибдена. По этой причине рассмотрим состояние элементов в таких растворах.

В кислом растворе $Mn(II)$ и $Mo(VI)$ могут образовывать широкий спектр различных гетерополисоединений, которые, в принципе, могут быть активными в процессах электрохимической кристаллизации. В основном, образуются гетерополисоединения со структурой Андерсона (октаэдрическое окружение гетероатома). Описаны структуры $Mn(OH)_6Mo_6O_{18}^{4-}$ [64], $MnMo_9O_{32}^{6-}$ [34,65]. Известно [66], что электровосстановление гетерополианионов со структурой Андерсона протекает необратимо и сопровождается деструкцией гетерополисоединений. Также сообщается о существенной адсорбируемости гетерополианионов на межфазной границе электрод/раствор в электрохимических процессах [67]. Не исключено, что такие явления могут иметь место и в процессах электрохимического окисления, сопровождающегося образованием оксидов. В таком случае включение молибдена в состав анодных осадков может происходить в результате разряда таких гетерополисоединений.

С другой стороны, гетерополисоединения, содержащие свинец (таллия), образуются лишь в неводных средах, а в водных растворах неустойчивы [64]. В этом случае включение соединений молибдена может происходить лишь в результате адсорбции соединений $Mo(VI)$ на поверхности образующегося оксидного материала.

1.3.1 Электроосаждение диоксида марганца

Существенное влияние на свойства образующихся на аноде осадков оказывает механизм анодной кристаллизации. Взгляды различных авторов на механизм этой реакции и природу лимитирующей стадии существенно различаются. В ранней работе [68] на основании анализа потенциостатических транзиев тока осаждения γ - MnO_2 выдвинуто предположение, что электрохимические стадии в процессе его анодного синтеза происходят быстро и квазиобратимо, а замедленной стадией является дегидратация MnO_2 по реакции:



В работе [69] на основании импедансных измерений сделан вывод о том, что, поскольку главный вклад в измеряемую величину импеданса вносит импеданс Варбурга, процесс осаждения MnO_2 лимитируется диффузией ионов Mn^{2+} через пористый слой диоксида марганца. В экспериментах, проведенных этими же авторами с использованием вращающегося дискового электрода [70], величина тока не зависела от скорости вращения ВДЭ, что, на первый взгляд, противоречит выводу о диффузионном характере лимитирующей стадии. Это противоречие можно устранить, предположив, что процесс диффузии протекает во внутридиффузионном режиме (в порах осадка), и изменение гидродинамических условий электролиза практически не влияет на него. В работе [70] установлено, что на процесс электроосаждения MnO_2 существенно влияют ионы железа, находящиеся в растворе. Взаимодействуя с электродным осадком, они могут частично разрушать его.

В более современных работах [71,72] существенная роль в процессе электрокристаллизации MnO_2 отводится соединениям Mn(III) , образующимся на электроде в качестве промежуточных продуктов. Их устойчивость, а соответственно и механизм реакции анодного осаждения диоксида марганца, зависят от кислотности раствора и его температуры. В растворах с относительно низкой концентрацией серной кислоты ($c(\text{H}_2\text{SO}_4) < 0.1$ моль/л) соединения Mn(III) легко гидролизуются, что приводит к образованию MnOOH . Замедленной стадией является электрохимическое окисление MnOOH до MnO_2 . В более кислых растворах гидролиз Mn(III) не протекает, и скоростьопределяющей стадией процесса является диспропорционирование Mn(III) с образованием MnO_2 и соединений Mn(II) , которые уходят обратно в раствор. В этой же работе указано, что образующийся осадок диоксида марганца является сильно

гидратированным и отвечает формуле $(\text{Mn}^{4+})_{1-x-y}(\square)_x(\text{Mn}^{3+})_y(\text{O}^{2-})_{2-4x-y}(\text{OH}^-)_{4x+y}$, где \square – катионная вакансия. В эти катионные вакансии могут внедряться различные катионы (например, катионы щелочных металлов [73]). В [73] на основании анализа циклических вольтамперограмм (ЦВА) сделана попытка исследовать процесс электроосаждения MnO_2 в нейтральных сульфатных растворах. Авторами идентифицировано большое количество окислительно-восстановительных переходов на ЦВА. Следует, однако, отметить, что авторы [70] проводили исследования в нейтральных небуферированных растворах, в условиях эксперимента происходило неконтролируемое подкисление прианодного слоя, которое они не учли.

1.3.2 Электроосаждение диоксида свинца

Осаждение PbO_2 можно провести как в кислых, так и в щелочных растворах. В кислых растворах процесс электрокристаллизации диоксида свинца начинается с образования адсорбированной кислородсодержащей частицы радикальной природы [74–75]:



За этой реакцией следует следующая последовательность стадий [74]:



Скоростьюопределяющей стадией [74] является реакция (1.12). Кроме того, отмечается, что процесс электрокристаллизации диоксида свинца может контролироваться диффузией ионов свинца к растущим частицам его диоксида. В [74] указывается, что характер контроля (диффузионный или кинетический) в первую очередь зависит от потенциала осаждения. Такой вывод был сделан на основе анализа потенциостатических транзиентов тока; исследование было возможным по той причине, что выход по току PbO_2 составлял ~ 90 %. Оказалось, что при относительно небольших перенапряжениях процесс электроосаждения диоксида свинца из метансульфоновых электролитов протекает с электрохимическим контролем, а при бóльших перенапряжениях – с диффузионным.

Влиянию различных добавок в электролите (прежде всего, фторид-ионам) посвящено достаточно большое количество работ. В принципе [74] такое влияние

может сказываться как через изменение строения двойного электрического слоя оксидного материала, образующегося при электролизе, так и через эффект блокировки части рабочей поверхности электрода. Эти два эффекта могут быть описаны уравнением:

$$\frac{i_{\theta}}{i_{\theta=0}} = (1 - \theta) \exp(-A\theta) \exp\left[-\frac{(z + \beta n)F\Delta\Psi'(\theta)}{RT}\right] \quad (1.14),$$

где θ - степень блокировки поверхности, $\Delta\psi$ - скачок потенциала на межфазной границе, вызванный адсорбированными ионами.

В [75] показано, что в случае присутствия фторид-ионов в электролите они включаются в электродный осадок. Количество фтора (как элемента) в синтезированном диоксиде свинца зависит от его концентрации в растворе и достигает 4.5 ат. %. Присутствие катионов (Fe^{3+} , Co^{2+}) в растворе увеличивает содержание F в электродном осадке [76]. Модификация осадка PbO_2 происходит в соответствии со следующими уравнениями реакций [75]:



Диоксид свинца существует в виде двух модификаций: черной, плотной (α) и коричневой, высокодисперсной (β). Отмечают, что соотношение между количествами образующихся на электроде модификаций зависит от перенапряжения осаждения диоксида свинца и кислотности раствора. В [77] отмечается, что в присутствии в растворе поверхностно-активных ионов (хлорида гексадецилтриметиламмония) можно получить компактный осадок с хорошей адгезией к углеродной основе. Очевидно, что поверхностно-активные катионы влияют на процесс электрокристаллизации как через изменение потенциала поверхности, так и через блокировку части активных мест на ней (уравнение 1.14).

В работах [78,79] осаждение PbO_2 проводили совместно с оксидами титана [78] и циркония [79]. В [78] отмечается, что добавление коллоидного TiO_2 приводит к

образованию новых активных центров (OH^*) на поверхности электрода, что увеличивает скорость электрокристаллизации диоксида свинца. Механизм его электрокристаллизации меняется мало. Присутствие ZrO_2 наоборот замедляет скорость электроосаждения PbO_2 , поскольку блокирует часть активных мест на растущей поверхности диоксида свинца.

Осадки диоксида свинца могут быть допированы большим количеством ионов: Fe(III) , Bi(III) , As(III) , Co(II) , Ag(I) [80]. Полученные таким способом электроды проявляют повышенную электрокаталитическую активность, например, в реакции окисления Cr(III) в растворе.

В работе [81] указывается, что в растворах, содержащих относительно небольшую концентрацию нитрата свинца на фоне большого содержания азотной кислоты, могут быть получены наноструктуры, если проводить осаждение в потенциодинамическом режиме; осадок PbO_2 характеризуется большой площадью поверхности. Также модификация диоксида свинца в процессе его электрокристаллизации может быть проведена в ультразвуковом поле [82]. Наномодифицированный диоксид свинца также может быть получен в присутствии поливинилпирролидона [83].

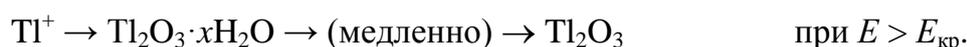
При электрокристаллизации диоксида свинца, по аналогии с диоксидом марганца, образуются гидратированные формы оксидов [84], однако полученный материал не содержит катионных вакансий. Формула электролитического диоксида свинца может быть представлена следующим образом: $(\text{Pb}^{4+})_{1-x/2}(\text{Pb}^{2+})_{x/2}(\text{O}^{2-})_2(\text{H}^+)_x$. Следует отметить, что результаты работы [84] согласуются с [74] в том, что осадок PbO_2 , получаемый электролизом, содержит как Pb(II) , так и Pb(IV) .

В [85] изучены начальные стадии электрокристаллизации диоксида свинца в ультразвуковом поле. Авторы цитируемой работы отмечают активную роль основы в процессе электрокристаллизации. Действительно, на начальных стадиях этого процесса взаимодействие с основой нужно учитывать при разработке моделей электрокристаллизации.

Осаждение диоксида свинца может быть проведено и из щелочного плюмбитного раствора [86,87]. В этих условиях на аноде кристаллизуется фаза $\alpha\text{-PbO}_2$. Отмечают формирование компактного осадка, содержащего некоторое количество PbO .

1.3.3 Электроосаждение оксидов таллия

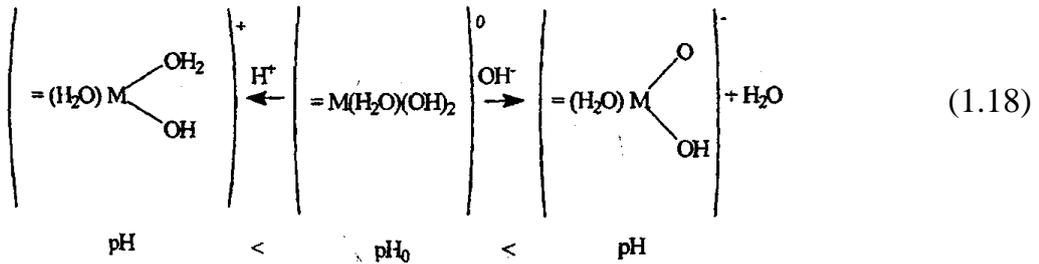
Осаждение Tl_2O_3 можно провести как в кислых [60], так и в щелочных [61,62,88] растворах. Для исследования процесса электроосаждения щелочные растворы предпочтительнее, поскольку в этих условиях процесс электрокристаллизации оксидов не сопровождается выделением кислорода и на основании данных вольтамперометрии можно сделать выводы о механизме процесса. В [88] показано, что тип получающегося на аноде осадка в существенной степени зависит от потенциала осаждения. Существует некоторое критическое значение потенциала $E_{кр}$. Ниже этого потенциала на аноде образуются тонкие полупрозрачные пленки (красно-коричневого или зеленоватого цвета), которые формально могут быть рассмотрены как оксиды таллия (II). Однако более правдоподобно предположение, что они представляют собой смешанные оксиды $Tl(I)$ и $Tl(III)$. Характерно, что затраты электричества на осаждение и восстановление этих пленок одинаковы (если толщина не превышает сотни эффективных слоев). В координатах $E - i^{1/2}$ зависимость оказалась нелинейной, что отличается от найденной для осаждения Tl_2O_3 [89], однако авторы цитируемой работы делают предположение об образовании в ходе анодной кристаллизации неустойчивых соединений, содержащих металл в промежуточной степени окисления. При электродных потенциалах положительнее $E_{кр}$ на аноде формируются осадки Tl_2O_3 , при этом в оптический микроскоп становятся различимыми характерные черные кристаллы. Характерно, что начало кристаллизации гидратированного оксида таллия(III) сопровождается изменением формы потенциостатического транзientа тока: на $I - \tau$ -зависимостях появляется выраженный максимум тока. Следовательно, на основании имеющихся данных можно предположить, что на аноде формируется трехмерный осадок. Величина $E_{кр}$ зависит от макроструктуры поверхности субстрата и с увеличением шероховатости уменьшается, что можно связать с изменением активности и числа центров кристаллизации. Таким образом, электрокристаллизацию оксидов таллия можно представить следующей схемой[88]:



Термодинамический анализ равновесий в системе ПI – вода позволяет предположить формирование пероксидных соединений в анодной области потенциалов [62], однако в условиях реального электролиза такие соединения получены не были [88]. Интересно, что при электрокристаллизации оксидов таллия с различными прекурсорами могут быть получены и другие анодные фазы: купрат таллия [90], оксофторид таллия [90, 91].

1.4 Особенности строения межфазной границы оксид/электролит

Процессы, протекающие на поверхности оксидных электродов, в существенной степени отличаются от металлических электродов и, в первую очередь, от ртути. На поверхности оксидов в водном растворе всегда возникает слой гидратированного оксида. Молекулы воды, образующие его, участвуют в протолитических равновесиях. Соответственно, такой слой оксида может адсорбировать как ионы гидроксония, так и ионы гидроксила, при этом возникает поверхностный заряд оксида [92, 93]



Существует такое значение pH, при котором на поверхности оксида существует незаряженный комплекс приблизительного состава $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_2]^0$, которое называется изоэлектрической точкой оксида. Для определения изоэлектрической точки используют методы кислотно-основного титрования суспензии оксида [94], радиоактивных индикаторов [95], электрофореза [96].

Был предпринят ряд попыток теоретически рассчитать изоэлектрическую точку оксидных материалов. Например, в работе [93] было выведено уравнение для расчета pH_0 :

$$\text{pH} = A - B \left[\frac{z}{R} + 0,029(\text{CK}) + a \right] \quad (1.19),$$

где A , B – константы, для соединения с координационным числом, равным 6, $A = 18,6$; $B = 11,5$; z – заряд иона; $R = (2r_{O^{2-}} + r_{M^{n+}})$ – радиус иона; $СК$ – энергия стабилизации кристаллического поля катионом оксида.

Величины pH_0 рассчитывались также путем установления взаимосвязи между микроскопическими свойствами оксидов. Посчитанные по уравнению 1.19 данные для многих оксидов совпадают с экспериментальными значениями.

В работе [97] получили уравнение для расчета точек нулевого заряда простых оксидов:

$$pH_0 = 18,43 - 53,12 \frac{v}{L} - \frac{1}{2} \lg \left(\frac{r-v}{v} \right) \quad (1.20),$$

где, например, для SnO_2 : $L = 2,053$; $v = 2/3$; $r = 0,217$

При помощи данных уравнений можно рассчитать лишь приближенные значения pH_0 оксидов, так как точка нулевого заряда зависит от способа получения, термообработки, стехиометрии, типа кристаллической решетки, предыстории образца.

Знак и величина автокомплекса полученного в результате ионизации гидроксильных поверхностных групп оксида определяется значением

$$pH - pH_0 = \Delta pH \quad (1.21),$$

где pH_0 соответствует pH раствора, при котором существует незаряженный комплекс типа $[M(H_2O)(OH)_2]^0$. В результате на границе раствора оксид/раствор происходит пространственное разделение зарядов и образуется двойной электрический слой (ДЭС).

Обычно равновесие устанавливается через некоторое время после погружения оксидного электрода в раствор электролита [94]. Эта величина варьируется в широких пределах и зависит от удельной площади поверхности оксидного материала. В дальнейшем могут протекать вторичные химические реакции [92]. Например, оксид может начать растворяться, и в приэлектродном слое начнется накопление гидроксокомплексов, которые могут быть адсорбированы поверхностью материала и влиять на ее заряд.

Величина pH водных растворов имеет определяющее значение при управлении процессами адсорбции различных ионов на поверхности оксидов: в общем случае в кислых растворах ($pH < pH_0$) адсорбируются анионы, а в щелочных – катионы. Такие закономерности широко используются на практике для сорбции

различных катионов и анионов из водных растворов [98]. Однако на практике достаточно простой характер зависимостей может осложняться рядом дополнительных эффектов. Например, из-за взаимодействия ионов K^+ и Ca^{2+} , адсорбированных на поверхности MnO_2 (бернессита) соотношение количества адсорбированных ионов калия и кальция в существенной степени зависит от pH раствора при $pH > pH_0$ [99].

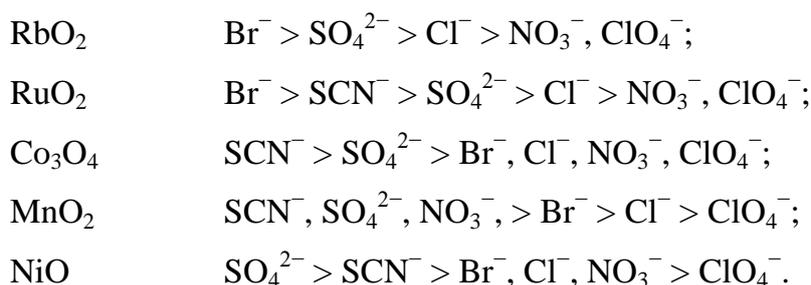
Во многих случаях наблюдается специфическая адсорбция ионов на поверхности оксидных материалов [92]. В работах [100,101] характеризовали поверхностную активность ионов величиной сдвига pH_0 (ΔpH , $\Delta \psi$) по сравнению с разбавленными растворами инактивных электролитов

$$\Delta pH = (pH_0)_{10M}^{-1} - (pH_0)_{10M}^{-3}; \quad (1.22)$$

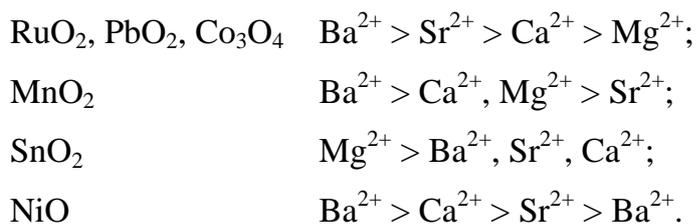
$$\Delta \psi = (\psi_{\varepsilon=0})_{10M}^{-1} - (\psi_{\varepsilon=0})_{10M}^{-3}; \quad (1.23)$$

Наличие сдвига $\Delta pH > 0$ и $\Delta \psi < 0$ характерно для преимущественной адсорбции анионов, при $\Delta pH < 0$ и $\Delta \psi > 0$ большей адсорбируемостью обладают катионы. Изменение pH_0 для многих оксидов зависит от типа электролита, в который его погружают. Так например в растворах $NaNO_3$, KNO_3 , $NaClO_4$ значение pH_0 в интервале концентраций 10^{-3} –1М практически не меняется, в то время как в электролитах типа Na_2SO_4 , $NaCl$, $NaBr$, $NaSCN$, $Ba(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$ значение pH зависит от концентрации соли, природы иона и оксида.

В зависимости от величины сдвига т.н.з. анионы можно расположить следующим образом:



Для катионов щелочноземельных металлов имеется следующая зависимость:



Следует отметить, что в отличие от металлических электродов на большинстве оксидов ионы щелочноземельных металлов необычно поверхностно активны и их адсорбция приводит к значительному смещению ψ – потенциала в положительную сторону.

Наконец, на поверхности оксидных материалов могут образовываться различные координационные соединения. В ряде случаев такая модификация оксидных материалов позволяет создавать принципиально новые материалы для целей катализа и электрокатализа [102]. В этом случае образуются ковалентные связи между поверхностью оксидного материала и теми или иными группами.

1.5 Процессы на поверхности оксидов при наложении внешней поляризации

Для разработки новых электродных материалов существенное значение приобретает вопрос о свободном заряде поверхности оксидного электрода в условиях внешней поляризации. В литературе этой проблеме уделено относительно мало внимания, хотя именно заряд поверхности оксидного электрода в конечном итоге оказывает влияние на адсорбцию ионов на ней, и, в конечном счете, на кинетику протекающих на аноде реакций.

С точки зрения электрохимической теории к оксидным электродам может быть применена теория совершенно поляризуемого электрода, разработанная А.Н. Фрумкиным и О.А. Петрием для платиновых электродов. В общем случае полный заряд, подводимый к межфазной границе, может расходоваться на протекание «рассасывающих» заряд реакций и на приобретение поверхностью свободного электрического заряда, т.е.

$Q = Q_{реакций} + q$, где Q – суммарный заряд, подведенный к межфазной границе, q – свободный заряд, приобретаемый поверхностью оксида, $Q_{реакций}$ – заряд, затраченный на протекание «рассасывающих» заряд реакций.

По аналогии с Pt/Pt-электродом могут быть введены понятия полного и свободного нулевого заряда, электрокапиллярных кривых первого и второго рода [103]. В самом деле, выражение для полного дифференциала обратимой поверхностной работы для оксидного электрода имеет вид:

$$d\sigma = -\Gamma_{O_d}\mu_O - \Gamma_{H^+}d\mu_{H^+} \quad (1.24)$$

Изменение потенциала влияет на химический потенциал кислорода, входящего в состав поверхностных оксидов. Из соотношения трех производных следует $(\frac{\partial \Gamma_{H^+}}{\partial E})_{\mu_{H^+}} = 0$, т.е. адсорбция ионов водорода (влияющих на потенциал, как это было показано выше) не зависит от потенциала.

Рассмотрим теперь вопрос о том, способна ли поверхность оксидного электрода приобретать значительные свободные заряды. В этой связи необходимо упомянуть, что, в отличие от платинового электрода, где адсорбция атомов водорода происходит лишь на поверхности электрода, поверхностные реакции оксидов могут протекать в слоях, толщиной сотни и даже тысячи атомных слоев [92]. Таким образом, «рассасывающие» заряды реакции протекают достаточно эффективно. Например, при сообщении поверхности положительного заряда протекает реакция 1.26 и свободный электрический заряд поверхности не изменяется.



Протекание подобных реакций тем более вероятно, что практически все твердые оксиды являются нестехиометрическими соединениями (бертоллидами), и в пределах области гомогенности количество кислорода в них может изменяться в достаточно широких пределах [104].

Действительно, в [105] показано, что для широкого круга оксидов поверхностный заряд оксидного электрода определяется рН раствора и почти не зависит от потенциала электрода.

Свободный заряд поверхности в первую очередь влияет на электростатическую адсорбцию анионов на поверхности оксидного электрода. В [106] показано, что для модификаций α -PbO₂ и β -PbO₂ зависимости адсорбции сульфат- (гидросульфат-) ионов от потенциала электрода либо выражены весьма слабо, либо вообще отсутствуют.

Протекание электрохимических реакций в весьма больших по толщине поверхностях оксида позволяет использовать электроды из диоксида марганца в качестве суперконденсаторов, действующих по принципу псевдоемкости [107,108].

Из последних сообщений можно упомянуть работу [53], в которой показано, что селективность оксидных электродов (RuO₂ в сравнении с IrO₂) определяется

положением изоэлектрической точки, т.е. процессами с участием ионов водорода, а не потенциалом электрода.

1.6 Проблема селективности анодных материалов и возможные пути ее решения

Для проведения электролиза в прикладной электрохимии особенно остро стоит проблема создания селективных анодных материалов: в условиях электролиза необходимо катализировать нужную электродную реакцию и ингибировать нежелательные. Решение этой проблемы невозможно без четкого понимания как структуры материала анода, так и механизма и кинетики протекающих на нем электрохимических (и химических) реакций.

Можно сформулировать следующие основные факторы, влияющие на селективность работы анода:

1. Адсорбируемость на его поверхности частиц различной природы. Эта величина зависит от природы материала анода, pH раствора и в очень малой степени от его потенциала, поскольку, как было показано выше, величина поверхностного заряда для оксидных электродов мало зависит от E . В принципе, изменяя состав поверхностных адсорбционных слоев, можно влиять на селективность, протекающих на аноде реакций.

2. Кинетика анодных реакций, связанная с активационными барьерами для протекания той или ионной реакции.

Исторически первоначально были разработаны смешанные оксидно рутениево-титановые аноды (ОРТА) для хлорного и хлоратного электролиза [109]. В дальнейшем было проделано большое количество работ по установлению механизма хлорной реакции на этих анодах [47–49]. В цитируемых работах установлено, что процесс выделения хлора протекает через образование $\text{Cl}_{\text{адс}}$ (или $\text{Cl}(+1)_{\text{адс}}$, что более характерно для оксидных электродов). Образование таких частиц необходимо для выделения хлора.

В более новой работе [110] сформулированы следующие причины высокой селективности ОРТА к реакции выделения хлора:

- эффект ингибирования прочносвязанных форм хлора на побочные процессы выделения кислорода и анодного растворения диоксида рутения;

- эффект самоускорения реакции выделения хлора, связанный с изменением механизма массопереноса хлора в порах анода после начала газовой выделения.

Оксиды из диоксида иридия, наоборот, больше подходят для процесса выделения кислорода, чем для выделения хлора [53,111,112]. Однако на анодах из диоксида иридия не удастся полностью подавить выделения хлора: в хлоридсодержащих средах оно протекает со значительным выходом по току [49]. Интересно, что из-за наличия на поверхности диоксида иридия как хлор-, так и кислородсодержащих частиц, на нем становится возможным электрохимическое получение оксида хлора (IV) [113].

Диоксидомарганцевые аноды могут быть применены для селективного выделения кислорода в хлорид-содержащих средах. Автор [114] формулирует несколько особенностей «селективной» модификации MnO_2 . В частности, важна высокая степень гидратации поверхностных оксидов марганца, приводящая к появлению сильноадсорбированных ОН-групп на его поверхности. Действительно, по данным автора [114] при прогреве образцов из диоксида марганца селективность работы анода снижается. Также, по мнению автора цитируемой работы, важна низкая адсорбция хлорсодержащих частиц на поверхности анода, принципиально отличающая его от ОРТА. Автор [114] делает заключение, что природа подслоя, на которой происходит электроосаждение диоксида марганца, также оказывает важное влияние на селективность получающегося при этом электрода. Однако, как показали исследования, проведенные в [115], селективность анода, сформированного на подслоях из диоксида иридия и оксидов платины, существенно не отличается.

Селективные аноды на основе диоксида марганца, модифицированные оксидами молибдена и рядом других элементов, были предложены в серии работ японских исследователей [116-122]. В [117] диоксидмарганцевые аноды, модифицированные оксидами вольфрама, были предложены для селективного выделения кислорода в хлоридсодержащих средах. В [117-120] для этой цели предложены смешанные диоксидмарганцево-молибденовые аноды. В цитируемых работах показано, что активный слой электродов может быть сформирован с помощью электроосаждения, причем электролиз следует проводить при повышенных температурах. На полученных анодах удастся поддерживать селективное выделение кислорода в 0.5 М растворе хлорида натрия в течение, по крайней мере, 1500 ч.

Однако область применения таких анодных материалов была ограничена лишь щелочными растворами (рН 12.0 или 8.0). Авторы цитируемых работ не приводят причин селективности полученных анодных материалов. Следует отметить, что при проведении электролиза при рН 8.0 в небуферируемом растворе рН прианодного слоя может существенно уменьшаться, что будет снижать селективность анода.

Особое значение приобретает вопрос об устойчивости электродного материала в процессе электролиза хлоридсодержащих сред. В [121] сформулирован ряд необходимых требований, предъявляемых к технологии получения диоксидмарганцево-молибденовых анодов. Анодный материал должен быть получен в достаточно жестких условиях: при температурах выше 90°C и при высоких плотностях тока анодного осаждения ($> 6 \text{ A/дм}^2$). Область применения изготовленных таким образом анодов ограничена лишь сильнощелочными растворами с рН 12.0. При более низких рН необходимой устойчивости материала анода добиться не удастся. В [123] показано, что введение соединений молибдена в структуру электролитического диоксида марганца приводит к аморфизации электродного материала, что приводит к уменьшению анодных токов растворения с образованием перманганат-ионов при анодных потенциалах. Большое значение имеет также и природа подслоя. В [122] показано, что, подбирая состав смеси $\text{H}_2\text{IrCl}_6 + \text{SnCl}_4$, при термолизе которой получается подлой, используемый для осаждения оксидов марганца, можно добиться достаточно длительного «времени жизни» анода. Важно, что авторам цитируемой работы удалось снизить рН раствора, подвергаемого электролизу до 1.0.

Для селективного выделения кислорода в хлоридсодержащих средах были предложены и более сложные композиции: например, тройные оксиды марганца (IV)-молибдена (VI)-вольфрама (VI) [119,123]. Весьма сложный состав анодного материала, селективного по отношению к реакции выделения кислорода и устойчивого в кислых средах приведен в [124].

Кроме вопроса собственно устойчивости анодного материала, важно, чтобы в течение электролиза не происходило резкого увеличения значения потенциала, вызванного ростом оксида на титановой основе [125]. В цитируемой работе указывается, что в кислых растворах на $\text{Mn}_{0.929}\text{Mo}_{0.067}\text{Sn}_{0.004}\text{O}_{2.067}/\text{Ir}_{0.84}\text{Sn}_{0.16}\text{O}_2/\text{Ti}$ -анодах такое явление происходит. Кроме того, рост оксидов титана может значительно ухудшать сцепление оксида с основой и приводить к осыпанию активного слоя анода.

Модификацию оксидных электродных материалов можно также проводить с помощью F^- ионов. В [126] показано, что введение фторид-ионов приводит к возрастанию анодной поляризации при выделении кислорода, что приводит к увеличению доли активных кислородсодержащих частиц в растворе, и, как следствие, к более высокой скорости окисления анилина. В принципе, такой подход можно использовать и для управления селективности анодного материала.

Выводы по литературному обзору:

Реакции выделения кислорода и хлора на оксидных материалах имеют сложный механизм и протекают с участием различных адсорбированных на поверхности анода частиц.

1. На свободный заряд поверхности оксидных электродов основное воздействие оказывает рН раствора, а электродный потенциал мало влияет на эту величину. Следовательно, при рассмотрении кинетики реакций, протекающих на оксидных анодах, прежде всего, следует учитывать кислотность среды, изменяя которую можно управлять анодными процессами.

2. Модификация оксидных электродов другими элементами (в частности, модификация электролитического MnO_2 соединениями Mo(VI)) позволяет создать анодные материалы, обладающие уникальными свойствами, важными для практики.

3. Процесс анодной кристаллизации оксидов характеризуется сложностью, участием промежуточных частиц различной химической природы.

В целом, можно сделать вывод, что процессы анодной электрокристаллизации оксидных материалов, а, соответственно, и возможности их модификации в процессе электроосаждения, исследованы в недостаточной степени. То же самое относится и к изучению кинетики и механизма реакций выделения кислорода и хлора на модифицированных оксидных электродах.

Постановка задач исследований:

1. Исследовать возможности модификации оксидов таллия, свинца(IV), марганца(IV) соединениями Mo(VI) в процессе их электрохимического синтеза, сделать выводы о химическом составе и свойствах полученных материалов.

2. Исследовать электрохимическое поведение полученных материалов на основе оксидов свинца(IV) и марганца(IV) в различных средах. Установить влияние модификации этих оксидов соединениями молибдена на их электрохимические свойства.

3. Определить селективность и устойчивость смешанных диоксидмарганцево-молибденовых анодов при различных значениях кислотности раствора. Сделать выводы о природе селективности при различных рН. Оценить селективность и

устойчивость работы таких анодов в растворах, содержащих различные галогенид-ионы.

ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Рабочие растворы и реактивы

Реактивы, использовавшиеся для приготовления растворов, из которых проводилось электрохимическое осаждение оксидных материалов, соответствовали квалификации х.ч. и дополнительной очистке не подвергались. Для приготовления указанных растворов использовали дистиллированную воду.

Необходимо отметить, что в результате хранения составы кристаллогидратов сульфата марганца, молибдата натрия, нитрата свинца и нитрата таллия могут частично терять гидратную воду. По этой причине их фактический состав может существенно отличаться от стехиометрических формул кристаллогидратов, указанных на упаковке. Чтобы избежать ошибок при приготовлении растворов, связанных с этим, поступали следующим образом. Сначала готовили концентрированные растворы солей Mn(II), Mo(VI), Pb(II) или Tl(I) (концентраты). Затем в концентратах определяли содержание соединений указанных металлов химико-аналитическими методами. Концентрацию соединений Mo(VI) определяли методом комплексометрического титрования после предварительного восстановления Mo(VI) до Mo(V) хлоридом гидразиния [127]. Концентрацию соединений Mn(II) определяли прямым титрованием его окислителем (перманганатом калия при pH несколько выше 5.0 согласно [129]). Такой метод определения Mn(II) вносит некоторую ошибку из-за частичного образования Mn_2O_3 , но мы считали, что для целей работы (приготовления раствора электролита) экспериментальная погрешность пренебрежимо мала. Концентрацию соединений $TlNO_3$ определяли осадительным титрованием стандартизованным раствором бромата натрия [128]. Концентрацию соединений свинца $Pb(NO_3)_2$ определяли титрованием раствором ЭДТА в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого [129].

Для проведения электроосаждения были выбраны следующие составы растворов (моль/л):

для электроосаждения оксидных композиций на основе оксида марганца (IV):

$MnSO_4 - 0.2$, $Na_2MoO_4 - 0 - 0.003$, серная кислота (ос. ч.) – 0.5.

pH приготовленного раствора составляло 0 - 0.15 (контролировали при помощи pH-метра)

для электроосаждения оксидных композиций на основе оксида свинца (IV):

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 - 0.15$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - 0 - 0.003$, азотная кислота (ос. ч) – 1.44.

для электроосаждения материалов на основе оксидов таллия:

$\text{TlNO}_3 - 0.001$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - 0 - 0.003$, $\text{NaOH} - 0.25$.

2.2 Изготовление электродов, модифицированных соединениями молибдена (VI)

2.2.1 Приготовление $\text{Ti/IrO}_2/\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2+x}$ -электродов

Для приготовления указанных электродов использовали основу из высокопористого титана, обеспечивающую максимально возможную адгезию полученного активного слоя к подложке. Известно, что при анодной поляризации титановых электродов происходит образование неэлектропроводного оксида титана (IV) на их поверхности. Для того, чтобы избежать этого явления перед электроосаждением на поверхность титановых образцов наносили слой диоксида иридия.

С этой целью сначала проводили активирование поверхности титана. Образцы высокопористого Ti погружали в 0.5 М раствор фтористоводородной кислоты до начала активного выделения водорода, которое обычно происходило спустя 0.5 - 1 минуту после контакта титана с раствором HF. Затем образцы сушили, после чего на их поверхность наносили слой IrO_2 путем термолиза гексахлороиридиевой кислоты. В состав применявшегося раствора также были введены соединения олова. Известно [130], что при содержании IrO_2 в составе смешанного оксидного материала $\text{IrO}_2+\text{SnO}_2$ более 15 % (масс.), поверхностный слой обогащен соединениями иридия, и электрохимические свойства приготовленных таким способом электродов практически не отличаются от чистого IrO_2 .

Процесс термического разложения H_2IrCl_6 проводили при температуре 450°C в три этапа. Масса полученного слоя оксидов иридия составляла приблизительно 30 мг. Известно [131], что диоксид иридия является хорошим электрокатализатором выделения кислорода, поэтому можно ожидать, что при последующем электроосаждении смешанных оксидов Mn(IV) и Mo(VI) значительная доля тока будет расходоваться на выделение кислорода. Однако процессов, связанных с «запиранием» титанового анода в процессе электроосаждения оксидов удастся избежать. В [132] это

связывают с тем, что на границе титан-диоксид иридия возникает слой нестехиометрических оксидов титана TiO_{2-x} , которые являются электропроводными благодаря дефектам их кристаллического строения. Возможно [133,134], что на самом деле в этой пограничной области образуются смешанные оксиды иридия и титана, состав которых может быть описан общей формулой $\text{Ir}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$, причем при увеличении содержания иридия проводимость этого слоя меняется от ионной к металлической. Потеря активности Ti/IrO_2 -электродов связана с образованием слоя TiO_2 , являющегося изолятором [132]. По этой причине следует избегать контакта раствора электролита с межфазной границей титан – диоксид иридия, т.е. слой IrO_2 по возможности должен быть беспористым. В работе это было достигнуто путем трехкратного нанесения диоксида иридия.

Необходимо отметить, что в процессе работы оксидных анодов происходит транспорт ионов в фазе оксида: отрицательно заряженные ионы O^{2-} движутся вглубь оксидной фазы, а положительно заряженные ионы металла перемещаются в противоположительном направлении (рис.2) [135,136].

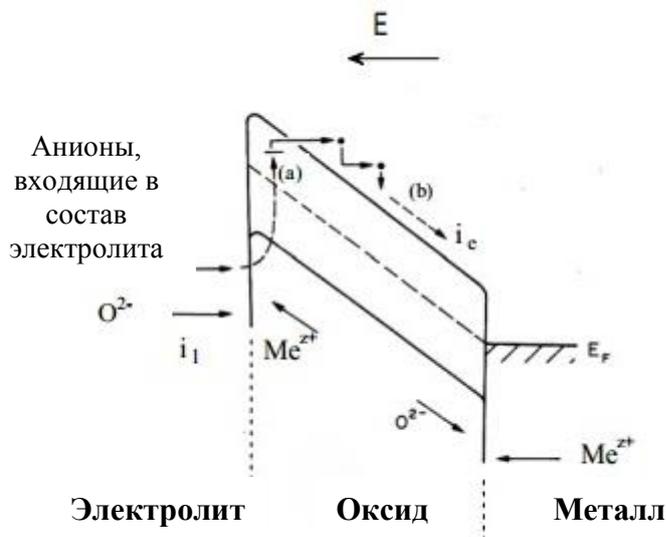


Рис. 2 Схема работы оксидных анодов.

Эти процессы могут приводить к тому, что возникает градиент по ионам металлов (рис. 3)

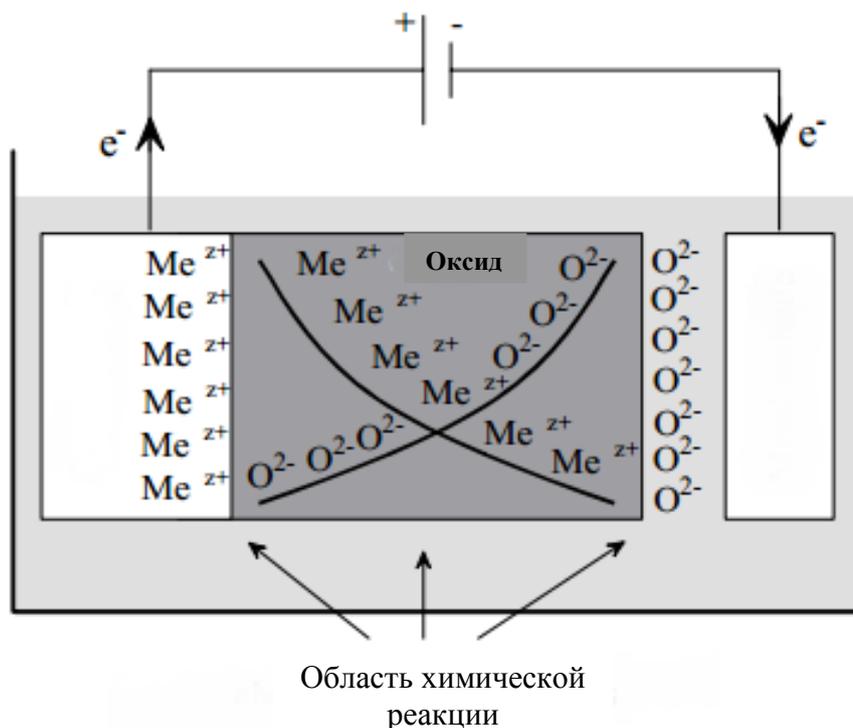


Рис. 3 Распределение концентраций ионов O^{2-} и Me^{z+} при работе оксидного анода.

После операции нанесения слоя оксидов иридия проводили процесс анодного осаждения оксидного материала из раствора, состав которого указан в п. 2.1 в ячейке, представленной на рис. 4.

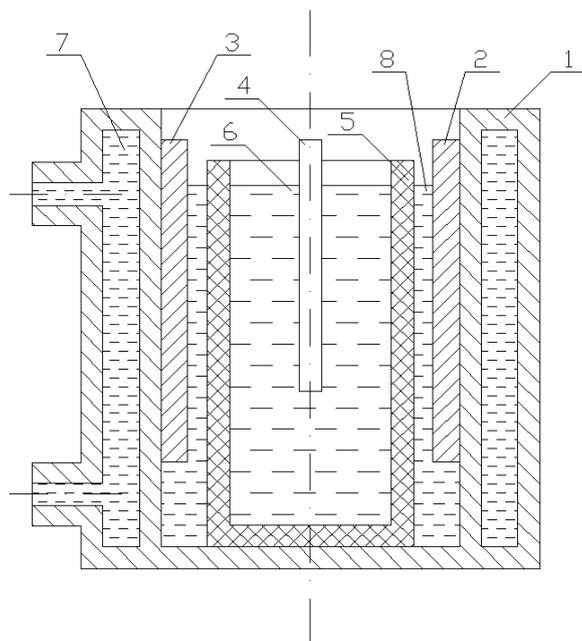


Рис. 4 Термостатическая ячейка с диафрагменным разделением для проведения электроосаждения селективного материала. 1 – стеклянный стакан с рубашкой, 2,3 – противоэлектроды из платинированного титана, 4 – заготовка (анод), 5 – диафрагма, 6 – электролит, 7 – разогревающая вода, 8 – католит (р-р серной кислоты).

Температура в процессе анодного осаждения смешанных оксидов марганца (IV) и молибдена поддерживалась равной $90 \pm 5^\circ\text{C}$. Применение высоких температур при электроосаждении, позволяло получить компактные осадки, хорошо сцепленные с основой. При более низких температурах в растворе происходило образование взвеси оксидов марганца, а само образующееся покрытие оказывалось слабо сцепленным с основой. Следует отметить, что процесс электрохимического осаждения сопровождался интенсивным выделением кислорода. Катодное и анодное пространство были разделены при помощи керамической (Al_2O_3) диафрагмы. Электролиз проводили в три этапа (по 20 минут) при постоянно растущей плотности тока (в расчете на видимую поверхность электрода) $0.01 - 0.06 \text{ A/cm}^2$.

2.2.2 Приготовление $\text{Ti/PtO}_x/\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2+x}$ -электродов

При попытке нанесения активного слоя оксидов свинца на поверхность титановых образцов, модифицированных оксидами иридия, оказалось, что выход по току PbO_2 мал и образующийся слой оксидов свинца получается слишком тонким. По-видимому, это связано с тем, что процесс электрохимического выделения кислорода на диоксиде иридия протекает со сравнительно низким перенапряжением [131]. Это приводит к тому, что в процессе электролиза не достигаются достаточно положительные потенциалы, необходимые для эффективного электроосаждения оксидов свинца. По этой причине было решено заменить подслой оксидов иридия на подслой оксидов платины, получаемый термолитическим разложением H_2PtCl_6 . В [115] было показано, что перенапряжение выделения кислорода на таких электродах существенно выше. Действительно, на Ti/PtO_x -анодах количество электроосажденного диоксида свинца было выше.

Электролиз с целью получения активного слоя оксидов свинца (в том числе и модифицированных оксидами молибдена) проводили при анодной плотности тока 0.03 A/cm^2 в течение 20 минут. Катодное и анодное пространства были разделены при помощи диафрагмы из Al_2O_3 .

2.2.3 Электроосаждение оксидов таллия (в том числе модифицированных соединениями молибдена)

Электроосаждение оксидов таллия в щелочных растворах может быть рассмотрена как удобная модельная система для изучения процессов электрокристаллизации, поскольку этот процесс не сопровождается электрохимическим выделением кислорода. По этой причине в системе практически отсутствуют шумы (пульсации тока при постоянном потенциале или пульсации потенциала при постоянном токе), вызванные выделением газа на электроде. Электроосаждение оксидов таллия проводили в потенциостатическом и гальваностатическом режиме в течение 3 минут на поверхность платиновой фольги. Известно [88], что химический и фазовый состав оксидов таллия, полученных электролизом, зависит от потенциала их осаждения. По этой причине эксперименты по изучению влияния соединений Mo(VI) на процесс электрокристаллизации оксидов таллия проводили в двух областях потенциалов: при малых перенапряжениях, когда происходит формирование смешанного оксидного материала, содержащего как Tl(III), так и Tl(I), и при больших значениях перенапряжения, когда на аноде формируется фазовый оксид $Tl_2O_3 \cdot nH_2O$.

2.3 Определение морфологии полученных электродных осадков методом сканирующей электронной микроскопии и проведение локального микроанализа

Исследование морфологии поверхности получаемых электродных осадков, а также определение их локального химического состава проводили при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-5300LV фирмы JEOL с приставкой для рентгеновского микроанализа Link (Oxford), с дисперсией по энергиям. Определение локального химического состава полученных электродных материалов проводили методом микрорентгеноспектрального анализа с точностью $\pm(2\div 5)\%$. Глубина сканирования составляла $\approx 0,1$ мкм. Данные о химическом составе поверхностного слоя электрода собирались с участка поверхности радиусом $\cong 1$ мкм, что и определяло степень локальности использовавшегося метода. Для оценки достоверности полученной информации о химическом составе полученных анодных материалов в ряде случаев проводили их анализ методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (AES ICP) после переведения полученных при

электролизе оксидных композиций в раствор. Выбор данного метода в качестве контрольного был обусловлен тем, что он характеризуется высокой точностью (до 1 %) и широким диапазоном линейности между величиной аналитического сигнала и концентрацией, составляющем обычно несколько порядков [137].

Необходимо отметить, что данные о химическом составе оксидов, полученные методами микрорентгеноспектрального и атомно-эмиссионного анализа, хорошо совпадали между собой.

При получении $\text{Ti}/\text{IrO}_2/\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2+x}$ - и $\text{Ti}/\text{PtO}_x/\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2+x}$ -анодов методом сканирующей электронной микроскопии (с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа) оценивали равномерность распределения соединений Mn (Pb) и Mo по поверхности электрода.

2.4 Определение химического состава поверхностных слоев электродов и степени окисления элементов в нем методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)

Для определения изменений, происходящих в поверхностных слоях разработанных электродных материалов в процессе их длительного электролиза, был применен метод РФЭС). Исследования проводили на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре PHL 5500 ESCA фирмы Physical Electronics. Для возбуждения фотоэмиссии использовали AlK_α излучение ($h\nu = 1486,6$ эВ) мощностью 330 Вт. Давление остаточных газов в камере анализа не превышало $5 \cdot 10^{-10}$ Торр. Атомные концентрации элементов определяли по обхорным спектрам методом факторов относительно чувствительности, используя возможности программного обеспечения PC ACCESS ESCA V7.2c.

Спектры высокого разрешения (ВР) снимали при энергии пропускания анализатора 29,35 эВ и плотности сбора данных 0,125 эВ/шаг. Аппроксимацию спектров ВР выполняли нелинейным методом наименьших квадратов с использованием функции Гаусса-Лорнца с добавлением асимметрии. Идентификацию спектров высокого разрешения проводили по [138].

Ионное травление проводили ионами Ag^+ при энергии ионов 2 кэВ, что приблизительно соответствовало скорости травления 2 нм/мин. Относительная погрешность в рамках использования метода составляла 1-2%. В работе были

построены концентрационные профили элементов по толщине поверхностного слоя. При обсуждении полученных результатов учитывали, что поверхность образцов была достаточно сильно загрязнена соединениями углерода (масло диффузионного наноса, примеси органических веществ в воздухе лаборатории).

2.5 Определение фазового состава полученных материалов

Фазовый состав полученных оксидных материалов определяли методом рентгеновской дифрактометрии (метод порошка). Полученные оксиды отделяли от основы. Исследования проводили на дифрактометрах ДРОН-3М и X'Pert Panalytical с использованием CuK_α -излучения ($\lambda_{\text{Cu}}=1.5418 \text{ \AA}$) (напряжение 50 кВ). Разделения вкладов $\text{CuK}_{\alpha 1}$ и $\text{CuK}_{\alpha 2}$ не проводили. Для юстировки дифрактометра использовали внешний стандарт – порошок кремния. Спектры записывали со скоростью 4 гр/мин, шагом 0,03 и временем накопления сигнала 3 с. Расшифровку полученных дифрактограмм проводили с использованием электронной картотеки JCPDS.

2.6 Определение истинной площади оксидных материалов методом Брунауэра-Эммет-Теллера (БЭТ)

Определение истинной площади определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота (77К). Модель БЭТ основывается на трех допущениях: 1) на предположении об энергетической эквивалентности всех адсорбционных центров; 2) на предположении о послойном заполнении адсорбционных центров молекулами адсорбата, причем считается, что молекулы во всех слоях, следующих за первым, совершенно индентичны; 3) модель БЭТ учитывает лишь силы взаимодействия между молекулами адсорбата и адсорбента («вертикальные» силы) и пренебрегает силами взаимодействия между молекулами адсорбата на поверхности в данном адсорбционном слое («горизонтальные» силы).

Линеаризацию полученных изотерм сорбции проводили в координатах $1/\{a(p_0/p-1)\}$ от p/p_0 , где a – масса адсорбированного газа. Истинная площадь поверхности оксидного материала находили по величине a по уравнению:
$$S = \frac{a N_A A_{N_2}}{M},$$
 где A_{N_2} – площадь, занимаемая одной молекулой азота, 0.162 нм^2 . Применимость

модели БЭТ оценивали по коэффициенту корреляции линейной зависимости в приведенных координатах.

2.7 Определение изоэлектрической точки оксидных материалов и их поверхностного заряда методом потенциостатического титрования суспензии оксида

Определение электроповерхностных свойств оксидных материалов проводили методом потенциометрического титрования. Объем электролита (250 мл), содержащий суспензию оксидного материала титровали растворами NaOH и HCl в атмосфере аргона (ос. ч.), также проводилось титрование холостой пробы, не содержащей взвеси оксидов. Температуру раствора поддерживали с точностью $\pm 0.2^\circ\text{C}$. Скорость добавления титранта зависела от скорости установления равновесия: вблизи изоэлектрической точки равновесие устанавливалось достаточно долго – до 0.5 часа. По разности количества щелочи (кислоты), пошедших на титрование золя и раствора электролита до заданного значения pH, рассчитывали величину адсорбции потенциалопределяющих ионов (H_3O^+ или OH^-). По полученным данным строили зависимости ($\Gamma_{\text{H}^+} - \Gamma_{\text{OH}^-}$) от pH и по ним определяли положение изоэлектрической точки.

2.8 Проведение поляризационных измерений

Поляризационные измерения проводили в стандартной трехэлектродной ячейке (рис. 5) в потенциостатическом и гальваностатическом режиме. Потенциал электрода задавали (измеряли) относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения. В работе все данные пересчитаны относительно стандартного водородного электрода. В тех случаях, когда это было необходимо, проводили продувку раствора аргоном (30 мин) для удаления растворенного кислорода.

В ряде случаев измерения проводили в буферных растворах, поскольку при электрохимическом выделении кислорода происходит существенное подкисление прианодного слоя. Применявшиеся буферные растворы содержали системы гидрофосфат-дигидрофосфат или дигидрофосфат-ортофосфорная кислота в зависимости от требуемого значения pH.

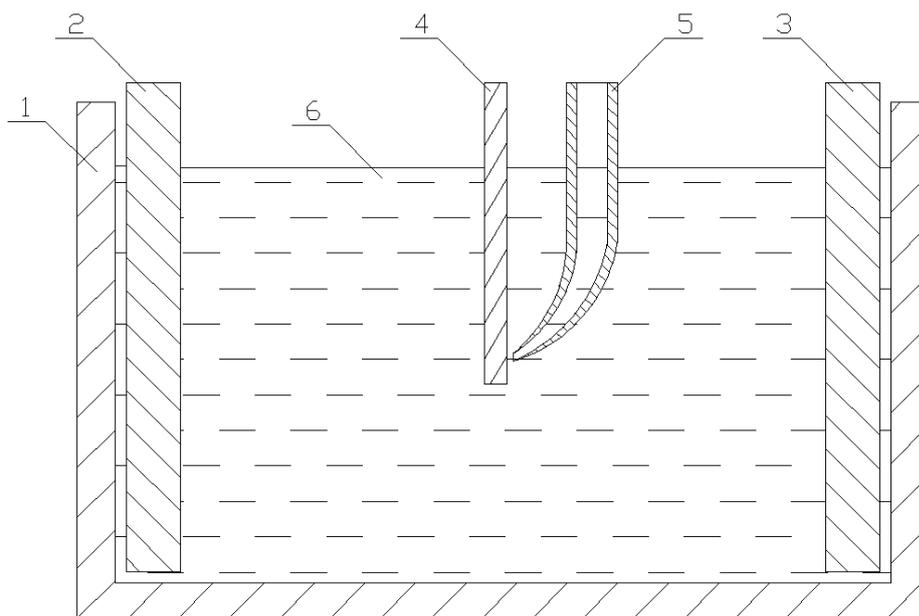


Рис. 5 Трехэлектродная ячейка для изучения свойств селективного анодного материала методом снятия поляризационных кривых. 1 – стеклянная емкость, 2,3 – противоэлектроды из платинированного титана, 4 – рабочий анод, 5 – гейбер, 6 – электролит.

В процессе электрохимического выделения кислорода в результате газонаполнения может существенно возрастать значение электрического сопротивления между кончиком капилляра Луггина-Габера и рабочим электродом [139]. Для того чтобы компенсировать этот эффект, измеряли значение IR -составляющей падения потенциала по кривым спада потенциала методом включения-выключения [140].

За критерий стационарности принимали изменение тока (потенциала) не более, чем на 2% за минуту.

2.9 Препаративный электролиз. Определение выхода по току хлора на разработанных электродных материалах

Для определения состава продуктов, выделяющихся в процессе электролиза на аноде, был проведен препаративный электролиз с использованием электрода с большой площадью. Электролиз проводили в течение длительного времени.

Конструкция ячейки, применявшейся для проведения исследований, позволяла собирать выделяющуюся в ходе электролиза на аноде газовую смесь, которую затем пропускали через 0.1 М раствор йодида калия. В случае присутствия

хлора в выделяющихся на аноде газах происходила реакция между йодидом калия и хлором, приводящая к выделению эквивалентного хлору количества йода. Выделившийся йод титровали стандартным раствором тиосульфата натрия. При выполнении работы было учтено то обстоятельство, что определенное количество хлора может растворяться в электролите. С этой целью было проведено йодометрическое определение хлора и в электролите [128].

Ниже приведены уравнения химических реакций, протекающих в ходе определения содержания хлора:



2.10 Изучение кинетики реакции электровосстановления дикислорода вращающегося дискового электрода (ВДЭ) в растворах, полученных с использованием $\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2+x}$ -анодов

В случаях, когда стадия массопереноса может быть замедленной (электроосаждение оксидов таллия, электровосстановление кислорода) поляризационные измерения проводили с помощью вращающегося дискового электрода. В работе был использован ВДЭ, изготовленный из стеклоглерида. Поляризационные кривые электровосстановления кислорода были получены на поверхности Pt/C-электрода, платинирование стеклоглерида проводили в потенциостатических условиях (0.25 В) в деаэрированном растворе. Частоту вращения ВДЭ контролировали при помощи электронного тахометра.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ГЛАВА 3. Электроосаждение высших оксидов некоторых *p*-элементов (Pb и Tl), модифицированных соединениями молибдена

3.1 Электрокристаллизация оксидов таллия в присутствии соединений молибдена (VI)

Для электроосаждения был использован раствор, содержащий нитрат таллия (I), молибдат натрия и гидроксид натрия [88]. Такая система может быть использована как модельная, поскольку в области потенциалов осаждения оксидов таллия не происходит выделение кислорода. Протекающие через анод токи вызваны процессами анодной кристаллизации оксидов таллия. Учитывая, что молибдат таллия (I) малорастворим, можно ожидать, что реальная концентрация ионов Tl(I) будет ниже общеаналитической. Расчет концентрации ионов таллия(I) в приведенном растворе был проведен на основе величины произведения растворимости Tl_2MoO_4 , равной $3 \cdot 10^{-9}$. В расчете были учтены коэффициенты активности ионов Tl^+ и MoO_4^{2-} , которые были приняты равными 0.52 и 0.33 [141]. Решение полученного кубического уравнения с начальными концентрациями $c(Tl^+) = 0.001$ моль/л и $c(MoO_4^{2-}) = 0.003$ моль/л привело к значению равновесной концентрации ионов таллия 1.7×10^{-4} моль/л [141]. Этого значения вполне достаточно для протекания процессов анодной кристаллизации ионов таллия. Однако следует отметить, что при приготовлении указанного раствора образования твердой фазы не наблюдалось даже при длительном (1 месяц) хранении раствора. Возможно, это происходило по причине того, что в расчете были использованы среднеионные коэффициенты активности ионов в растворах нитрата(I) таллия и молибдата(VI) натрия. Реальные коэффициенты активности ионов могут существенно отличаться от использованных величин. В результате требуемое для образования твердой фазы пересыщение не создавалось, и осадок не выпадал.

Оценим равновесный потенциал окислительно-восстановительной пары Tl(III)/Tl(I). Согласно [1], $E^\circ(Tl_2O_3/Tl^+)$ составляет 0.02 В. Проведем расчет с использованием концентрации ионов таллия (I) 0.001 моль/л (активность 0.001). Тогда для реакции $Tl_2O_3 + 3H_2O + 4e \leftrightarrow 2Tl^+ + 6OH^-$ имеем:

$$E = E^0 + \frac{0.059}{4} \lg \left(\frac{1}{a(Tl^+)^2 \times a(OH^-)^6} \right) = 0.02 + 0.014751 \lg \frac{1}{10^{-6} \times 0.45^6} = 0.14 \text{ В} \quad (3.1)$$

Реальное значение потенциала может отличаться от расчетного по причине неопределенности в значениях коэффициентов активности ионов таллия и гидроксид-ионов (см. выше). Если эти коэффициенты активности меньше единицы (что ожидаемо), то значение равновесного потенциала будет несколько положительнее этой величины.

Стационарный потенциал Pt/C-электрода в исследуемом растворе составил 0.270 В, что гораздо ближе к потенциалу пары Tl_2O_3/Tl^+ , чем к потенциалу кислородной реакции. Это совпадает с результатами работы [88], согласно которым ток обмена реакции $Tl_2O_3 + 3H_2O + 4e \leftrightarrow 2Tl^+ + 6OH^-$ существенно выше по сравнению с кислородной реакцией. В этих условиях потенциалопределяющей является реакция с участием таллийсодержащих частиц.

На поляризационных кривых, полученных в растворах, содержащих соединения Tl(I) и Mo(VI) (рис. 6) можно выделить несколько областей. При относительно низкой E поляризации анода ($E = 0.27-0.4$ В) на нем, согласно литературным данным, $E < E_{кр}$ [88], происходила электрокристаллизация двумерных слоев смешанных оксидов таллия. Эта область потенциалов заканчивалась слабо выраженной площадкой предельного тока ($E = 0.38-0.40$ В).

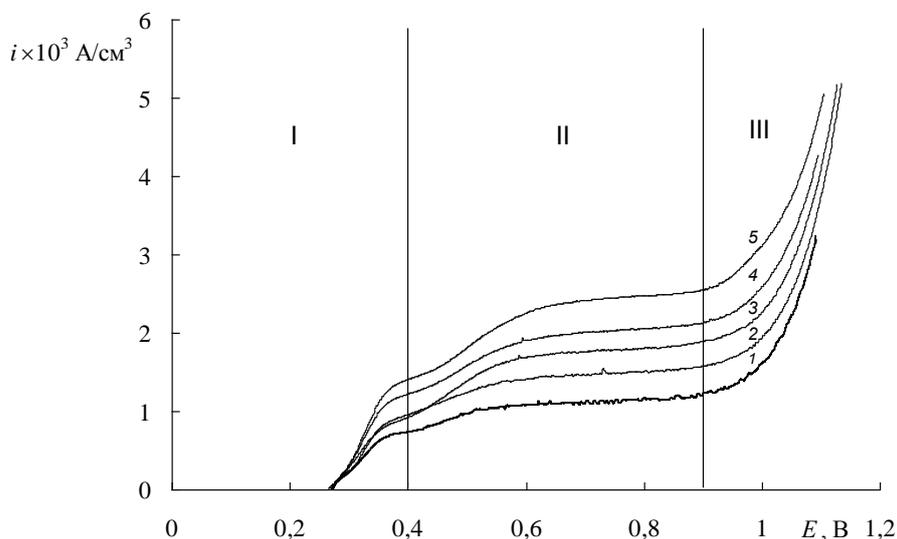


Рис. 6 Поляризационные кривые в растворе, содержащем (моль/л): $TlNO_3 - 0.001$, $Na_2MoO_4 - 0.003$, $NaOH - 0.45$. Зависимости получены на поверхности вращающегося дискового Pt/C-электрода (ВДЭ). Скорость вращения ВДЭ (об/мин): 1 – 500, 2 – 1000, 3 – 1500, 4 – 2000, 5 – 3000. В области потенциалов I происходит электрокристаллизация двумерных оксидов таллия, в области потенциалов II – электрокристаллизация трехмерных оксидов таллия, в области потенциалов III – электрокристаллизация трехмерных оксидов таллия и выделение кислорода.

Рост тока при потенциалах 0.45–0.65 В был вызван электрокристаллизацией трехмерной фазы оксидов таллия $Tl_2O_3 \cdot nH_2O$. При E 0.65–0.85 В на поляризационных кривых наблюдалась хорошо выраженная площадка предельного тока. Поскольку концентрация соединений $Tl(I)$ в растворах, применявшихся для электроосаждения, была невелика, логично предположить, что ее появление связано с наступлением диффузионных ограничений по ионам Tl^+ .

Для проверки этого предположения были проведены вольтамперметрические измерения при различных скоростях вращения ВДЭ.

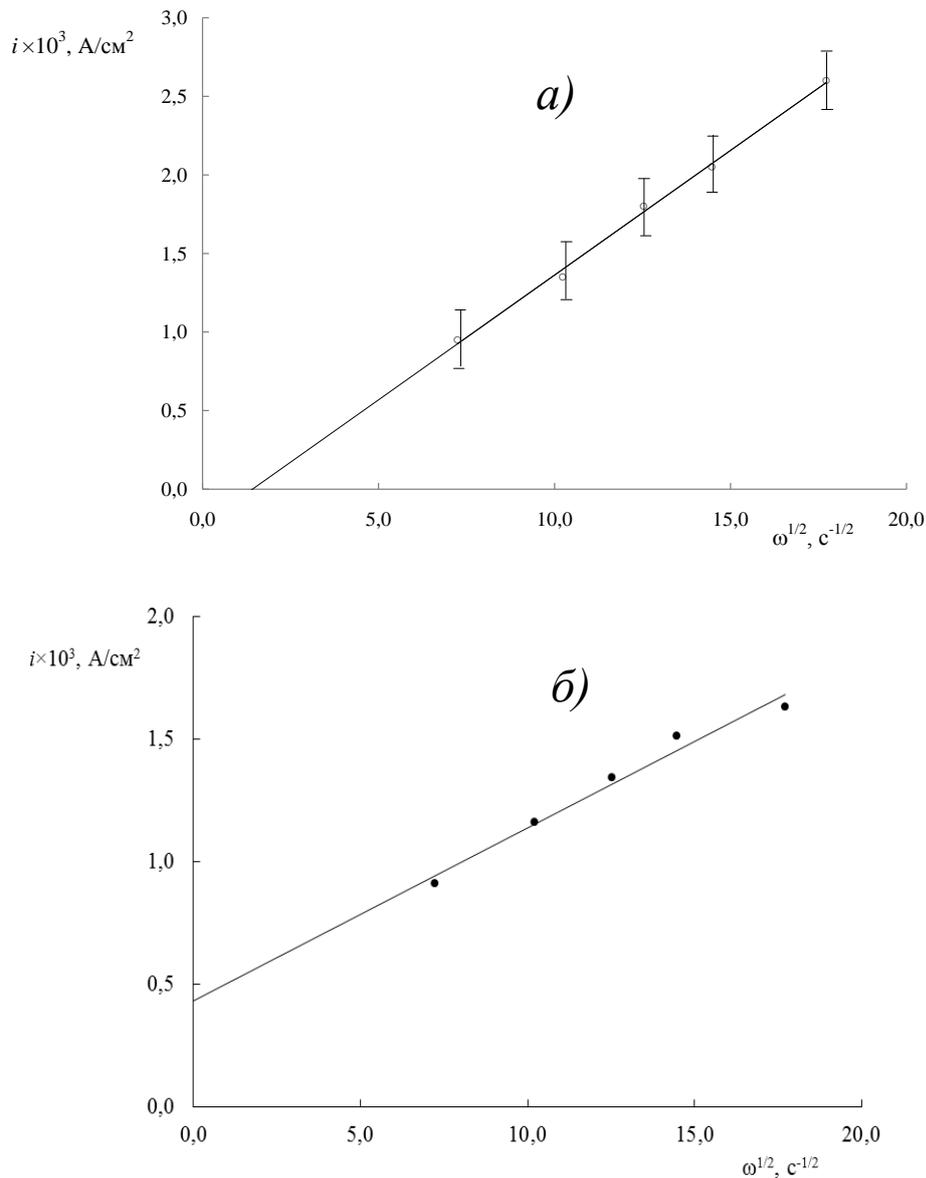


Рис. 7 Зависимость величины предельной плотности тока при значениях E , В: 0.65 ... 0.85 (а), 0.47 (б) от квадратного корня из угловой скорости вращения ВДЭ.

При интенсификации гидродинамического режима электролиза предельный ток возрастал, что подтверждает наличие диффузионных ограничений при электрокристаллизации $Tl_2O_3 \times nH_2O$ из исследованных растворов. Зависимость $i_{пред} - \omega^{1/2}$ в пределах экспериментальных погрешностей аппроксимировалась в начало координат, что доказывало диффузионную природу предельного тока (рис.7а), наблюдающегося при потенциалах 0.65 ... 0.90 В. Следует отметить, что, строго говоря, аппроксимированная зависимость в координатах $i_{пред} - \omega^{1/2}$ не четко уходит в начало координат, а отсекает небольшой отрезок по оси абсцисс. Такое явление обычно проявляется в том случае, когда наряду с диффузионными ограничениями в системе проявляются адсорбционные явления. Однако, вследствие того, что обнаруженный эффект находится на грани экспериментальных возможностей методики (сопоставим с погрешностями опыта), однозначным доказательством наличия адсорбции он служить не может.

Рассчитаем значение коэффициента диффузии частиц $Tl(I)$ по уравнению Левича из тангенса угла наклона зависимости в координатах $i_{пред} - \omega^{1/2}$:

$$i_{np} = 0.62nFD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}c_0; D^{2/3} = \frac{i_{np}}{0.62nF\nu^{-1/6}\omega^{1/2}c_0} \quad (3.2)$$

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} = \frac{0.99 \cdot 10^{-2}}{1.017}; \left[\frac{cm^2}{c} \right] \quad (3.3)$$

$$\nu = 0,00973; \left[\frac{cm^2}{c} \right] \quad (3.4)$$

$$\nu^{-1/6} = 2,16; \left[\frac{cm^{-1/3}}{c^{-1/6}} \right] \quad (3.5)$$

$$D^{2/3} = \frac{0.158 \cdot 10^{-3}}{0.62 \cdot 2 \cdot 96500 \cdot 2.16 \cdot 10^{-6}}; \left[\frac{A \cdot моль \cdot c^{-1/6} \cdot cm^3}{c^{-1/2} \cdot cm^2 \cdot A \cdot c \cdot cm^{-1/3} \cdot моль} \right] = \left[\frac{cm^{4/3}}{c^{2/3}} \right] \quad (3.6)$$

$$D^{2/3} = 6.11 \cdot 10^{-4}; \left[\frac{cm^{4/3}}{c^{2/3}} \right] \quad (3.7)$$

$$D = 1.51 \cdot 10^{-5}; \left[\frac{cm^2}{c} \right] \quad (3.8)$$

(Кинематическая вязкость раствора была взята как для 0.45 М раствора гидроксида натрия [141]).

Значение коэффициента диффузии частиц $Tl(I)$, рассчитанное по уравнению Левича, оказалось равным $\sim 1.51 \times 10^{-5}$ см²/с, что удовлетворительно совпадало с литературными данными для ионов Tl^+ (2×10^{-5} см²/с[1]). Некоторое отличие экспериментального значения от справочного может быть связано с тем, что приведенная в справочнике цифра относится к бесконечно разбавленному раствору. Для реального раствора следует учитывать зависимость коэффициента диффузии от состава раствора:

$$D = D_0 \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln c} \right) \quad (3.9)$$

Близость экспериментально определенного и справочного значений коэффициентов диффузии ионов таллия свидетельствовала о том, что образование оксидов таллия на аноде происходило из простых ионов Tl^+ , а не из каких-либо смешанных частиц, содержащих $Tl(I)$ и $Mo(VI)$. Коэффициент диффузии таких частиц существенно отличался бы от «простых» ионов Tl^+ .

В принципе, несколько более низкое, по сравнению со справочным, значение коэффициента диффузии могло свидетельствовать о том, что разряд частиц $Tl(I)$ происходит из ионных ассоциатов ионов таллия с молибдат-ионами. Однако расчет, проведенный по уравнению Фуосса-Эйгена, показал, что при ионных силах растворов, использовавшихся в работе (~ 0.45 моль/л), образование ионных ассоциатов между ионами Tl^+ и MoO_4^{2-} маловероятно ($K_{acc} < 0.1$, радиус молибдат-иона был принят равным расстоянию $Mo-O$ в нем, расчет проведен в системе СГСЭ):

$$e = 4.08 \cdot 10^{-10} \quad (3.10)$$

$$k_B = 1.381 \cdot 10^{-16} \quad (3.11)$$

$$K_{ip} = \frac{4\pi Na^3}{3000} \exp\left(-\frac{z_1 z_2 e^2}{kT a \varepsilon}\right) \exp\left(\frac{z_1 z_2 e^2 K}{kT \varepsilon (1 + K_a)}\right) \quad (3.12)$$

$$K = \frac{8\pi N e^2 \mu}{1000 k T \varepsilon} \quad (3.13)$$

$$K = \frac{8 \cdot 3.14 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot (4.8 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 0.4 \cdot 10^3}{10^3 \cdot 1.381 \cdot 10^{-16} \cdot 298.15 \cdot 78.5} = 4.31 \cdot 10^{17} \quad (3.14)$$

Предэкспотенциальный множитель:

$$\frac{4\pi Na^3}{3000} = \frac{4 \cdot 3.14 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot (3 \cdot 10^{-8})^3}{3000} = 0.0681 \quad (3.15)$$

Первая экспонента:

$$\exp\left(-\frac{z_1 z_2 e^2}{kT a \varepsilon}\right) = \exp\left(\frac{2 \cdot (4.8 \cdot 10^{-10})^2}{1.381 \cdot 10^{-16} \cdot 298.15 \cdot 3 \cdot 10^{-8} \cdot 78.5}\right) = 115.8 \quad (3.16)$$

$$K_{ip}^0 = 115.8 \cdot 0.0681 = 7.89 \quad (3.17)$$

Вторая экспонента:

$$\exp\left(\frac{-2(4.8 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 4.31 \cdot 10^{17}}{1.381 \cdot 10^{-16} \cdot 298.15 \cdot 78.5(1 + 4.31 \cdot 10^{17} \cdot 3 \cdot 10^{-8})}\right) = \exp(-4.752) = 0.00863 \quad (3.18)$$

$$K_{ip} = 7.89 \cdot 0.00863 = 0.0681 \quad (3.19)$$

Полученное значение константы ассоциации свидетельствует о том, что при ионных силах, используемых в работе, ионные пары практически не образуются.

Вольтамперные зависимости, полученные на вращающемся дисковом электроде, в растворах, которые содержали и не содержали молибдат-ионы, при одинаковой концентрации солей Tl(I) практически совпадали. Для более детального изучения влияния соединений Mo(VI) на процесс электрокристаллизации оксидов таллия были получены $I-t$ -зависимости при постоянном значении потенциала (потенциостатические транзиенты тока). Зависимости были получены при таких поляризациях электрода (50 и 200 мВ), когда кинетика электрокристаллизации оксидов таллия не является чисто диффузионной. Действительно, из данных, представленных на рис. 6, следует, что при малых поляризациях электрода (50 мВ, потенциал 0.32 В) поляризационные кривые практически совпадают, а следовательно, процесс протекает в кинетическом режиме. Поляризация 200 мВ соответствует началу подъема новой волны на вольтамперметрических зависимостях. Прямая, построенная в координатах уравнения Левича в этой области потенциалов не проходит через начало координат (рис. 7б), что свидетельствует о том, что электрокристаллизация проходит в режиме не чисто диффузионной, а, по крайней мере, смешанной кинетики.

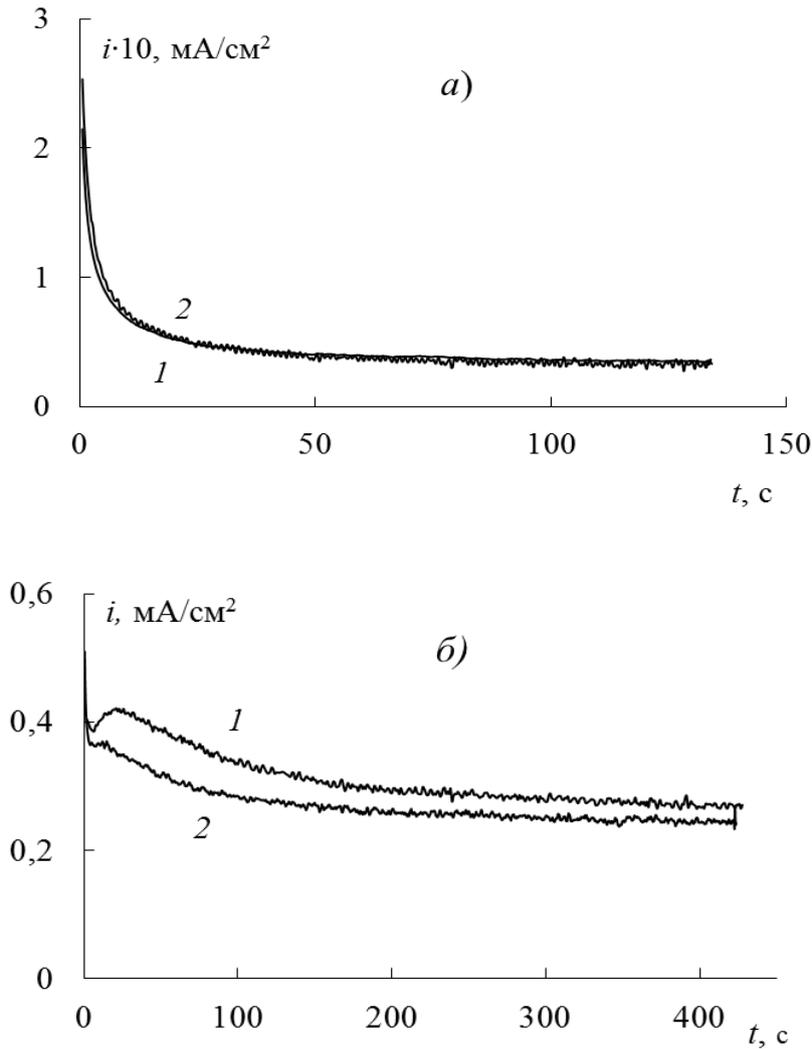


Рис. 8 $I-t$ -зависимости при постоянном значении потенциала электрода (потенциостатические транзиенты тока) электрокристаллизации оксидов таллия. Зависимости получены в растворах, не содержащих (1) и содержащих (2) соединения Mo(VI) на Pt. Поляризация электрода (мВ): (а) – 50, (б) – 200.

В области потенциалов электрокристаллизации двумерного слоя смешанных оксидов таллия введение молибдат-ионов в раствор никак не влияло на вид и характер потенциостатического транзиента тока (рис.8а). Небольшие количества молибдена (~ 0.2 ат.%), обнаруженные в электродном осадке, могли попасть в него из-за их механического захвата растущим оксидным слоем.

Влияние соединений Mo(VI) на кинетику электрокристаллизации трехмерной фазы $Tl_2O_3 \times nH_2O$ было выражено сильнее. Их введение в состав растворов, использовавшихся для электроосаждения, приводило к практически полному подавлению характерного максимума [88] на потенциостатических транзиентах тока

(при ~ 20 с) (рис. 8б, кривая 2). Полученные оксидные материалы содержали 0.5–0.6 ат.% молибдена. Можно предположить, что на относительно развитой поверхности трехмерной фазы оксидов таллия происходила адсорбция молибдат-ионов, которая оказывала влияние на процесс их анодной кристаллизации. Следует отметить, что при высоких поляризациях электрода (более 400 мВ) потенциостатические транзиенты тока снова полностью совпадали. Это происходит по той причине, что электрокристаллизация оксидов таллия при таких значениях потенциала электрода проходит в режиме диффузионной кинетики, и на характер потенциостатического транзиента оказывает влияние лишь исчерпание приэлектродного слоя.

Относительно небольшое включение молибденсодержащих частиц в состав анодных осадков, по-видимому, объясняется тем, что рН растворов, использовавшихся в работе, выше по сравнению с изоэлектрической точкой Tl_2O_3 , равной ~ 7.9 [142]. Согласно [94] общее количество адсорбционных мест на поверхности частиц оксидов равно:

$$N = [M-OH_2^+] + [M-OH] + [M-O^-] \quad (3.20)$$

При рН выше изоэлектрической точки, отрицательно заряженные центры на поверхности оксидов ($M-O^-$) становятся преобладающими. Адсорбция отрицательно заряженных молибдат-ионов, в принципе, возможна на двух оставшихся типах адсорбционных мест ($M-OH$ и $M-OH_2^+$). Их доля невелика, что и является причиной относительно небольшого содержания молибдена в анодном осадке. Однако влияние соединений $Mo(VI)$ на процесс электрокристаллизации 3D оксидов таллия прослеживается достаточно четко, о чем свидетельствует изменение формы потенциостатического транзиента тока (рис. 8б).

Таким образом, на основании экспериментов по электрокристаллизации оксидов таллия был сделан вывод о том, что молибдат-ионы влияют на процесс электрокристаллизации оксидов *p*-элементов, причем это влияние проявляется в области потенциалов образования трехмерных осадков (3D-кристаллизации). По-видимому, это связано с тем, что трехмерные частицы оксидов обладали существенно большей удельной площадью поверхности по сравнению с двумерными. Соответственно, количество активных центров, доступных для адсорбции молибдат-ионов, на них было больше.

3.2 Электроосаждение оксидов свинца, модифицированных соединениями молибдена (VI), структура и свойства полученных осадков

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. Содержание молибдена как элемента в полученных анодной кристаллизацией материалах составило 1–2 ат.%. Соединения молибдена существенно изменяли морфологию оксидов свинца, полученных электролизом (рис. 9), наблюдалось появление кристаллов призматической формы. Кроме того, можно отметить, что размер частиц оксида свинца становится меньше, что должно приводить к возрастанию удельной поверхности осадка.

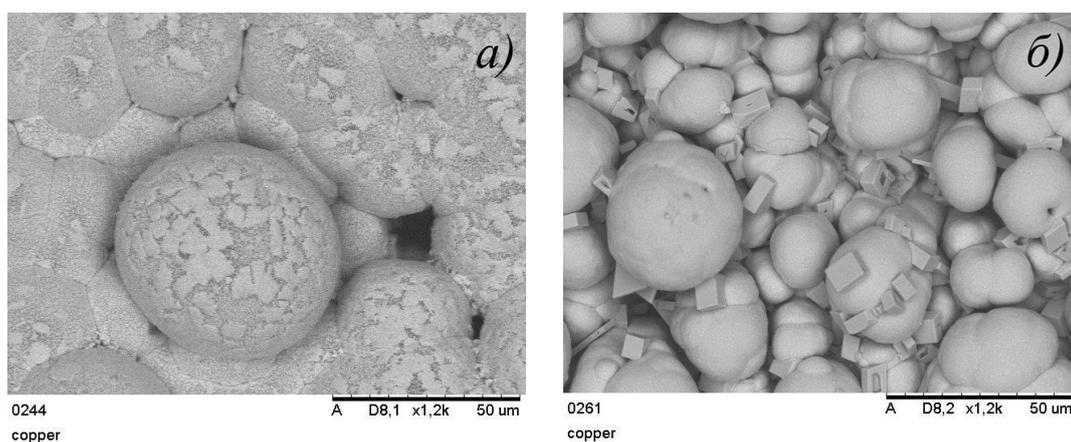


Рис. 9 Морфология осадков оксида свинца(IV), полученных электролизом: (а) – в растворе, не содержавшем соединений Mo(VI), (б) – в растворе, содержавшем соединения Mo(VI).

При измерении истинной площади поверхности электродных осадков было установлено, что $S_{уд}$ оксидов свинца, допированных оксидами молибдена, ~ в 27 раз больше по сравнению с осадками, полученными из растворов, не содержащих соединений Mo(VI) (0.17 ± 0.05 м²/г для PbO₂ и 4.61 ± 0.15 м²/г для Pb_{1-x}Mo_xO_{2+x}, коэффициент корреляции для полученных изотерм в координатах БЭТ 0,91 и 0,99, (рис. 10)).

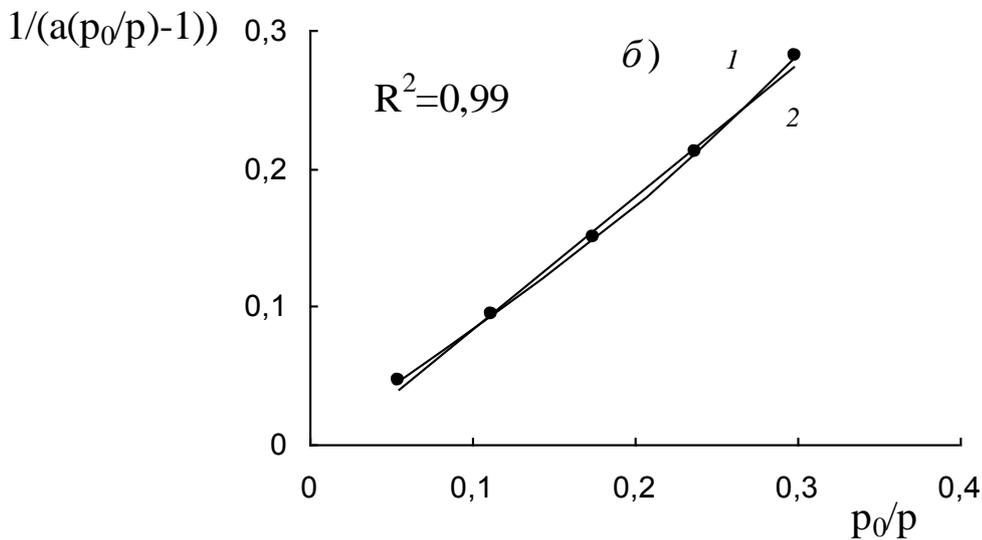
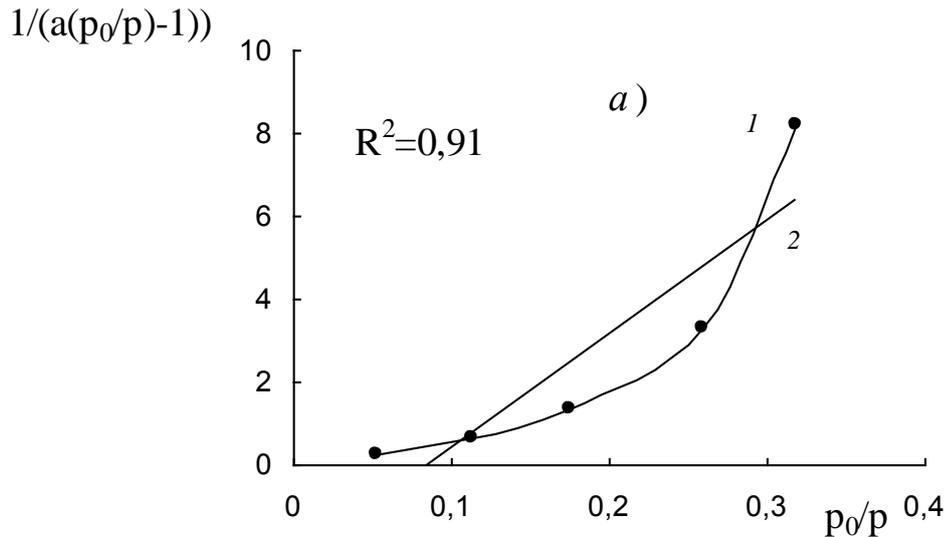


Рис. 10 Определение истинной площади осадков PbO_2 (а) и $\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2+x}$ (б) по низкотемпературной адсорбции азота методом БЭТ. Графики представлены в координатах изотермы адсорбции БЭТ. 1 – экспериментальные данные, 2 – аппроксимированная прямая.

Невысокое значение коэффициента корреляции для PbO_2 может быть объяснено тем, что, вообще говоря, метод БЭТ наилучшим образом применим для высокодисперсных материалов. По этой причине значение $0,17 \text{ м}^2/\text{г}$ следует рассматривать как ориентировочное. В случае осадка, модифицированного соединениями молибдена, метод БЭТ дает более достоверное значение, о чем свидетельствует хорошая линейзация экспериментальной зависимости в координатах Брунауэра-Эммета-Теллера. Бесспорным следует признать тот факт, что при допировании оксидов свинца(IV) соединениями Mo(VI) существенно увеличивается истинная площадь их поверхности.

Преимущественная адсорбция молибденсодержащих частиц на тех или иных гранях растущего осадка оксидов свинца(IV) приводит к отклонению формы частиц оксидного материала от сферической (рис 9а и б). В [143] показано, что при допировании электродных осадков $\beta\text{-PbO}_2$ различными элементами возможно изменение морфологии осадка от полусферической до «угловой», что совпадает с полученными нами данными.

Рассматривая возможность адсорбции молибденсодержащих частиц на поверхности оксидов свинца, необходимо рассмотреть состояние соединений Mo(VI) в растворе. В кислых растворах преобладают положительно заряженные ионы молибденила, например, $\text{MoO}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3^+$. Вряд ли они в больших количествах способны адсорбироваться на положительно заряженной поверхности оксида. Однако, согласно [144], при кислотностях, исследованных в работе, в растворе присутствуют нейтральные комплексы типа $\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ и другие. Их адсорбция на поверхности растущих оксидов свинца вполне вероятна.

При сравнении дифрактограмм индивидуального оксида свинца(IV) (рис 11а) и диоксида свинца, допированного соединениями молибдена (рис. 11б) видно, что рефлексы $\beta\text{-PbO}_2$ для материала, содержащего оксиды Mo, существенно уширены. Это свидетельствовало о меньшем размере областей когерентного рассеяния [145] и, соответственно, об образовании более мелких частиц при совместной кристаллизации оксидов Pb(IV) и Mo(VI). Также следует отметить, что на дифрактограмме оксидов свинца(IV), допированных соединениями молибдена, можно было выделить слабые рефлексы, принадлежащие молибденсодержащей фазе (предположительно MoO_3). Их малая интенсивность объяснялась небольшим содержанием оксидов молибдена в составе полученного материала.

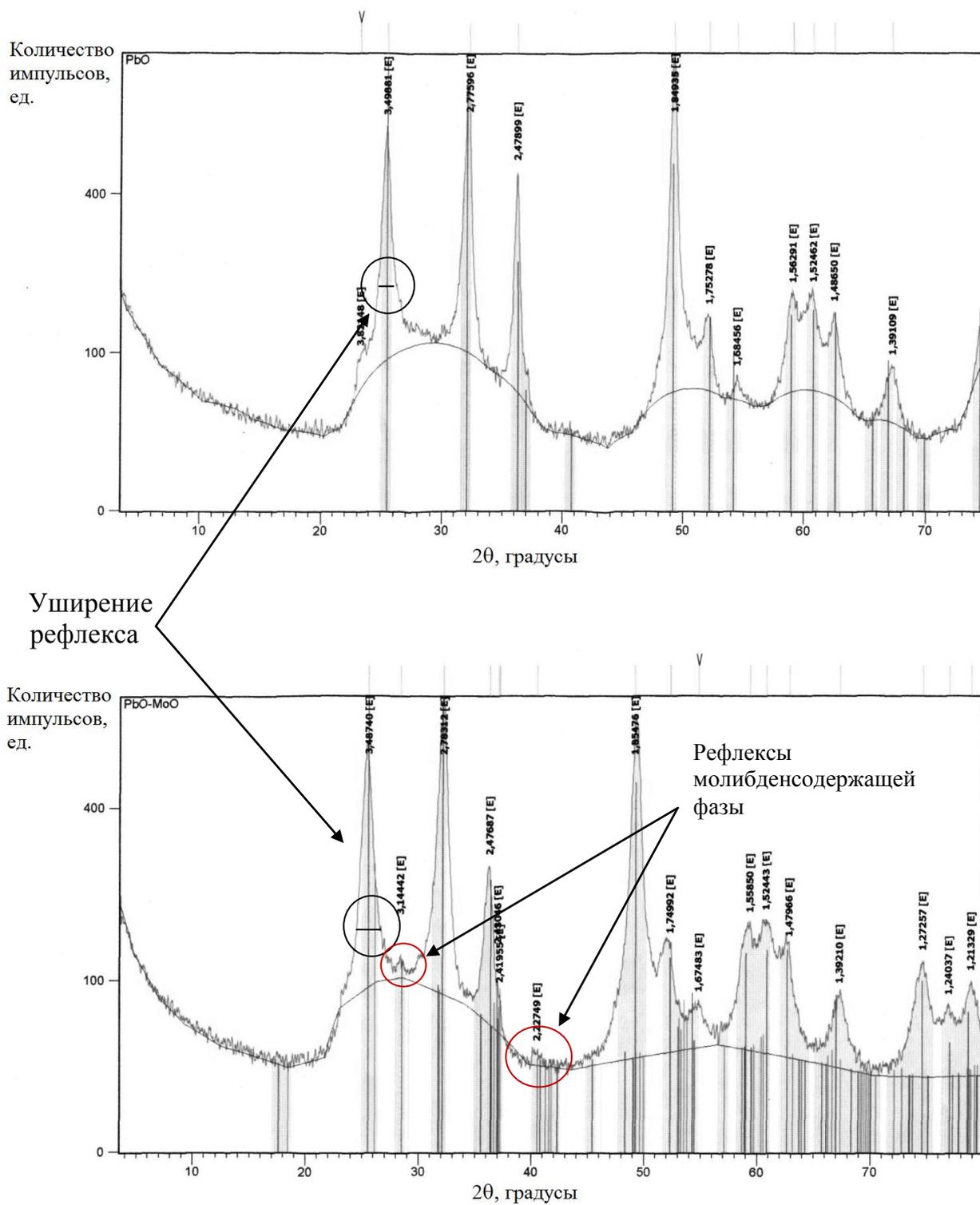


Рис. 11 Рентгеновские дифрактограммы оксидных материалов PbO_2 (а) и $\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2+x}$ (б), полученных электролизом.

3.3 Функциональные свойства анодов из диоксида свинца, модифицированные соединениями Mo(VI)

Введение соединений молибдена в состав оксидных композиций на основе PbO_2 существенно изменило электрохимические свойства электродов, изготовленных на их основе. Как видно из сопоставления анодных поляризационных кривых, полученных в 0.5 М растворе серной кислоты, даже небольшое включение соединений молибдена в состав материала электрода приводило к существенному смещению анодной поляризационной кривой в область менее положительных потенциалов (рис. 12).

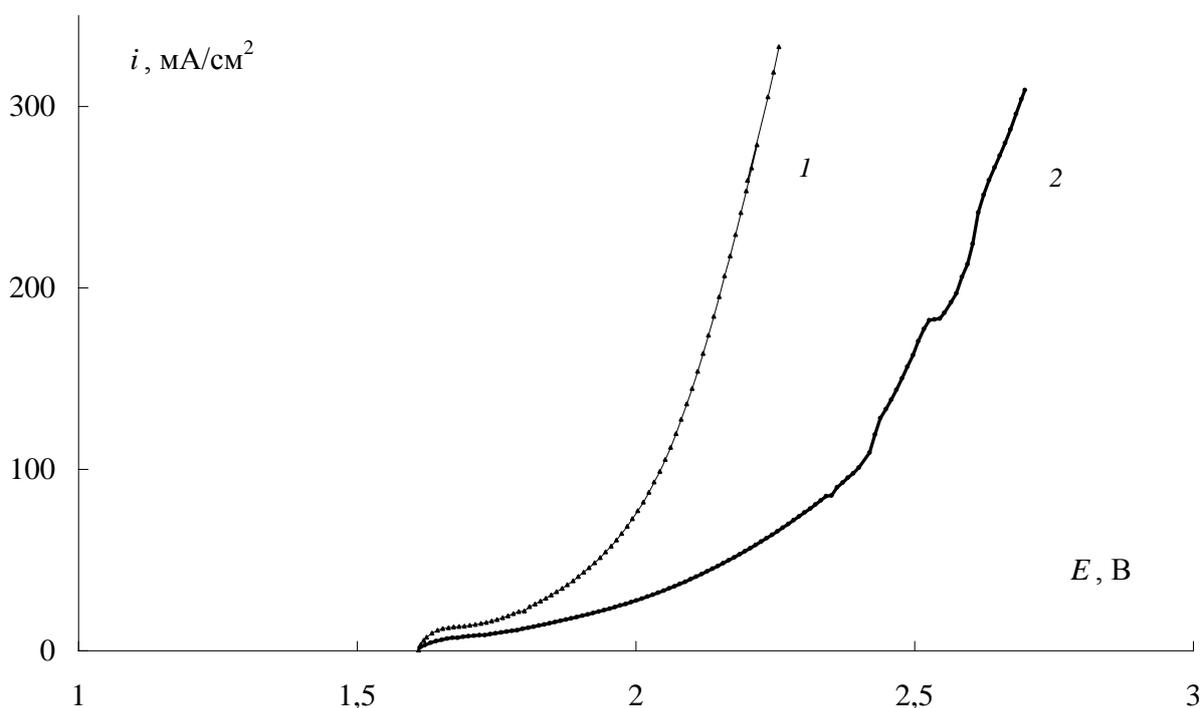


Рис. 12 Анодные поляризационные кривые для $\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2+x}$ (1) и PbO_2 (2) анодов, полученные в растворе H_2SO_4 0.5 моль/л. Зависимости получены в потенциодинамическом режиме, скорость развертки потенциала 2 мВ/с.

Такое смещение сохранялось и после нормировки на истинную площадь поверхности электрода, следовательно, оно не могло быть объяснено лишь увеличением истинной площади поверхности электрода. По-видимому, соединения молибдена, входящие в состав материала электрода, облегчают реакцию анодного выделения кислорода в кислых средах.

Вследствие смещения поляризационной кривой в область менее положительных потенциалов на $\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2+x}$ -электродах не достигались потенциалы электрохимического выделения озона (> 2 В [146]). Действительно, в отличие от PbO_2 -

электрода, на электродах, допированных соединениями молибдена, не было зафиксировано выделения O_3 в интервале плотностей тока $0 - 0.25 \text{ A/cm}^2$ (электролит – 0.5 M серная кислота).

Облегчение процесса выделения кислорода также приводило к тому, что анодный выход по току хлора при электролизе кислых хлоридсодержащих сред несколько снижался. Если на PbO_2 -аноде при электролизе раствора 0.5 M хлористоводородной кислоты ($i = 0.05 \text{ A/cm}^2$) он составлял $\sim 96 \%$, то для $Pb_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анода ВТ (Cl_2) $\sim 72 \%$.

Таким образом, в результате проведенных исследований было установлено, что соединения $Mo(VI)$ влияют на процесс анодной кристаллизации оксидов p -элементов и могут включаться в состав анодного осадка. Модифицирование оксидов свинца соединениями молибдена приводит к изменению электрохимических свойств получаемого материала: происходит облегчение реакции выделения кислорода.

Сравнивая результаты, приведенные в настоящей работе с полученными ранее [115] для процесса совместного анодного осаждения оксидов марганца и молибдена, следует отметить существенно меньшее количество соединений Mo в материалах на основе оксидов таллия и свинца. По-видимому, это связано с тем, что практически единственными механизмами включения соединений молибдена в состав анодных осадков на основе Tl_2O_3 и PbO_2 являются их адсорбция и механический захват поверхностью растущего осадка оксида p -элемента. Устойчивых гетерополисоединений с $Mo(VI)$ таллий(I) и свинец(II) в водных растворах, в отличие от $Mn(II)$, не образуют. Это исключает возможность разряда таких координационных частиц на аноде с образованием материалов, содержащих большие количества молибдена.

ГЛАВА 4. Смешанные оксиды марганца и молибдена и их функциональные свойства

4.1 Изготовление марганцево-молибденовых анодов методом электроосаждения

Согласно литературным данным [117,118,121], смешанные оксиды марганца и молибдена, получаемые электролизом, представляют интерес в качестве селективного по отношению к реакции выделения кислорода в хлоридсодержащих средах материала. В данной работе предприняты попытки синтеза такого материала и его охарактеризовывания (в задачу входило получение новых данных о морфологии, структуре и свойствах смешанных оксидов марганца и молибдена, отсутствующих в [117,118,121]).

Электроосаждение смешанных оксидов марганца и молибдена проводили из кислых растворов при повышенных температурах. Согласно литературным данным, для получения $Ti/IrO_2/Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -электродов рекомендовано использовать высокие анодные плотности тока (0.06 A/cm^2). Этим, как пишут авторы [117,118] обеспечивается лучшая адгезия оксидного слоя к подложке. Однако, как показано в [115], наилучшие результаты по устойчивости полученных электродов при электролизе сульфатсодержащих сред достигаются при электроосаждении покрытия в три этапа при постоянно возрастающей плотности тока (таблица 1).

Таблица 1 Этапы осаждения смешанных оксидов марганца и молибдена

№	Время осаждения, мин	Плотность тока, A/cm^2
1	20	0.01
2	20	0.03
3	20	0.06

Этот результат можно объяснить следующим образом. Электроосаждение оксидной композиции сопровождается интенсивным выделением кислорода. Первой слой материала $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ наносят на подслой из диоксида иридия, являющегося эффективным электрокатализатором реакции выделения кислорода. В условиях высоких плотностей тока не удается достичь хорошего сцепления осадка оксидов марганца и молибдена с подслоем оксидов иридия из-за крайне интенсивного

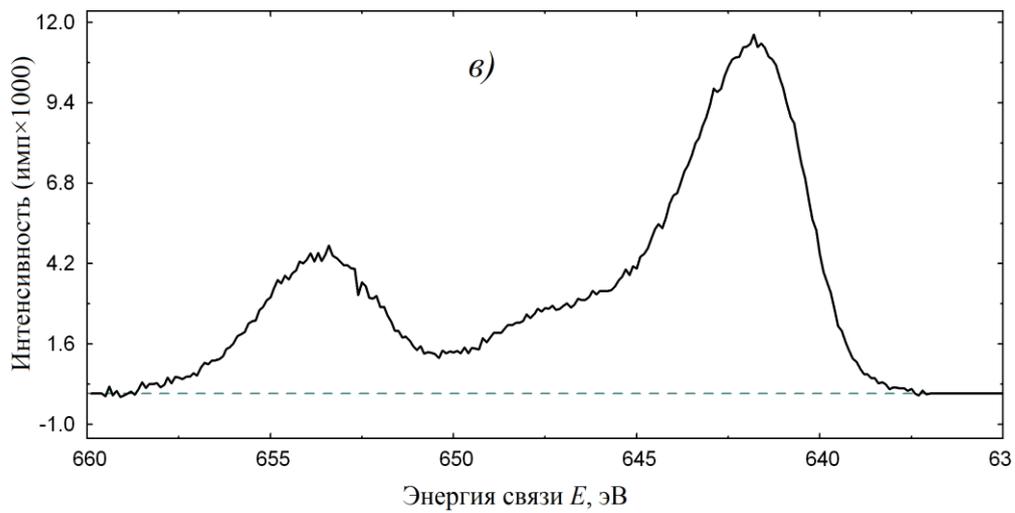
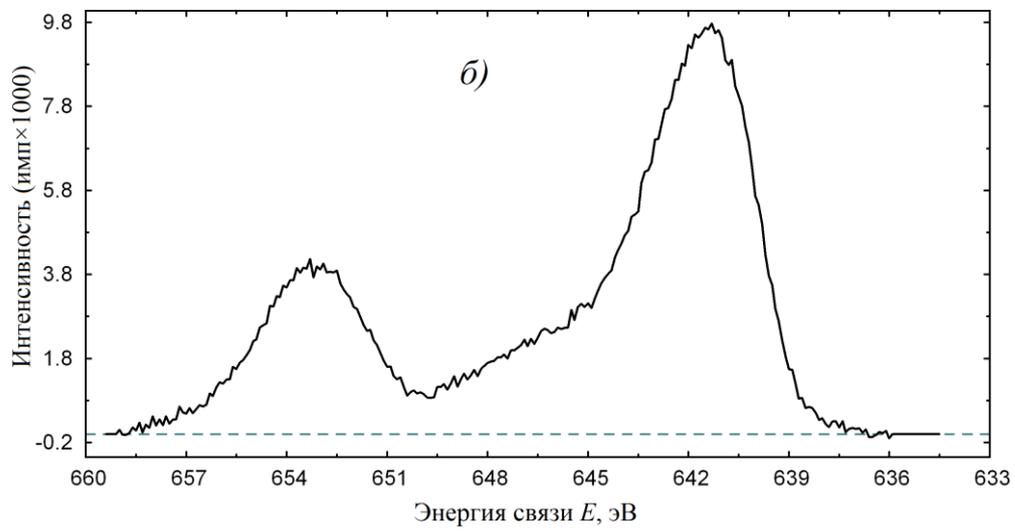
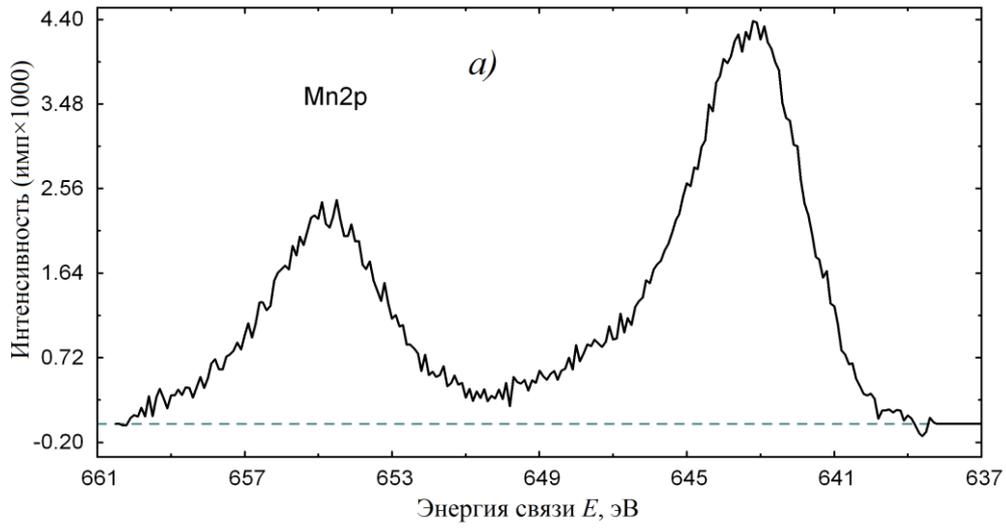
выделения кислорода. В дальнейшем подслои IrO_2 «закрываются» смешанными оксидами марганца и молибдена, и плотность тока электроосаждения можно повысить. Полученный в таких жестких условиях оксидный материал обладает достаточной при электролизе сульфатсодержащих растворов устойчивостью (см. раздел 4.3). Такой результат, в принципе, качественно согласуется с [121]. Следует отметить, что химический состав образующегося на аноде осадка в интервале плотностей тока $0.01 - 0.10 \text{ А/см}^2$ практически не зависит от плотности тока электроосаждения.

Гораздо большее, по сравнению с плотностью тока, влияние на процесс формирования оксидного покрытия оказывает температура раствора. При ее увеличении возрастает скорость реакции диспропорционирования соединений Mn(III) , образующихся в прианодном слое. При проведении экспериментов было установлено, что снижение температуры даже до 85°C приводит к получению легкоосыпающегося осадка, плохо сцепленного с основой.

4.2 Химически и фазовый состав $\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2+x}$ -анодов

Химический состав анодных осадков и валентное состояние элементов в них было исследовано методом РФЭС. Весь марганец в составе анодного осадка (рис. 13) находится в степени окисления +4 в составе оксидов MnO_2 . Никакой примеси соединений Mn(III) не было зафиксировано как на поверхности электродного материала, так и в глубине анодного осадка.

Это позволяет считать, что в условиях электролиза скорость реакции диспропорционирования Mn(III) была большой, и их гидролиз с образованием MnOОН не протекает. Такой результат принципиально отличается от данных работы [73], в которой в состав образующегося на аноде осадка все-таки всегда входили соединения Mn(III) . Возможно, что наблюдающиеся отличия связаны с изменением механизма электроокисления соединений Mn(II) в присутствии Mo(VI) . При кислотностях растворов, использовавшихся в работе, образуются различные гетерополисоединения марганца и молибдена, механизм окисления которых, очевидно, отличается от «простого» иона $\text{Mn(H}_2\text{O)}_6^{2+}$.



Подпись на следующей странице

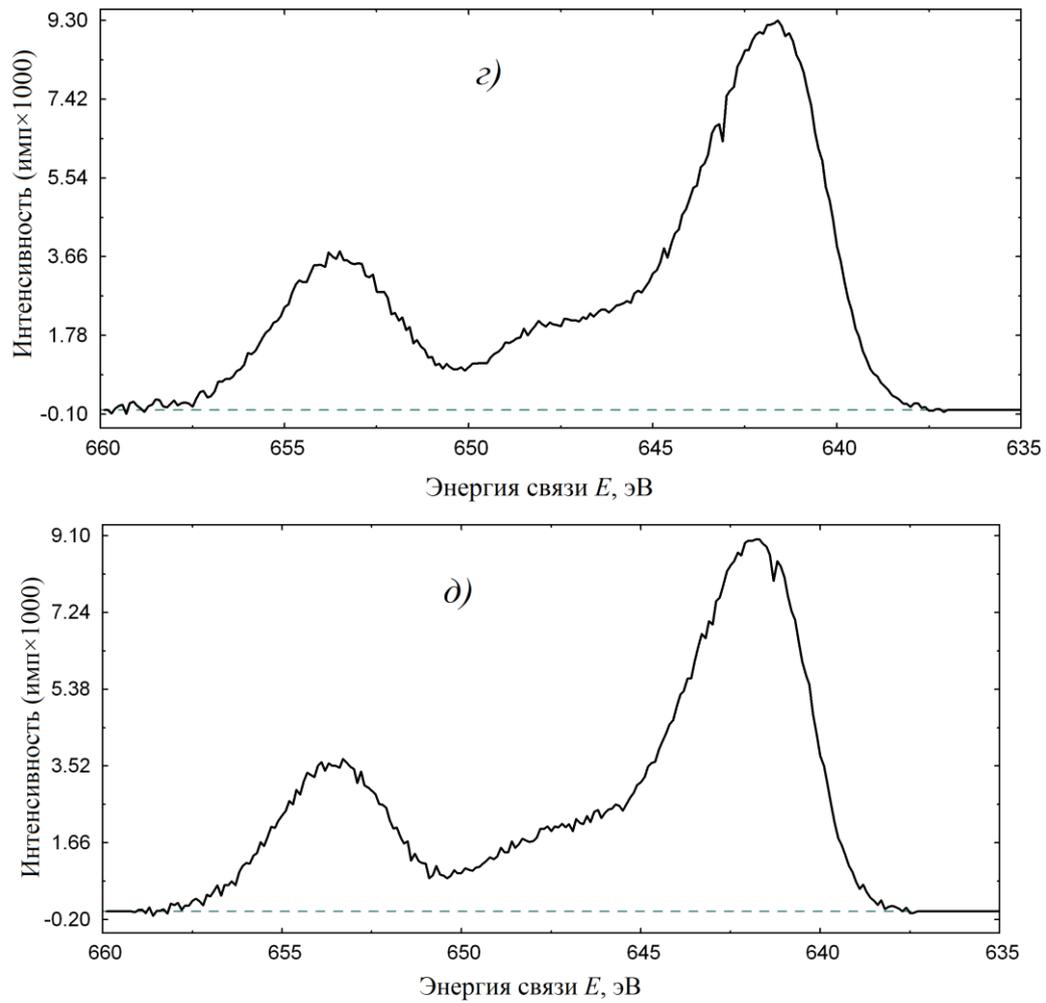
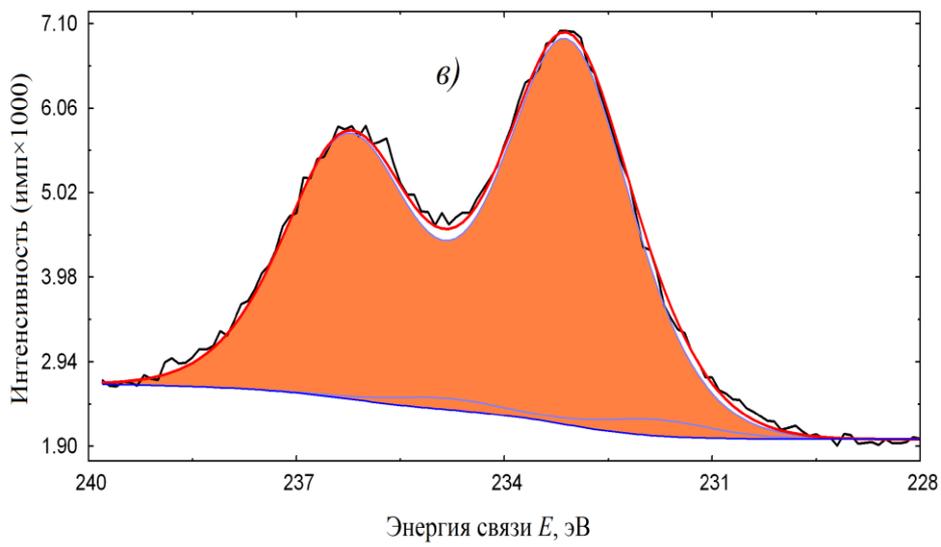
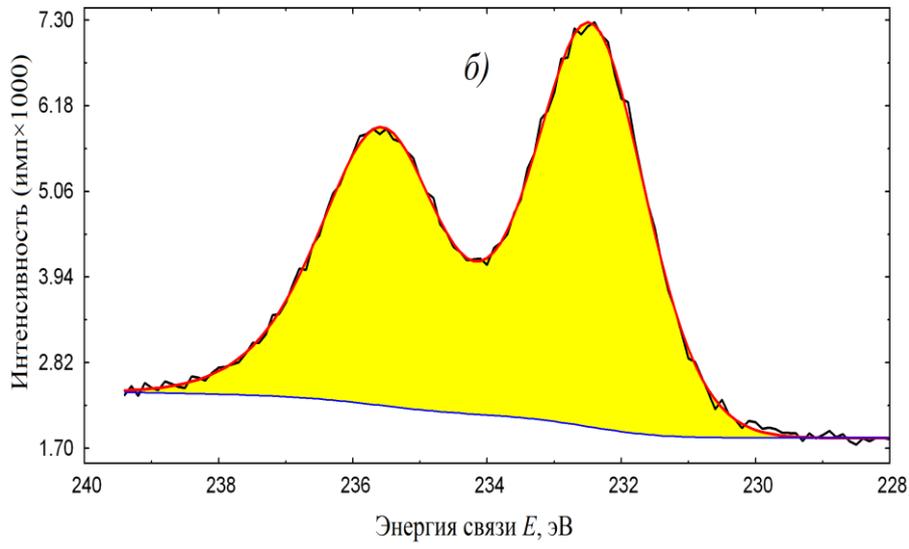
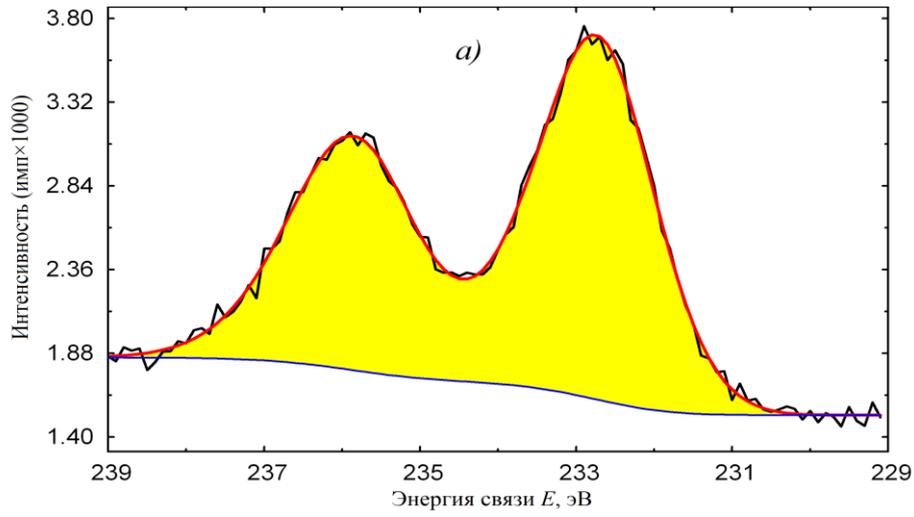


Рис. 13 Спектры РФЭС высокого разрешения марганца $2p$.
 Время травления, с: *a* – 0, *б* – 15, *в* – 35, *г* – 70, *д* – 120.

Молибден в состав осадка включается в количестве 10 – 15 ат.% (в расчете на атомы марганца и молибдена), на поверхности молибден присутствуют исключительно в виде высшего оксида MoO_3 (Mo +6) (рис. 14).



Подпись на следующей странице

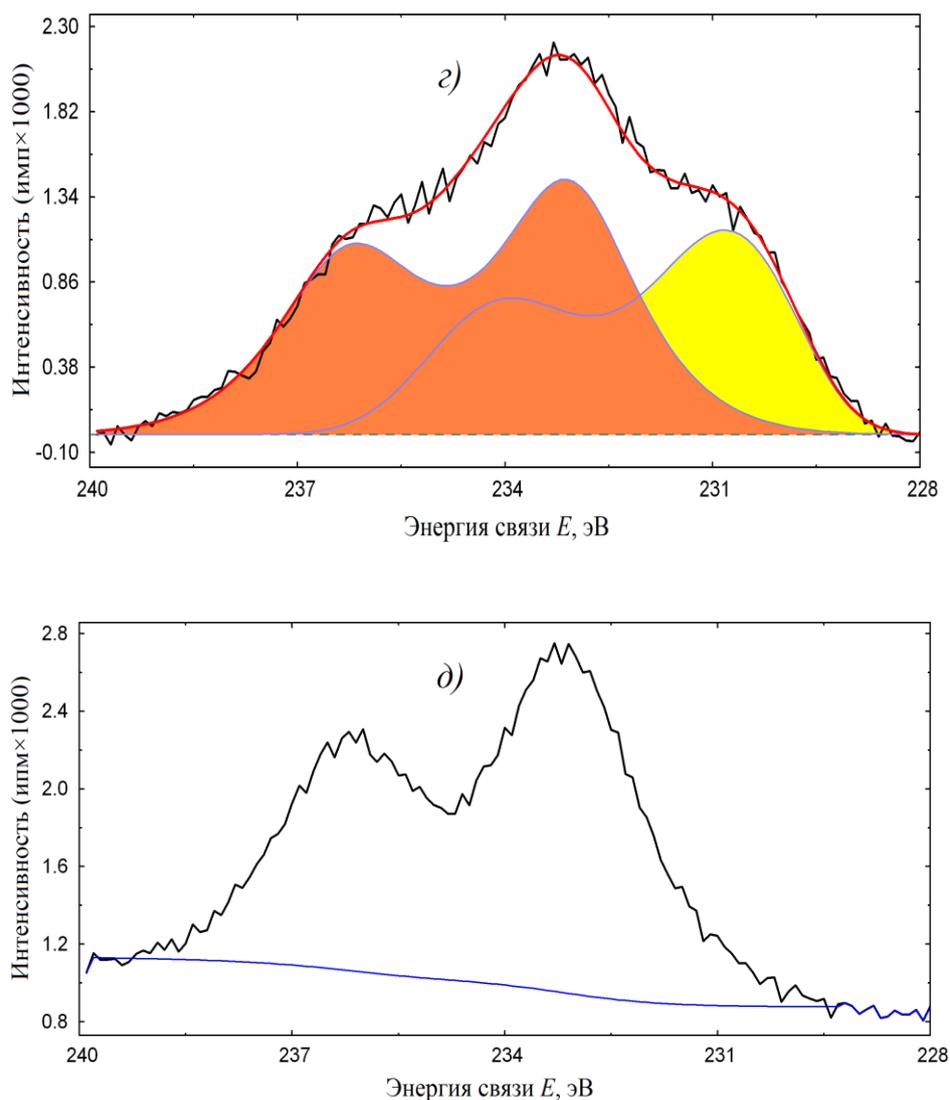


Рис. 14 Спектры РФЭС высокого разрешения молибдена $3d$.
 Время травления, с: $a - 0$, $b - 15$, $в - 30$, $г - 70$, $д - 120$.

Следует отметить, что при проведении ионного травления возможно частичное восстановление соединений молибдена. Однако в нашем случае это явление практически не наблюдалось. Практически при всех временах травления спектр высокого разрешения молибдена ($Mo\ 3d$) хорошо описывается дублетом линий, соответствующих Mo в степени окисления $+6$ (MoO_3). Исключение составляет лишь спектр, зафиксированный при времени травления 70 с (рис. 14 $г$). На нем после Фурье-преобразования можно выделить дублеты, соответствующие молибдену в низких степенях окисления. Их происхождение пока не вполне понятно. Более подробно этот вопрос будет рассмотрен далее.

Количество кислорода, зафиксированное в поверхностных слоях электрода, достаточно быстро стабилизировалось и выходило на постоянное значение (рис.15)

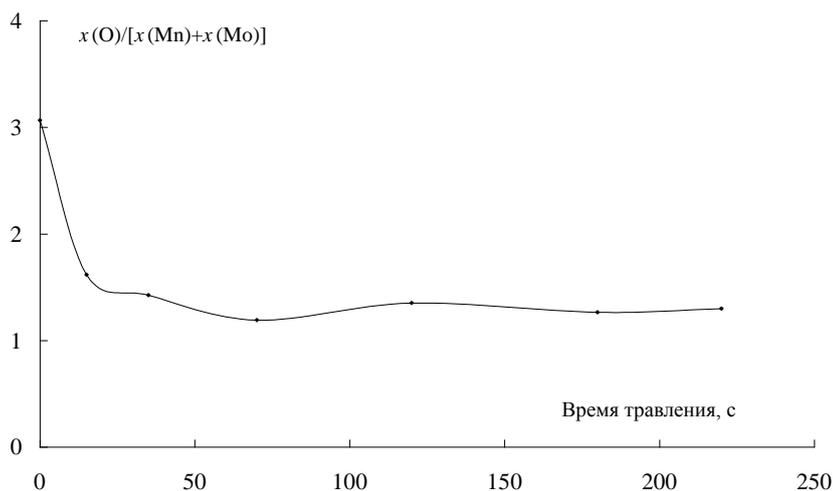
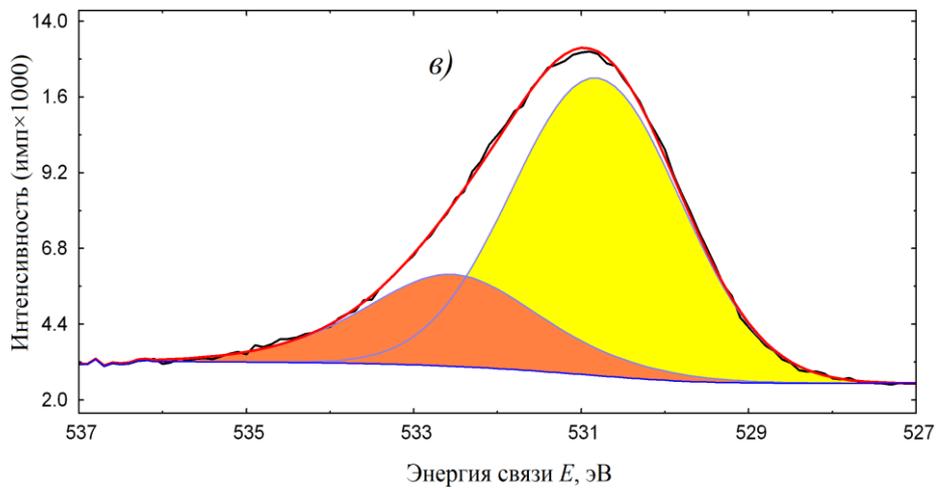
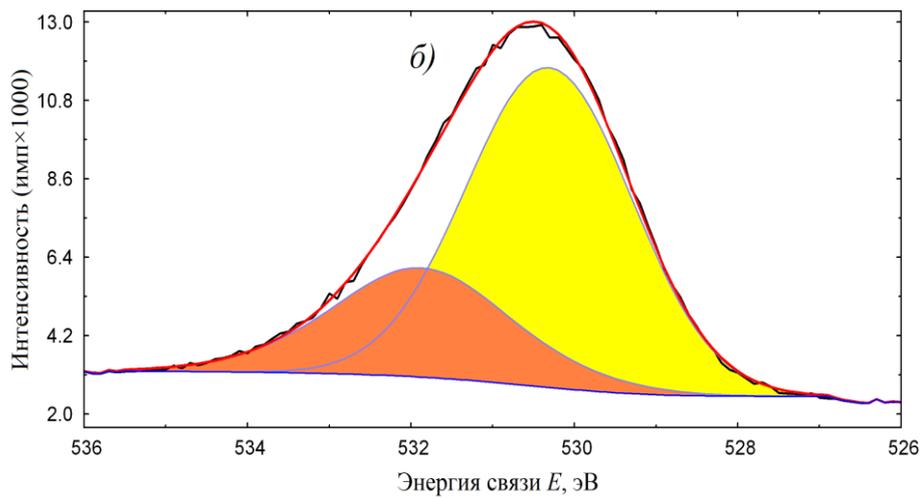
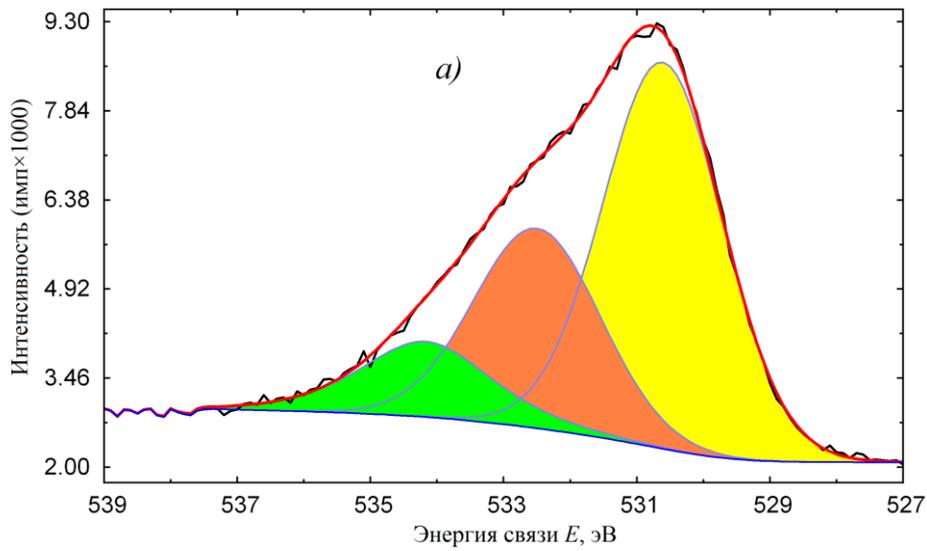


Рис. 15 Количество кислорода на поверхности и в глубине анодного осадка, посчитанное относительно количества марганца и молибдена.

При проведении ионного травления отношение $\frac{x(O)}{x(Mn) + x(Mo)}$ снижается и стабилизируется на уровне ~ 1.3 . Такое значение этого отношения достаточно неожиданно, ведь, согласно ранее полученным данным, образец представляет собой смесь оксидов приблизительного состава MnO_2 и MoO_3 , т.е. значение отношения $\frac{x(O)}{x(Mn) + x(Mo)}$ должно изменяться в интервале от 2 до 3. Возможно, такое несоответствие связано с тем, что РФЭС является лишь полуколичественным методом, и получение точных количественных данных им затруднено: можно говорить лишь о тенденциях в изменении атомной доли того или иного элемента. Не исключено, что пониженное значение отношения $\frac{x(O)}{x(Mn) + x(Mo)}$ связано с частичным восстановлением оксидов молибдена в процессе исследования, которое было обнаружено ранее.

Большое количество кислорода, зафиксированное на поверхности образца, объясняется тем, что оксиды марганца, полученные электролизом водных растворов, являются сильно гидратированными ($MnO_2 \cdot nH_2O$). На поверхности образца кислород присутствует в трех формах (рис. 16а), соответствующих связям $M = O$, $M - OH$ и $M - OH_2^+$. Последняя форма образуется в результате протонирования поверхностных гидроксосоединений марганца и молибдена. Учитывая, что при электроосаждении

применялись достаточно кислые растворы, наличие протонированных форм на поверхности правдоподобно.



Подпись на следующей странице

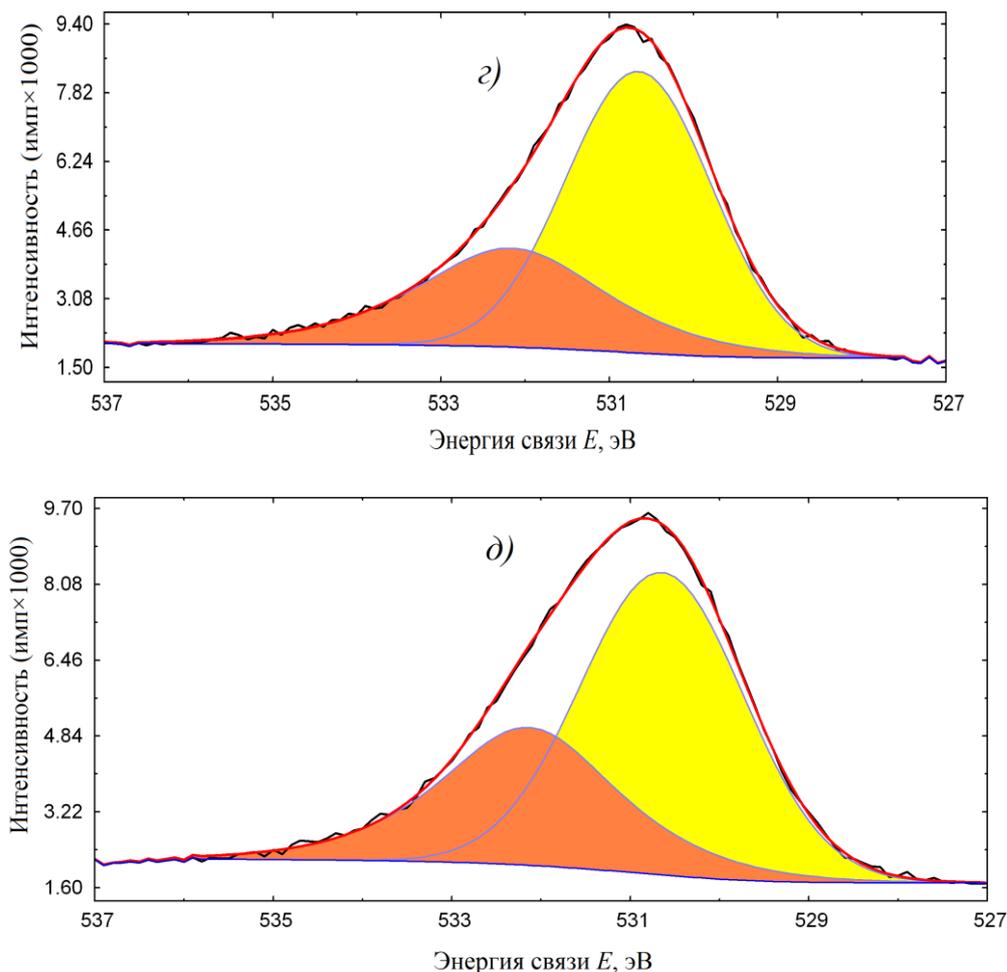


Рис. 16 Спектры РФЭС высокого разрешения кислорода $1s$.
 Время травления, с: $a - 0$, $b - 15$, $в - 30$, $г - 70$, $д - 120$.

Несмотря на то, что в состав раствора, применявшегося для электроосаждения смешанных оксидов марганца и молибдена, входит значительное количество серной кислоты, полученный осадок практически не содержит серы. Этот факт, по-видимому, может быть объяснен тем, что адсорбируемость гидросульфат-ионов и других частиц, содержащих $S(VI)$, на поверхности образующегося оксидного материала мала, и связь HSO_4^- -ионов с поверхностью электрода относительно невелика.

В то же время количество молибдена в получаемых анодных осадках значительно. Это может быть объяснено либо большей, по сравнению с гидросульфат-ионами, адсорбируемостью молибденсодержащих частиц, либо разрядом сложных гетерополисоединений, включающих в свой состав, как атомы марганца, так и атомы молибдена. В этом случае получающиеся анодные осадки должны будут содержать значительные количества молибдена.

Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 17) осадки диоксида марганца, полученные из аналогичного по составу раствора, не содержащего соединений Mo(VI), представляют собой смесь γ - и ε -модификаций MnO_2 . Это характерно для диоксида марганца, полученного электролизом [34,35]. Значительное уширение рефлексов, по-видимому, связано с небольшим размером области когерентного рассеяния (ОКР) [145]. При введении соединений Mo(VI) в состав получаемого на аноде материала рефлексы на дифрактограммах уширяются еще в большей степени. Возможно, что это связано с еще большим уменьшением частиц оксидного материала в осадке. Идентифицируемые на дифрактограмме пики, по-видимому, по-прежнему отвечают рамделлиту (γ - MnO_2) и ахтенскиту (ε - MnO_2). Кроме того, возможно присутствие в образце оксидов молибдена типа Mo_9O_{26} , однако однозначных выводов вследствие сильного размытия рефлексов сделать нельзя. Отдельных рефлексов, соответствующих смешанным оксидам молибдена и марганца, на дифрактограмме, полученной на образцах $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ обнаружить не удалось. Тем не менее, можно сделать вывод о наличии в $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ значительного количества рентгеноаморфной фазы.

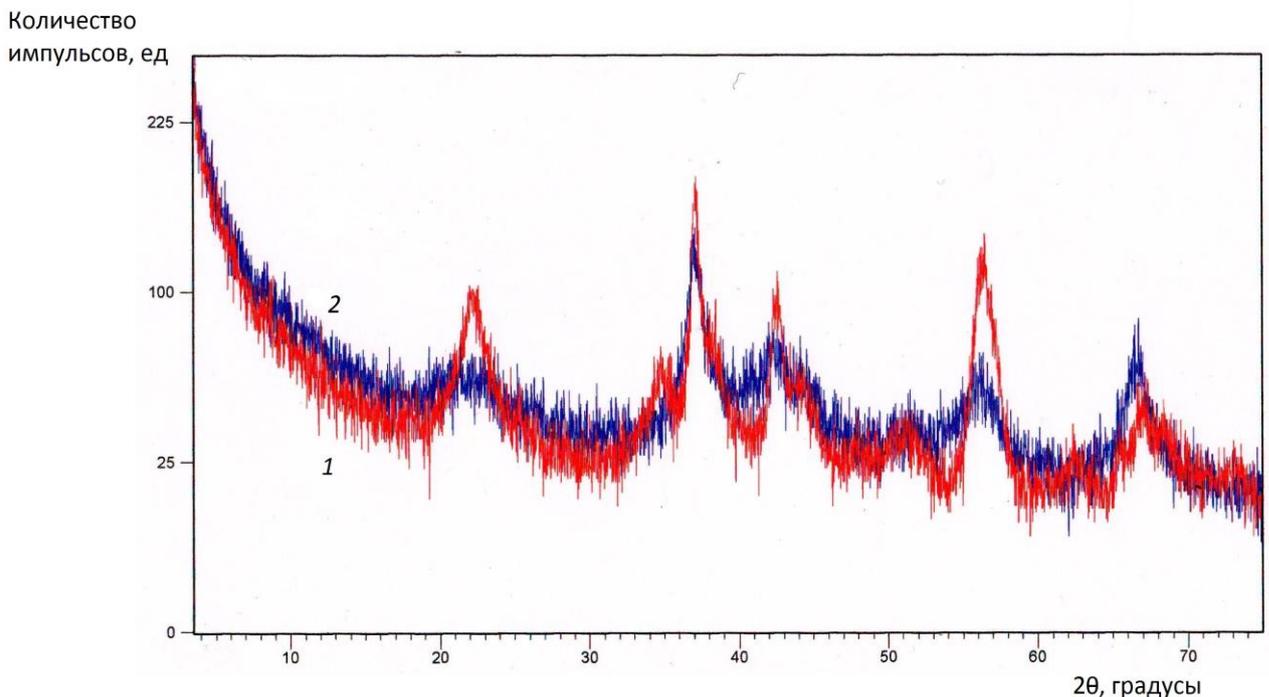


Рис.17. Рентгеновские дифрактограммы оксидных материалов MnO_2 (1) и $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ (2), полученных электролизом.

Предположение о малом размере частиц в осадке смешанных оксидов марганца и молибдена подтверждается результатами просвечивающей электронной микроскопии (рис.18).

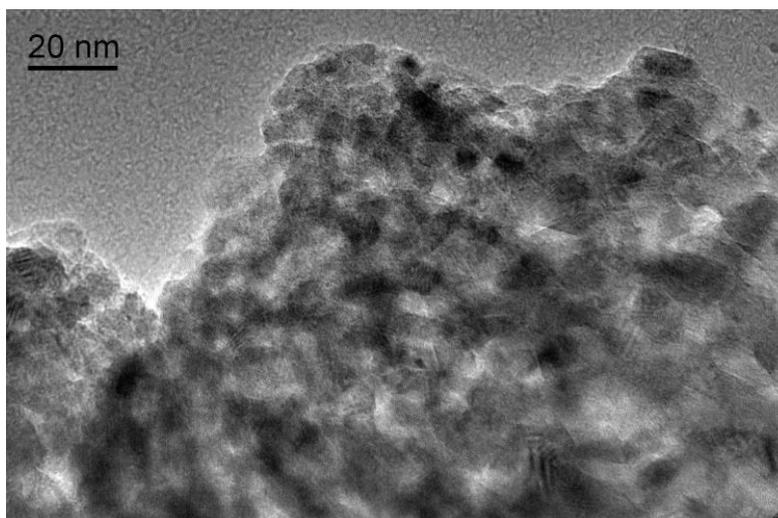
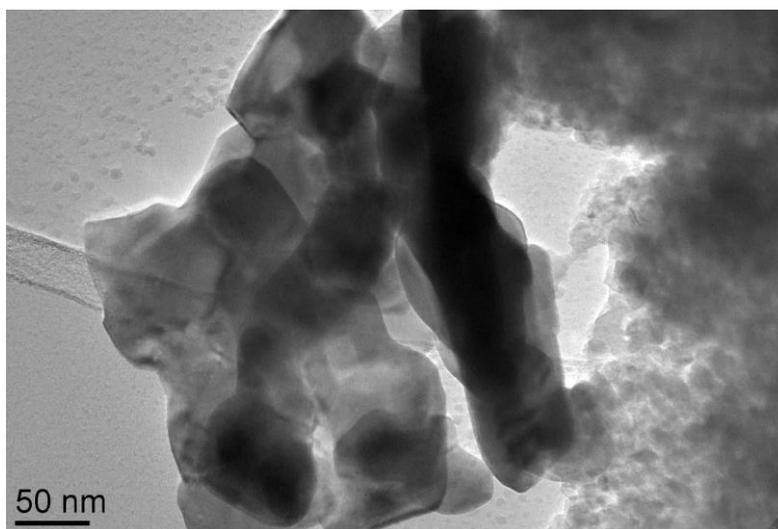
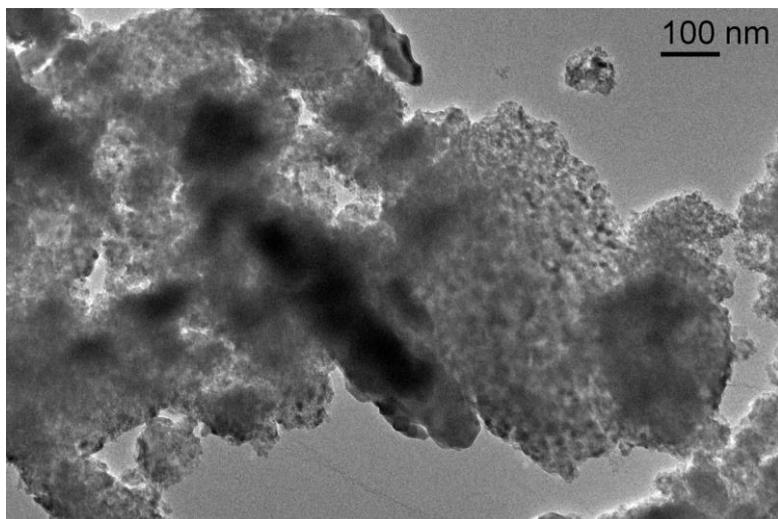


Рис. 18 Изображение частиц смешанных оксидов марганца и молибдена, полученных методом ПЭМ.

На приведенных фотографиях видно, что осадок смешанных оксидов марганца и молибдена состоит из весьма мелких (размером в несколько нанометров), слипшихся друг с другом частиц. Такая морфология анодного осадка объясняет, с одной стороны, его рентгеноаморфность, а с другой стороны является причиной большой величины его удельной площади поверхности. Это немаловажно для дальнейшего практического применения таких осадков в качестве электродного материала: вследствие высокой $S_{уд}$ истинная плотность тока будет небольшой, что приведет к относительно невысокой поляризации электрода и, соответственно, к снижению напряжения на электролизере.

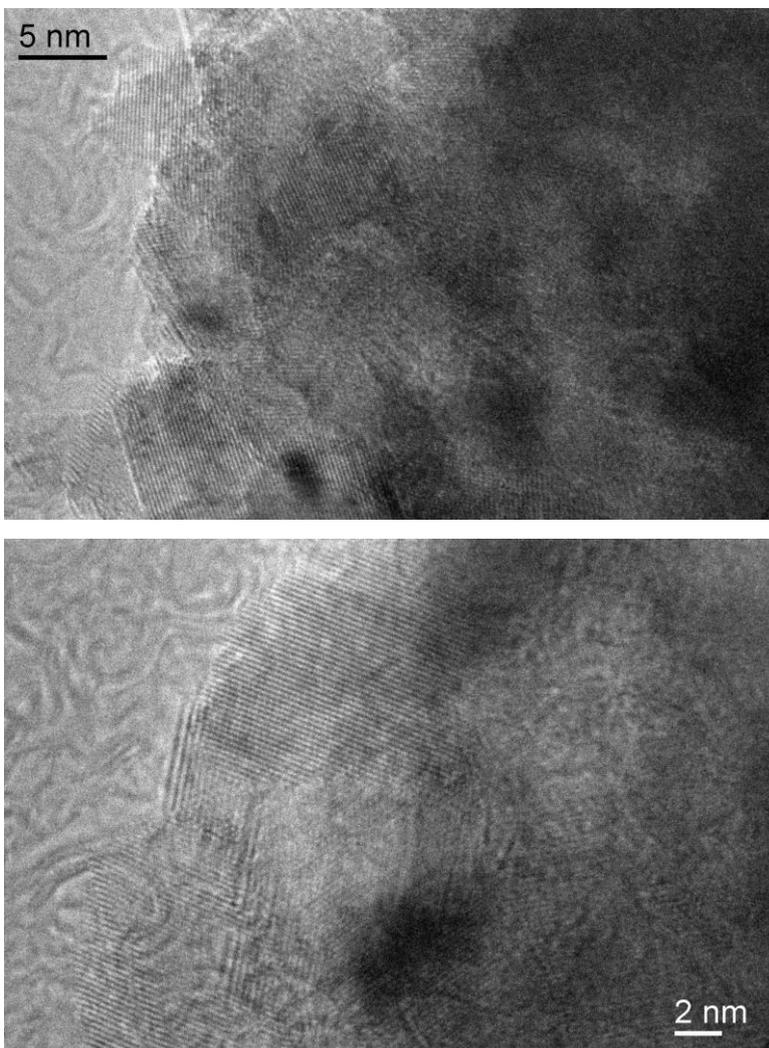


Рис. 19 Изображение частиц смешанных оксидов марганца и молибдена, полученных методом ПЭМ с высоким разрешением.

Фотографии, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии с высоким разрешением (рис.19), позволяют утверждать, что полученные материалы, несмотря на рентгеноаморфность, имеют неявно (скрыто) кристаллическое строение:

на них отчетливо видны ряды атомов металла. По-видимому, рентгеноаморфность материала действительно связана с малым размером частиц и небольшим размером ОКР.

4.3 Истинная площадь поверхности $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодов

Истинная площадь поверхности анодных осадков оксидов была определена методом БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера) после их отделения от основы по низкотемпературной адсорбции азота. Экспериментальные изотермы, построенные в координатах уравнения БЭТ, приведены на рис. 20.

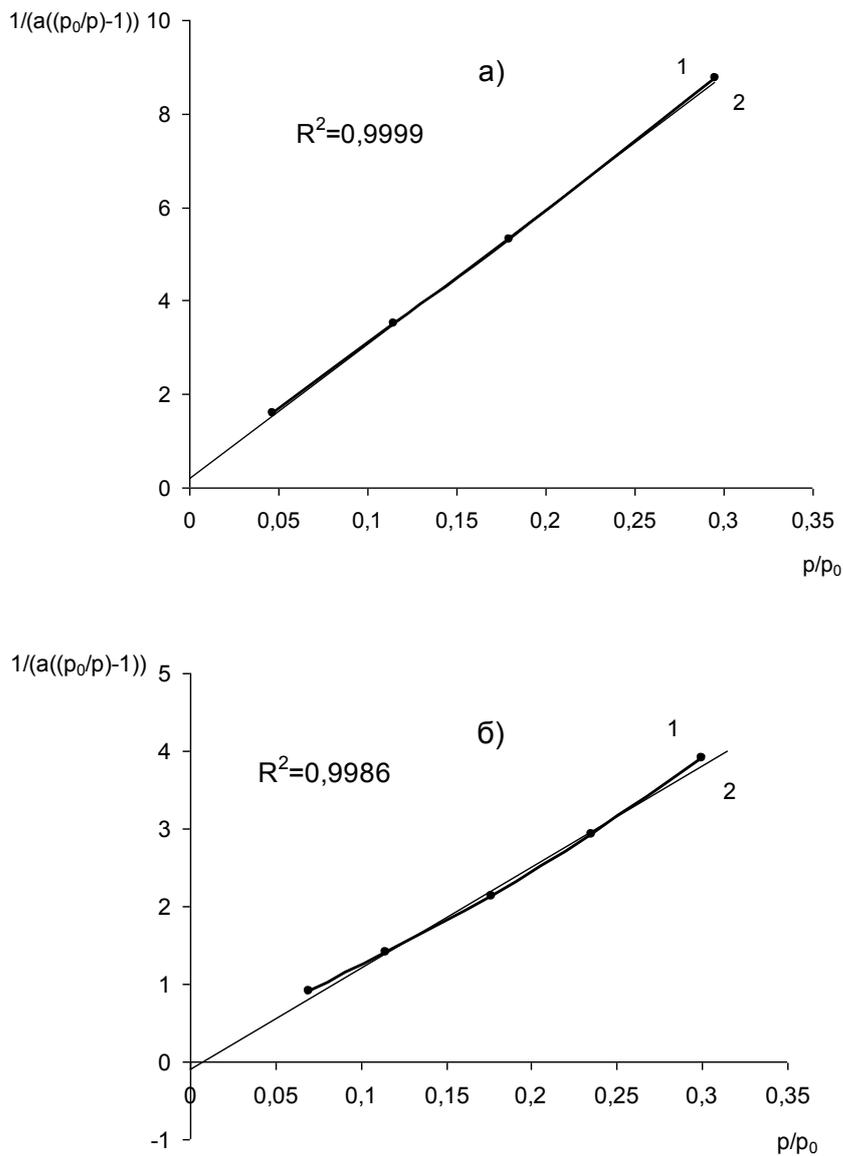


Рис. 20 Определение истинной площади осадков марганца (а) и марганца – молибдена (б) по низкотемпературной адсорбции азота методом БЭТ. Графики представлены в координатах изотермы адсорбции БЭТ. 1 – экспериментальные данные, 2 – аппроксимированная прямая.

Зависимости характеризуются высоким значением коэффициента корреляции (не менее 0.998), что показывает применимость уравнения БЭТ для определения $S_{уд}$. Рассчитанные значения истинной площади поверхности составили 120,286 м²/г для осадка MnO₂ и 270,460 м²/г для осадка смешанных оксидов марганца и молибдена. Из приведенных значений видно, что модификация осадков диоксида марганца соединениями Mo(VI) действительно приводит к возрастанию их удельной площади поверхности, что связано с уменьшением размера частиц осадка. Причины такого уменьшения связаны с особенностями протекания процесса электрокристаллизации смешанных оксидов марганца и молибдена. Можно предположить, что соединения Mo(VI) или, возможно, гетерополисоединения, образованные Mn и Mo, адсорбируются на растущей поверхности диоксида марганца и влияют на протекание процесса электрокристаллизации. Не исключено, что разряд ионов гетерополисоединений протекает с бóльшим перенапряжением по сравнению с «простыми» аквакомплексами Mo(VI). Прямое экспериментальное подтверждение этих предположений, к сожалению, затруднительно, поскольку осаждение смешанных оксидов марганца и молибдена происходит в жестких условиях (прежде всего, при повышенной температуре) и сопровождается интенсивным выделением кислорода. В таких условиях чрезвычайно сложно измерить омическую составляющую падения потенциала между кончиком капилляра Луггина-Габера и поверхностью электрода. Кроме того, следует сказать, что это величина будет переменной (из-за постоянно изменяющегося газонаполнения), что будет вызывать сильные осцилляции в процессе измерения. Не исключено также попадание пузырьков выделяющегося кислорода в капилляр Луггина-Габера. Все это обусловило невозможность прямых поляризационных измерений при электроосаждении смешанных оксидов Mn и Mo.

Рентеноаморфность смешанных оксидов марганца и молибдена, получаемых при помощи электролиза, может быть связана не только с малым размером ОКР, но и со значительными внутренними напряжениями (микроискажениями) в кристаллической решетке [35]. Наличие внутренних напряжений может вызывать появление трещин в электродном осадке. Действительно, на изображениях морфологии электродного осадка, сделанных методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 21) отчетливо видны трещины.

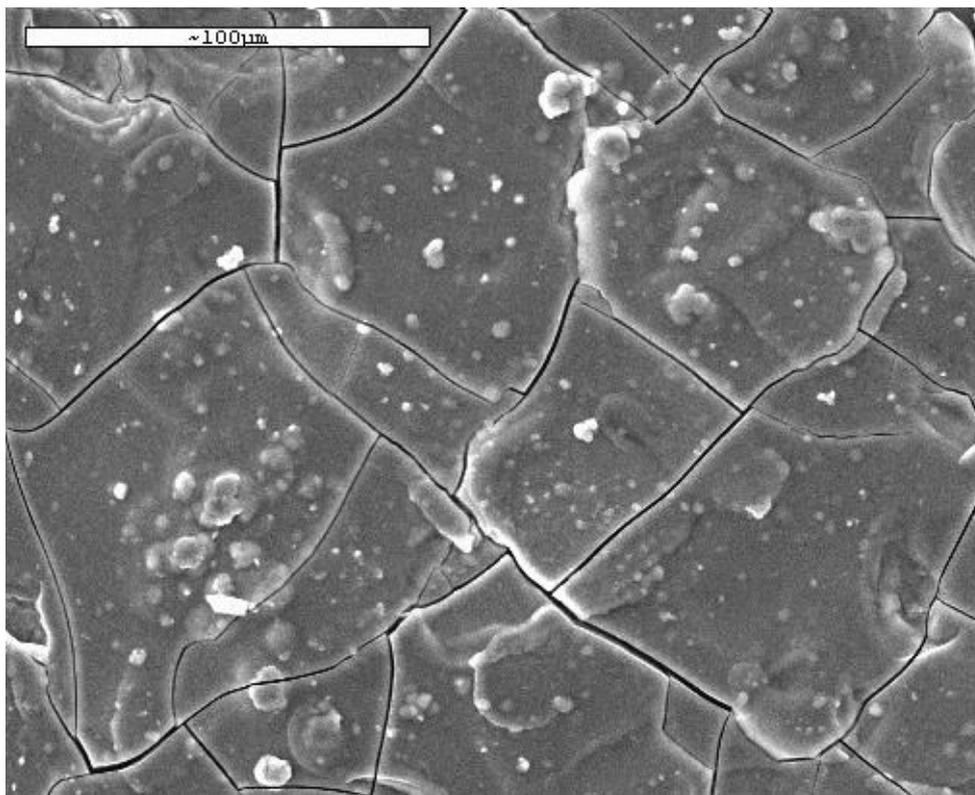


Рис. 21 Морфология электродного смешанного осадка марганца и молибдена, полученная методом сканирующей электронной микроскопии.

Последнее обстоятельство неблагоприятно для возможных перспектив использования смешанных оксидов марганца и молибдена в качестве материала электродов. Действительно, в районе трещин раствор электролита может контактировать с подложкой, что, во-первых, будет лишать анод селективности, а, во-вторых, может вызвать его быструю деградацию. По этой причине совершенно необходимо проводить осаждение в три стадии, как рекомендовано в [117, 118, 121]. Количество трещин возрастает при увеличении анодной плотности тока электроосаждения оксидов. По этой причине первый, контактирующий с подложкой, слой электродного материала целесообразно осаждать при более низкой, по сравнению с последующими слоями, плотности тока. Возможно, что именно этим и объясняется большая устойчивость электродов, полученных при возрастающей плотности тока по сравнению с теми образцами, которые были осаждены при одной и той же i (табл.2).

Таблица. 2 Устойчивость $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодов, полученных при различных плотностях тока. Аноды прорабатывались в растворе NaCl 0.5M при плотности тока 0,1A/дм². Дополнительно можно наблюдать образование коричневой взвеси в растворе.

№ п/п	Плотность тока осаждения $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анода, A/дм ²	Время осаждения, мин	Потеря по массе $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анода после проработки
1	1	60	2,1
2	6	60	0,7
3	1	20	0,4
	2	20	
	6	20	

Однако устойчивость оксидов марганца и молибдена обусловлена не только механическими причинами, но и химическим взаимодействием Cl^- -ионов с поверхностью оксида. Этот вопрос будет рассмотрен далее.

4.4 Анодное поведение $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодов в сульфатсодержащих средах

Первоначальные эксперименты показали, что полученные электроды устойчивы при анодной поляризации в растворах сульфата натрия, даже при отсутствии буферных добавок в интервале плотностей тока до 0.15 A/см². Очевидно, что в небуферлируемых растворах происходит сильное подкисление прианодного слоя в результате протекания реакции



Для электродов, изготовленных из немодифицированного диоксида марганца в таких условиях наблюдалось окрашивание раствора в результате протекания реакции образования перманганат-ионов. В нашем случае такого явления не было обнаружено. При снятии поляризационных кривых [115] было обнаружено, что токи, соответствующие реакции образования перманганат-ионов, существенно уменьшаются при модификации электрода соединениями молибдена. Такой вывод подтверждается и прямыми физическими измерениями, проведенными методом РФЭС (рис. 22).

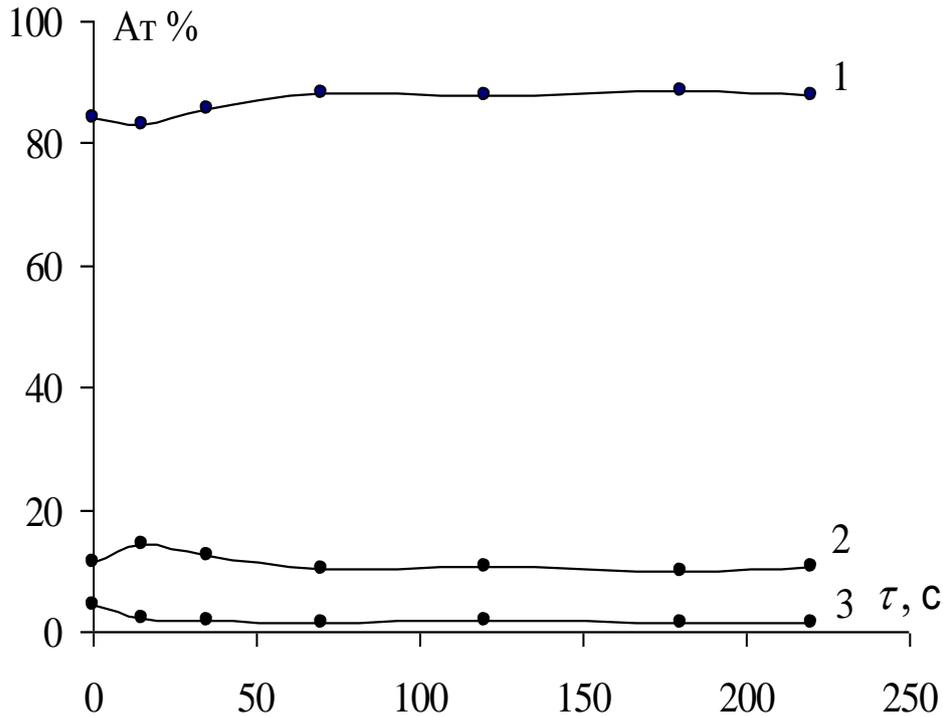


Рис. 22 Концентрация элементов в поверхностных слоях $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ анода после его проработки в 0.5 М растворе сульфата натрия (0.1 A/cm^2 , 10 часов): кривая 1 – концентрация марганца, кривая 2 – концентрация молибдена, кривая 3 – концентрация серы.

В поверхностных слоях электрода, проработавшего в качестве анода в 0.5 М растворе сульфата натрия (0.1 A/cm^2 , 10 часов), не обнаружено существенного уменьшения содержания марганца. Если бы растворение диоксида марганца происходило на самом деле, то концентрация соединений марганца в поверхностных слоях была бы снижена.

При проведении длительного электролиза не было обнаружено существенного включения серы в состав материала анода. Очень небольшое количество серы в составе анодных осадков главным образом соответствует S(+6) (рис. 23).

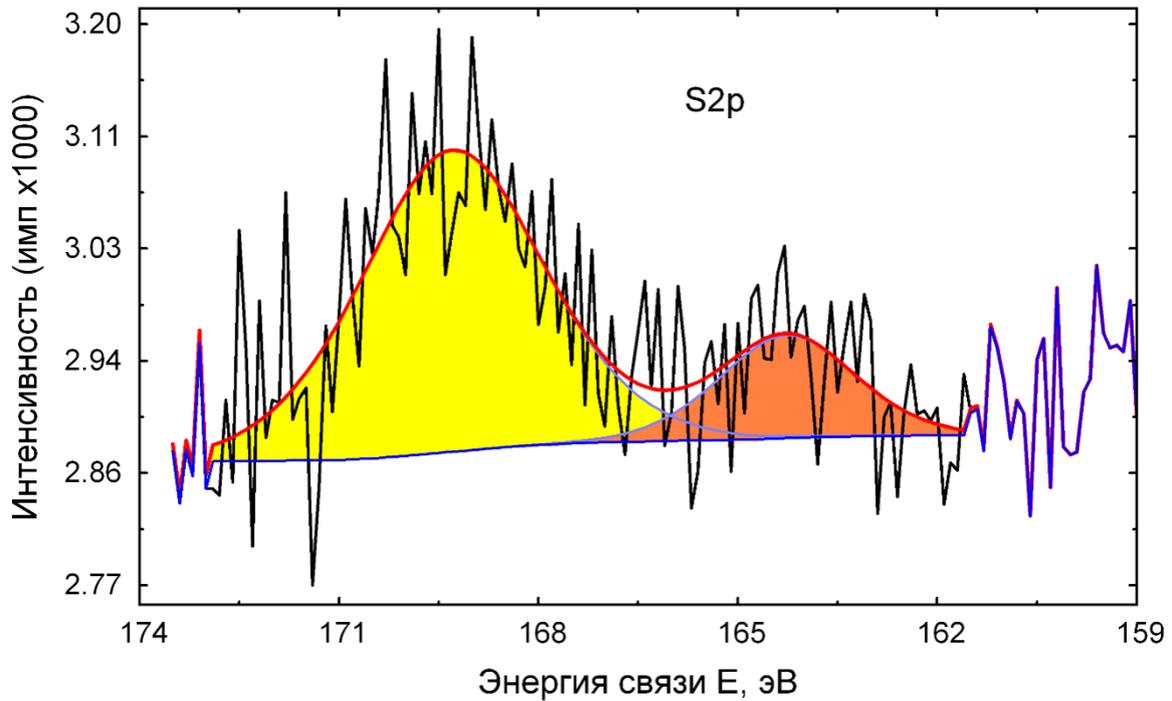


Рис. 23 Спектр серы. Желтый пик – сера (6+), оранжевый – восстановленная сера

Данные о кинетике реакции электрохимического выделения кислорода были получены в серии буферных растворов с рН от 3.0 до 8.0 (рис.24).

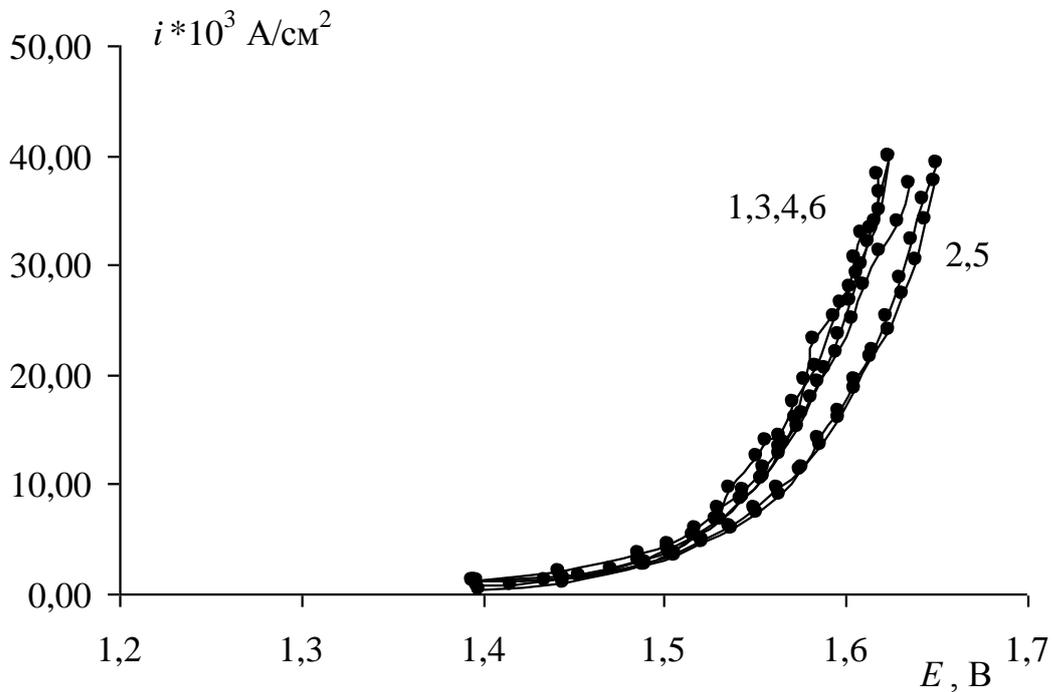


Рис. 24 Поляризационные кривые в буферном растворе Na_2SO_4 0.5М при рН3.0. – 1, рН 4.0. – 2, рН 5.0. – 3, рН 6.0. – 4, рН 7.0. – 5, рН8.0. – 6.

Экспериментально было обнаружено отсутствие сколь-нибудь выраженной зависимости потенциала выделения O_2 (при $i = \text{const}$) от pH среды, т.е. $\frac{\partial E_{SHE}}{\partial pH} = 0$.

На тафелевских участках поляризационных кривых (рис.25) можно выделить тафелевскую область с углом наклона около 120 мВ.

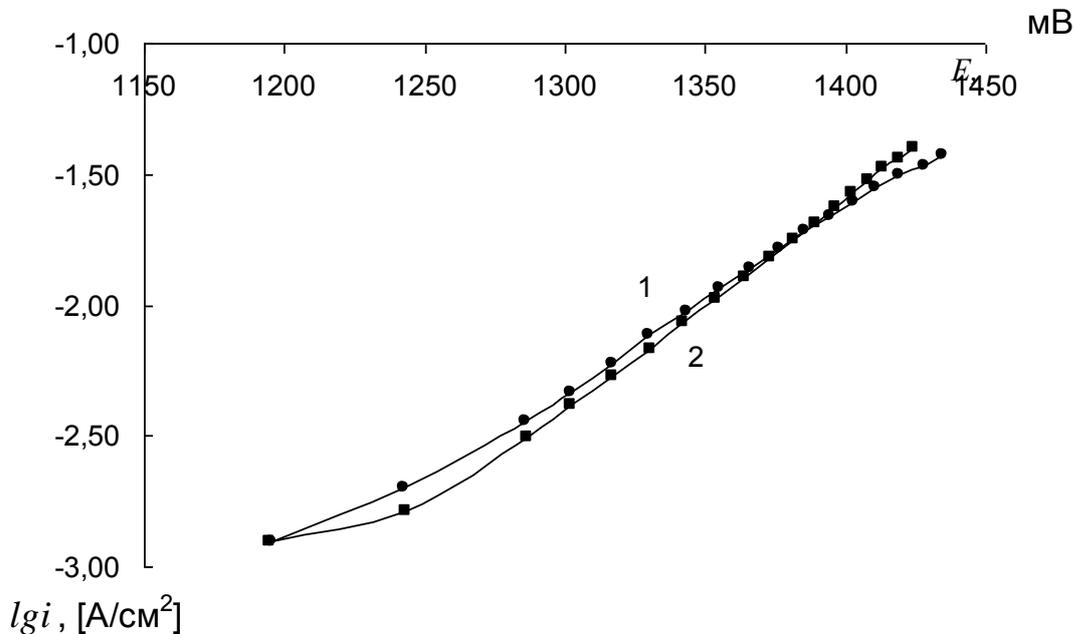


Рис. 25 Поляризационные кривые, полученные в растворе сульфата натрия 0,5М при pH 8,0 – кривая 1, pH 3,0 – кривая 2

Полученные данные могут соответствовать следующей схеме реакции выделения кислорода:



Такой механизм был также предложен для выделения кислорода на платине в не слишком кислых растворах. Учитывая, что при потенциалах выделения кислорода на платине формируется фазовый слой оксида, можно считать, что такая схема может быть применима для оксидных материалов.

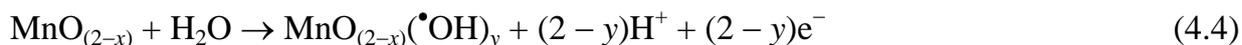
Следует отметить, что приведенные данные имеют лишь ориентировочный характер. Для точного определения кинетических закономерностей необходимо провести измерения в широком диапазоне плотностей тока (несколько порядков i). Однако при низких i в измеряемое значение плотности тока может вносить вклад ток окисления $Mn(IV)$ (пусть очень небольшой, не выше $5 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$, но он все же

присутствует на поляризационных кривых). В области высоких плотностей тока экспериментальные данные сильно искажены омической составляющей падения потенциала между кончиком капилляра Луггина-Габера и электродом, которую, вследствие постоянно меняющегося газонаполнения, очень трудно точно определить. Этими факторами, по-видимому, объясняется тот факт, что надежные данные о кинетике выделения O_2 на большинстве электродов отсутствуют. Однако на основании проведенных исследований можно говорить о практической независимости скорости этого процесса от кислотности среды и о значении tafelевского угла наклона вольтамперной зависимости, близкого к 120 мВ, что соответствует медленному переносу первого электрона.

Применение $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодов для электролиза сульфатсодержащих сред влияет на химический состав образующихся анолитов. В [123] было проведено сравнение окислительно-восстановительных потенциалов (потенциалов инертного Pt/Pt-электрода, погруженного в исследуемый раствор) анолитов, полученных с использованием IrO_2 и $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодов, и оказалось, что редокс-потенциалы гораздо ниже в случае анодов, изготовленных из смеси оксидов марганца и молибдена. Однако потенциалы выделения кислорода на IrO_2 - и $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодах существенно отличаются. В данной работе было проведено сравнение анодов из смешанных оксидов марганца и молибдена и платиновых анодов.

Оказалось, что окислительно-восстановительные потенциалы растворов, полученных с использованием $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодов существенно ниже и по сравнению с Pt-анодами. Для анолита, образовавшегося в ходе электролиза с $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодом E_{red-ox} составил 0.58 В, в то время, как при использовании Pt-анода эта величина составляет 0.65 В, хотя pH обоих растворов одинаков – 2.80 (время электролиза – 1 минута, $i = 0.10$ А/см²). Полученные данные могут свидетельствовать о низкой концентрации активных форм кислорода (таких как H_2O_2 , HO_2^* , HO_2^- и др.) в анолитах при проведении электролиза с $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодами. Этот факт невозможно объяснить лишь большой удельной поверхностью анодов из смешанных оксидов марганца и молибдена, поскольку удельная поверхность Pt/Pt-электрода еще выше и составляет, согласно оценкам, сделанным по заряду водородной области циклических вольтамперограмм, ~ 500 см². Согласно [147] механизм выделения кислорода на

каталитически неактивных оксидах марганца и молибдена [115] может быть описан следующей схемой:



где $(2-x+y) < 2$



где $(2-x+z) < (2-x+y) < 2$

В этом случае энтальпия связи в частицах M-OH^\bullet влияет на количество радикалов в образующихся анолитах. Возможно, что при использовании $\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2+x}$ -анодов эта величина выше, что и определяет низкую концентрацию свободнорадикальных частиц в образующихся растворах, и, как следствие меньшее значение окислительно-восстановительного потенциала. Таким образом, по видимому, существует зависимость между каталитическими свойствами электродных материалов в реакции выделения водорода и окислительно-восстановительным потенциалом образующихся анолитов, поскольку оба эти параметра зависят от энтальпии связи металл – гидроксидный радикал [147,148].

Растворы, насыщенные кислородом и практически не содержащие радикальных частиц, могут быть использованы как мягкие окислители. В частности, возможно, их применение в медицине для преодоления гипоксических состояний. Концентрация активных форм, повреждающих биологические ткани, в них минимальна.

Следует отметить, что подобное явление, заключающееся в прекращении выделения озона при модификации соединениями молибдена, было отмечено ранее и для анодов из диоксида свинца.

Концентрация растворенного кислорода в полученных анолитах была измерена с помощью вращающегося дискового Pt/Pt-электрода. На катодных поляризационных кривых, полученных в синтезированных анолитах, можно было выделить одну волну (рис.26).

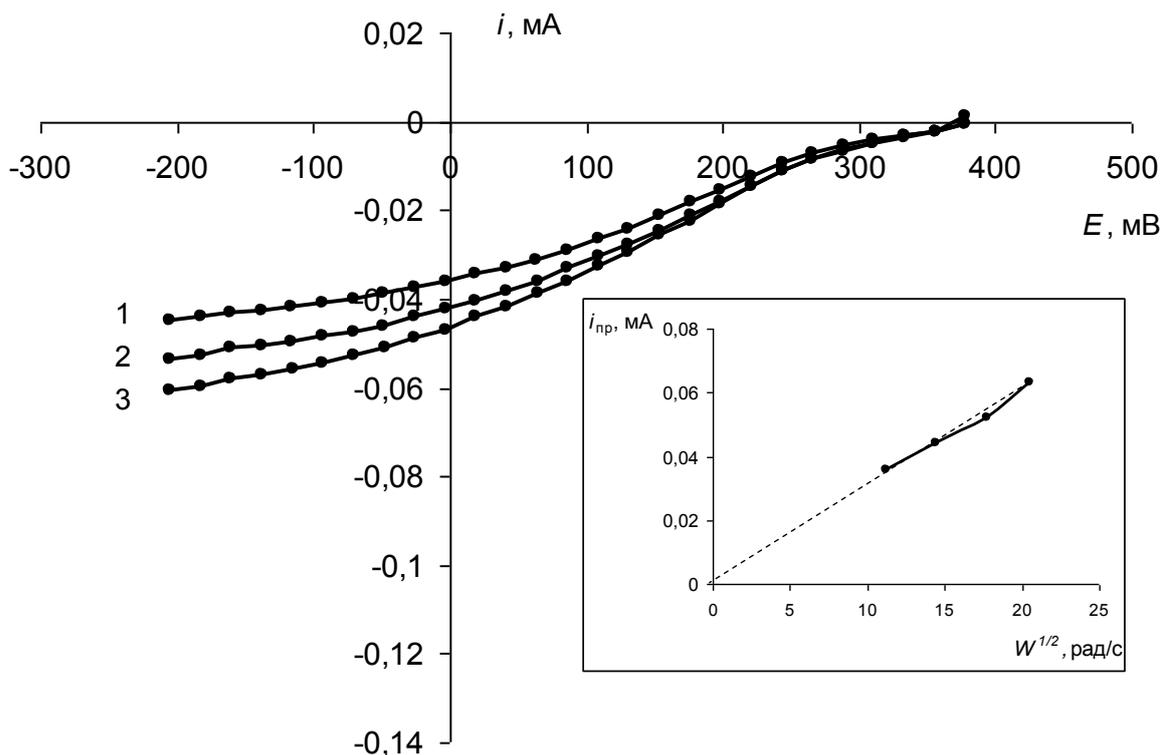


Рис. 26. Поляризационные кривые восстановления кислорода, полученные с использованием $\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2+x}$ -анодов в растворе, содержащем 0.5 моль/л сульфата натрия. Зависимости получены на вращающемся дисковом Pt/C-электроде. Скорость вращения ВДЭ (об/мин): 1 – 1200, 2 – 2000, 3 – 3000. На врезке – зависимость предельного тока электровосстановления кислорода от квадратного корня из угловой скорости вращения ВДЭ.

Предельный ток, наблюдающийся при потенциалах отрицательнее 0.1 В, носит диффузионную природу, о чем свидетельствует линейная зависимость между $i_{\text{пр}}$ и квадратным корнем из угловой скорости вращения ВДЭ, аппроксимирующаяся в начало координат. Если принять, что электровосстановление кислорода протекает по четырехэлектронному механизму, то можно рассчитать концентрацию растворенного кислорода по уравнению Левича, которая составила $\sim 50\%$ от насыщения (при времени электролиза 1 минута, $i = 0.10 \text{ А/см}^2$).

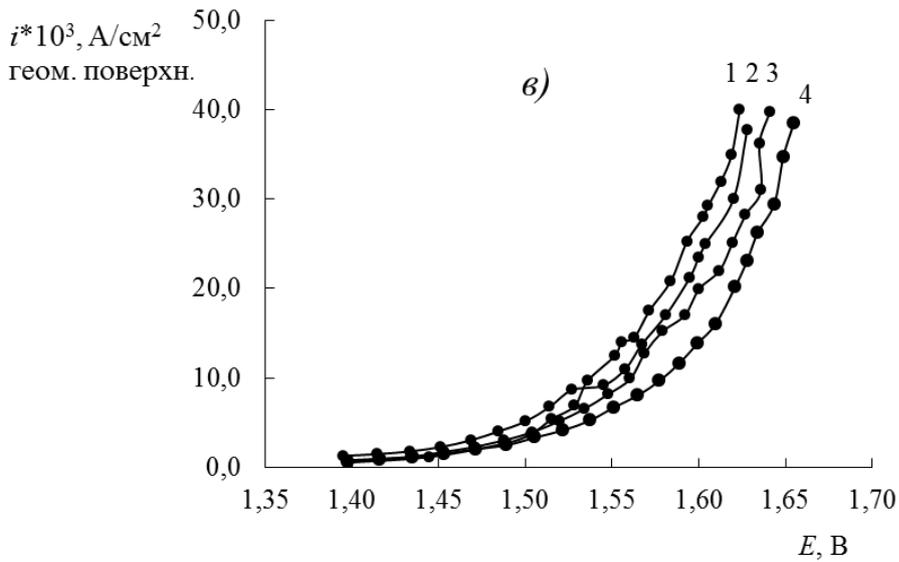
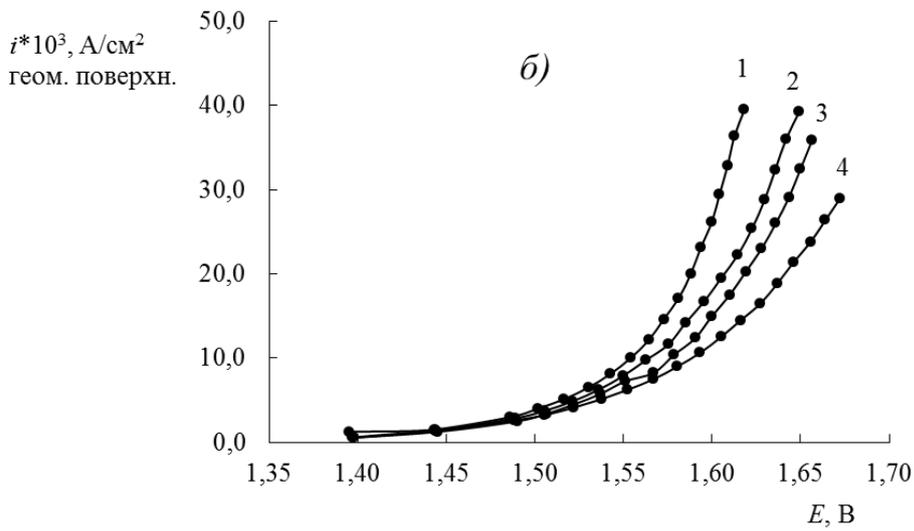
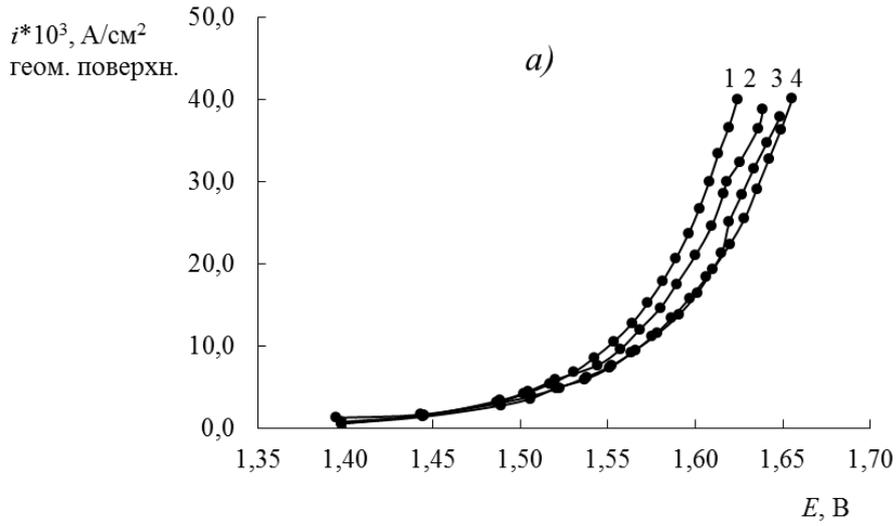
4.5 Электролиз хлорид-содержащих сред с использованием $\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2+x}$ -анодов при различных pH раствора

Наибольший практический интерес имеет электролиз хлоридсодержащих сред, поскольку именно в них $\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2+x}$ -аноды обладают селективностью по отношению к реакции выделения кислорода. В работах [117,118,121], посвященных

разработке этих анодных материалов, причина селективности анодов не указывается, не определен и интервал значений рН, в котором возможно их использование. Из общих соображений понятно, что аноды на основе диоксида марганца не будут обладать устойчивостью и селективностью в области низких рН, поскольку в кислотах происходит растворение MnO_2 . Этот процесс будет приводить к тому, что в соприкосновение с раствором электролита будет приходиться подложка из IrO_2 , не обладающая селективностью в отношении реакции выделения кислорода. Протекание указанных процессов будет лишать анод селективности. В ходе предварительных исследований было установлено, что растворение материала анода активно протекает при рН меньше 2.0. По этой причине рабочий диапазон рН был принят равным 3.0 – 8.0. Селективность анодного материала при высоких рН была подробно исследована в работах [117,118,121], и в данной работе она не изучалась.

Было интересно проследить селективность работы материала анода при различных значениях рН. Известно [149], что свободный заряд поверхности оксидного материала является функцией двух переменных: рН раствора и электродного потенциала, причем зависимость от рН выражена гораздо более сильно.

В работе были приготовлены серии растворов при данном значении рН и возрастающей концентрации хлорид-ионов. Растворы представляли собой смесь сульфата и хлорида натрия, а также буферной добавки, причем суммарная ионная сила раствора поддерживалась постоянной. Полученные результаты представлены на рис 27



Подпись на следующей странице

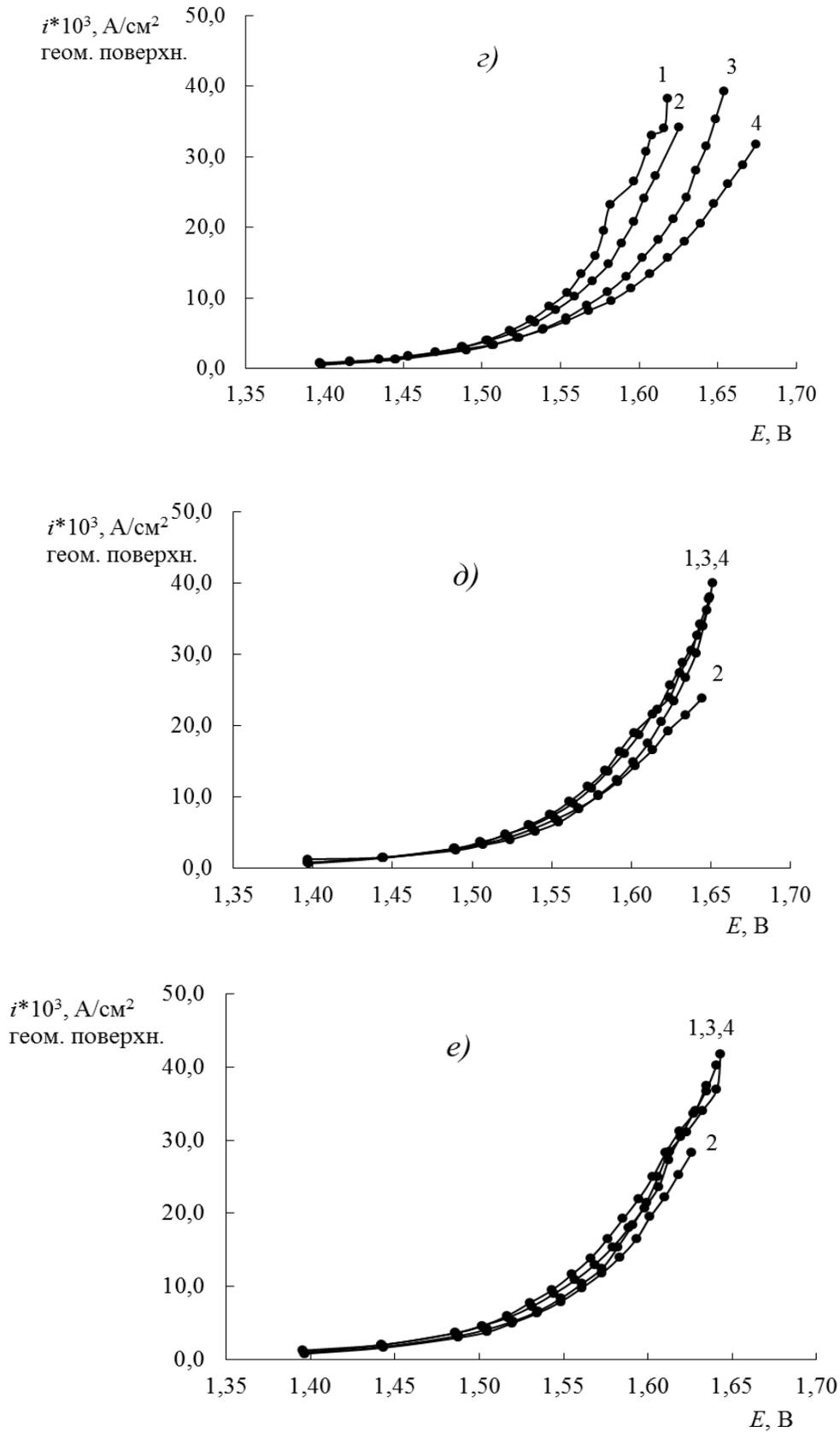


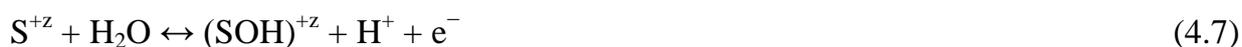
Рис. 27 Поляризационные кривые в буферном растворе при: рН 3.0. – (а), рН – 4.0. (б), рН 5.0. – (в), рН 6.0. – (з), рН 7.0. – (д), рН 8.0. – (е). Концентрация хлорида натрия: 1 – 0 М, 2 – 0.05 М, 3 – 0.1 М, 4 – 0.5 М.

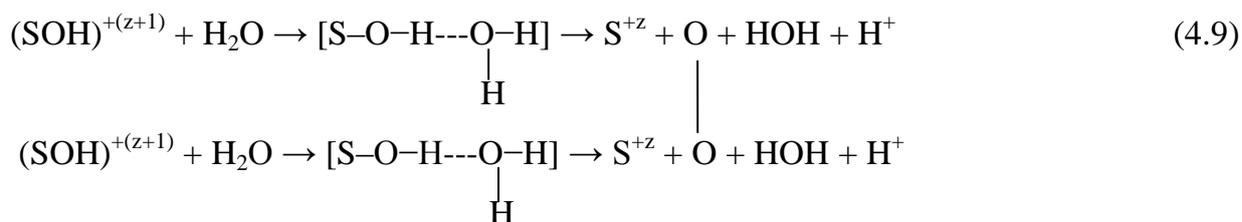
Из полученных результатов видно, что в нейтральной и слабощелочной среде введение хлорид-ионов в состав раствора (последовательное замещение сульфата на хлорид) не влияет на ход поляризационных кривых. Выделения хлора не было зафиксировано ни при какой концентрации хлорид-ионов в растворе. Отсутствие влияния хлорид-ионов на характер поляризационных кривых может быть объяснено, по крайней мере, двумя причинами:

- отсутствует выделение хлора на аноде. Если бы такое выделение происходило, то дополнительно к току выделения кислорода добавлялся бы ток выделения хлора. Такой вывод согласуется с данными химического анализа: $VT(Cl_2)$ не превышает 0.2 %.

- не происходит существенного взаимодействия хлорид-ионов с поверхностью электрода. Адсорбция хлорид-иона приводила бы к блокировке ряда активных для реакции выделения кислорода (РВК) мест на электродной поверхности, что изменило бы ход поляризационных кривых.

При рН 6.0 и ниже наблюдается выраженное влияние концентрации хлорид-ионов в растворе на ход поляризационных кривых: при возрастании $c(Cl^-)$ они смещаются в область более положительных потенциалов. Выделения хлора также не фиксируется при всех концентрациях хлорид-ионов, т.е селективность работы анода сохраняется. Можно предположить, что в таких условиях хлорид-ионы начинают адсорбироваться на поверхности электрода, создавая препятствия для РВК. Такой процесс возможен, поскольку при увеличении кислотности раствора поверхность оксидного материала начинает быть заряжена положительно. Влияние хлорид-ионов на ход поляризационных кривых выделения кислорода можно быть объяснено тем, что реакция выделения кислорода происходит лишь на активных центрах поверхности оксидного материала через образование поверхностных комплексов $S-OH$ и $S-OH_2$. Приблизительная схема протекающих процессов может быть представлена уравнениями:





Если активные центры на поверхности электрода заняты хлорид-ионами, то активный комплекс SOH не может образоваться, и выделение кислорода затрудняется. В этом случае следует предположить взаимодействие между активным центром S^{+z} и хлорид-ионом. Это становится возможным лишь при частичной дегидратации хлорид-иона, что протекает лишь при его специфической адсорбции. В этом случае на величину поверхностного избытка хлорид-ионов влияет не только заряд электрода, но и сила их специфического взаимодействия с поверхностью электрода. В данной работе вопрос о природе адсорбционного взаимодействия подробно не исследовался. Тем не менее заряд поверхности электрода в любом случае влияет на величину адсорбции заряженных частиц (хлорид-ионов).

Для оценки адекватности сделанных предположений было необходимо определить изоэлектрическую точку синтезированных оксидных материалов в хлорид- и сульфат-содержащих средах. Эта задача решалась методом кислотно-основного титрования суспензии оксида [94]. Полученные результаты представлены на рис.28

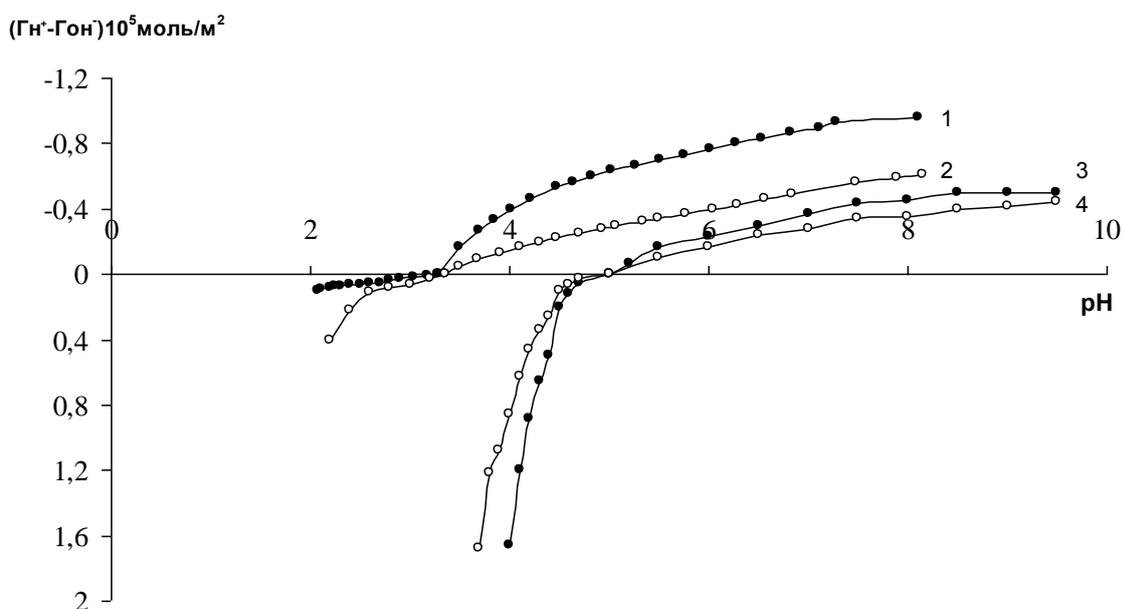


Рис.28 Избыточная адсорбция ионов OH^- и H^+ как функция pH раствора на частицах MnO_2 (кривые 1,3) и $\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2+x}$ (кривые 2,4) в растворах 0.5 M NaCl (кривые 1,2) и 0.5 M Na_2SO_4 (кривые 3,4).

В растворах сульфата натрия рН изоэлектрической точки ~ 5.1 , что существенно выше по сравнению с хлоридсодержащими средами, в которых она составляет 3.5. Уменьшение рН₀ при переходе от сульфатсодержащих сред к хлоридсодержащим свидетельствует о том, что хлорид-ионы адсорбируются на поверхности оксидных материалов. Действительно, вследствие специфической адсорбции аниона (хлорид-иона) поверхность становится отрицательно заряженной, а нулевой заряд поверхности будет достигаться при меньших рН.

Следует отметить, что смена механизма ингибирования реакции выделения хлора (различное влияние Cl⁻-ионов на ход поляризационных кривых) соответствует рН, равному 6.0. Учитывая, что при электролизе, сопровождающемся интенсивным выделением кислорода, даже в буферных растворах происходит сильное подкисление прианодного слоя, можно считать, что рН смены механизма в первом приближении соответствует положению изоэлектрической точки.

Введение оксидов молибдена в состав композитного материала на основе оксида марганца (IV) практически не влияет на положение изоэлектрической точки. По-видимому, это связано с тем, что кислотные свойства (рK_a) поверхности оксидов марганца(IV) и молибдена(VI) близки. Следовательно, дополнительное ингибирование процесса выделения хлора, наблюдающееся при введении оксида молибдена(VI) в состав анодной композиции не связано с изменением заряда поверхности электрода. Возможно, что эффект дополнительного ингибирования вызван тем, что истинная площадь поверхности смешанных оксидов марганца и молибдена существенно выше по сравнению с индивидуальным MnO₂. В условиях практического электролиза это приведет к тому, что реальные плотности тока в расчете на истинную площадь поверхности на аноде, модифицированном соединениями молибдена, будут ниже, что приведет к еще большему возрастанию выхода по току кислорода и к практически полному ингибированию процесса выделения хлора.

Необходимо отметить, что приведенное объяснение селективности марганцево-молибденовых анодов по отношению к реакции выделения кислорода в хлоридсодержащих средах не является единственным. Действительно, едва ли только за счет снижения истинной плотности тока удастся снизить ВТ хлора практически до

нуля. Согласно данным рентгеновской дифрактометрии, полученные анодные осадки содержат большое количество рентгеноаморфной фазы, которая отсутствует в осадках чистого MnO_2 . Ее электрофизические свойства на данный момент времени являются неизвестными. Не исключено, что разряд хлорид-ионов с образованием атомов хлора на таком материале затруднен. Этот вопрос должен стать предметом дальнейших исследований.

Тем не менее, на основании проведенных экспериментов можно сделать вывод, что в нейтральных и щелочных растворах при pH больше 6.0 не происходит адсорбции хлорид-ионов на поверхности марганцево-молибденовых анодов. Это и приводит к практически полному ингибированию реакции выделения хлора.

В анолитах, полученных в растворах, содержащих сульфат и хлорид натрия с использованием $\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2+x}$ -анода, были сняты катодные поляризационные кривые на вращающемся Pt/C-электроде (рис 29).

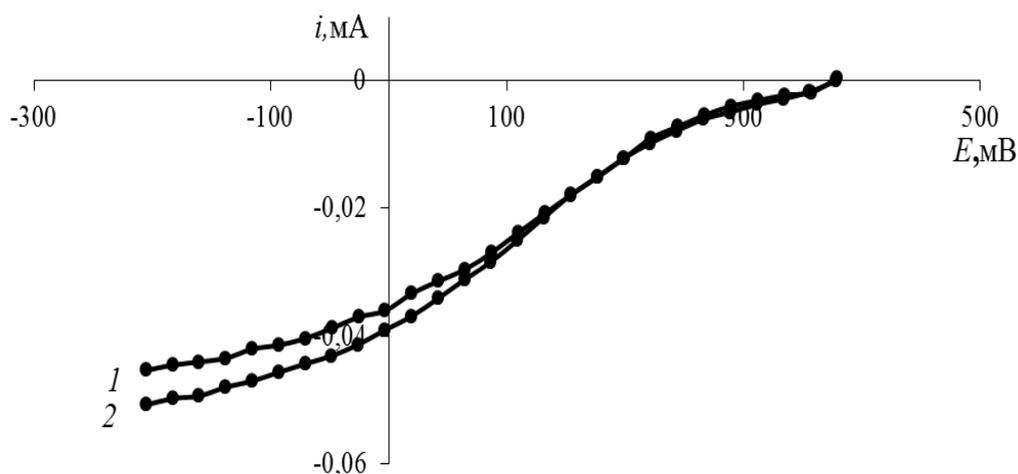


Рис. 29. Поляризационные кривые восстановления кислорода в растворах Na_2SO_4 (кривая 1) и NaCl (кривая 2), полученные с использованием $\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2+x}$ -анодов. Концентрация NaCl (моль/л): 1 – 0, 2 – 0,01. Зависимости получены на вращающемся дисковом Pt/C-электроде. Скорость вращения 120 об/мин.

В обоих случаях была зафиксирована одна волна восстановления кислорода. Волн, соответствующих другим процессам, обнаружено не было. Важно, что в присутствии хлорид-ионов в растворе ход поляризационной кривой электровосстановления кислорода не изменяется, что служит доказательством отсутствия хлора в синтезированных растворах. В этом случае, благодаря относительной легкости процессов электровосстановления хлора на платине,

фиксирувалась бы волна восстановления хлора при более положительных потенциалах.

Таким образом, $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -аноды можно применять в медицине для синтеза растворов, насыщенных кислородом с низкой концентрацией его активных форм, обладающих мягким окисляющим действием. При этом необходимо отдельно подбирать рН используемого раствора и время его электролиза.

4.6 Проблемы селективности работы $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодов в растворах, содержащих F^- , Br^- и I^- ионы

Обнаружив взаимодействие хлорид-ионов с поверхностью $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодов в слабокислых растворах и его отсутствие в нейтральных и щелочных средах, было интересно проследить влияние других галогенид-ионов на кинетику протекающих на поверхности исследуемых материалов реакций. Наиболее прост такой анализ в случае фторид-ионов, поскольку очевидно, что анодного выделения фтора происходить не будет.

Аналогично результатам, полученным в хлорид-содержащих средах, при рН 8.0 в буферных растворах фторид-ионы не оказывают абсолютно никакого влияния на ход поляризационных кривых (рис. 30а). Следовательно, их адсорбция на активных центрах выделения кислорода если и происходит, то этот процесс протекает в незначительной степени. Следовательно, можно сделать вывод, что в нейтральных и щелочных средах F^- и Cl^- -ионы не обладают поверхностной активностью. Их адсорбция на отрицательно заряженной поверхности оксидного материала снижена.

При рН 4.0 влияние фторид-ионов на ход поляризационных кривых было обнаружено лишь при относительно высоких плотностях тока (рис. 30б). Независимость хода поляризационных кривых в области низких i может быть объяснена следующим образом. Известно, что в отличие от хлорид-ионов, фторид-ионы соответствуют фтористоводородной кислоте, которая в водных растворах является слабой. Следовательно, F^- -ионы в водных растворах могут протонироваться, при этом протекают следующие реакции:



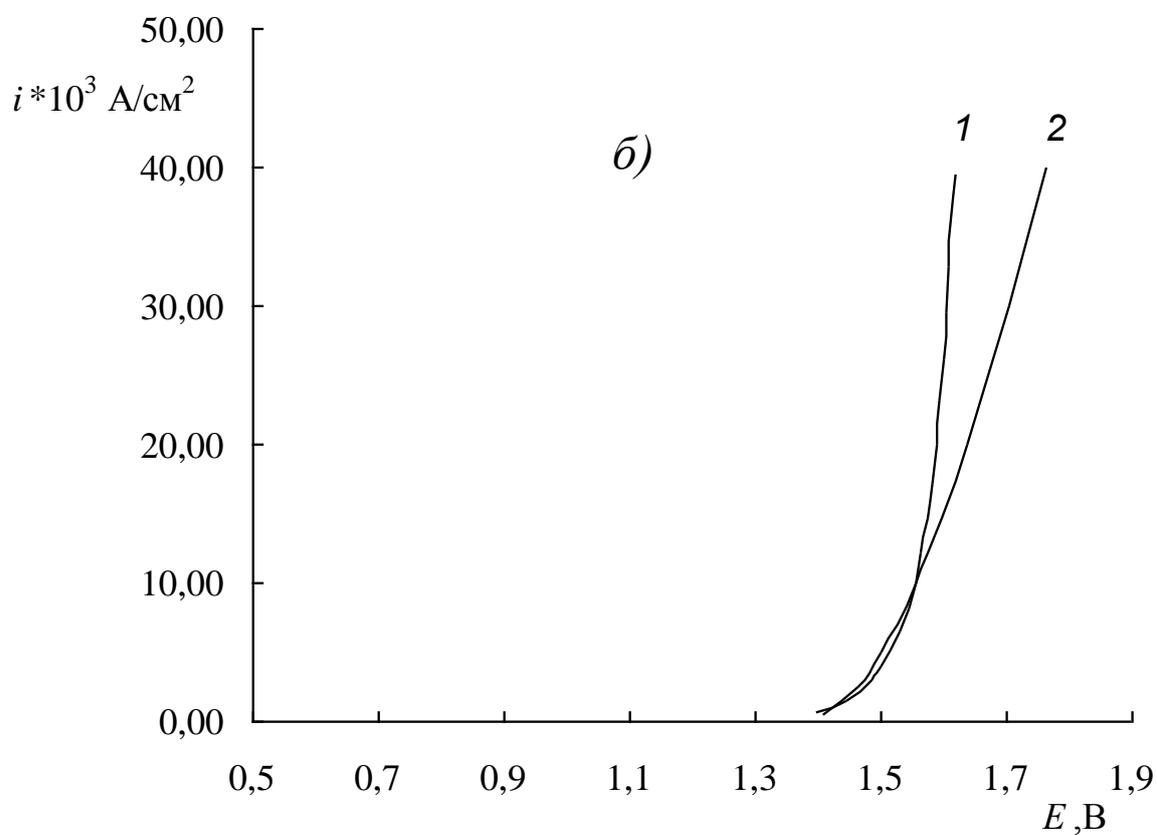
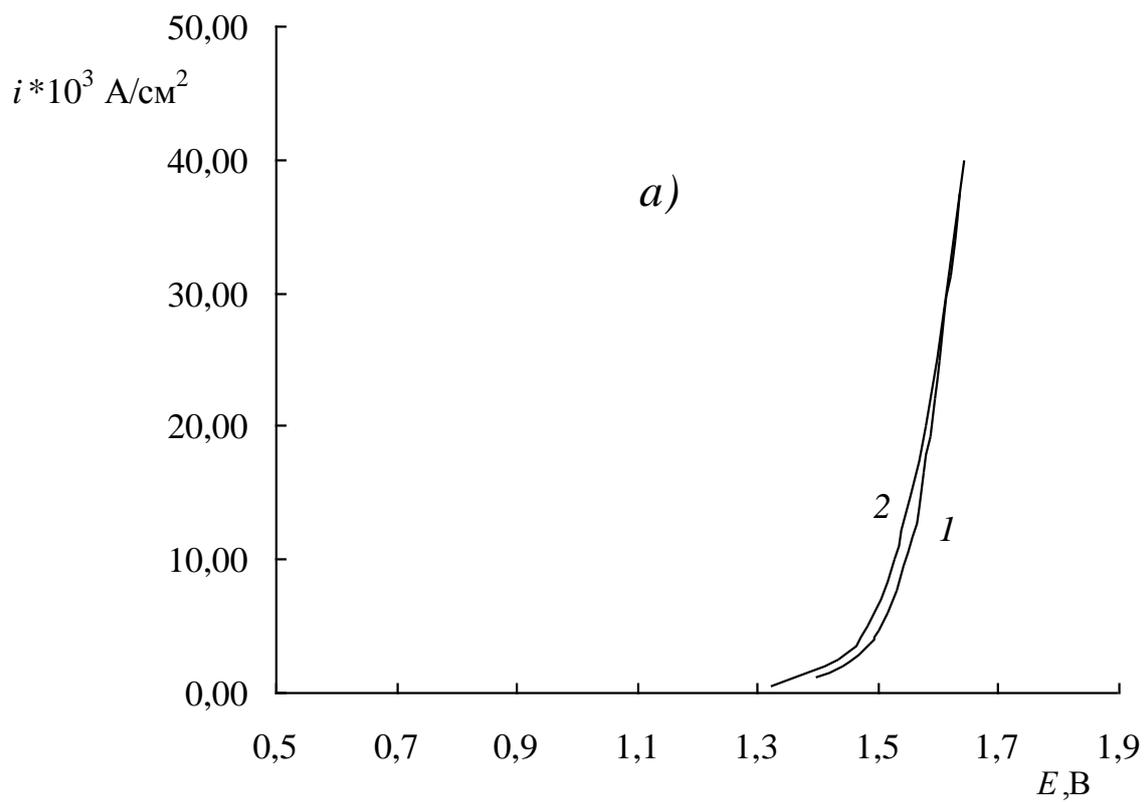


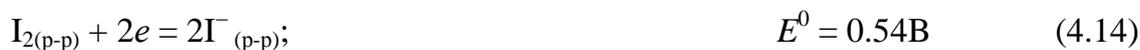
Рис. 30 Поляризационные кривые в буферном растворе при: рН 4.0. – (а) и рН – 8.0. (б) Концентрация фторида натрия: 1 – 0 М, 2 – 0.5 М.

Понятно, что даже в буферных растворах системы гидрофосфат-дигидрофосфат вследствие ограниченной буферной емкости этой пары при проведении электролиза рН в прианодной области все-таки немного отличается от объемного. Возможно, что для систем, содержащих хлорид-ионы рН понижается (например, до 3.0) до таких значений, при которых его адсорбция становится значительной. Фторид-ионы, участвуя в протолитических равновесиях и связывая ионы водорода, выступают в роли дополнительной буферирующей добавки. Следовательно, рН прианодного слоя во фторидных растворах будет выше по сравнению с хлоридными, а адсорбция галогенид-иона на поверхности $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодов снижена.

При больших плотностях тока буферирующее действие фторид-ионов, по-видимому, оказывается недостаточным для полной компенсации эффекта подкисления прианодного слоя; его рН понижается до тех же значений, что и в хлоридных растворах. В этих условиях наблюдается и такое же влияние фторид-ионов на ход поляризационных кривых, что и в случае хлоридов.

Морская вода, помимо Cl^- -ионов, содержит также Br^- и I^- -ионы. При проведении электролиза на аноде, кроме хлора, могут выделяться бром и йод. Это создает дополнительные трудности при использовании $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодов. По этой причине было необходимо определить селективность работы $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодов в растворах, содержащих бромид- и йодид-ионы.

Исходя из значений равновесных потенциалов:



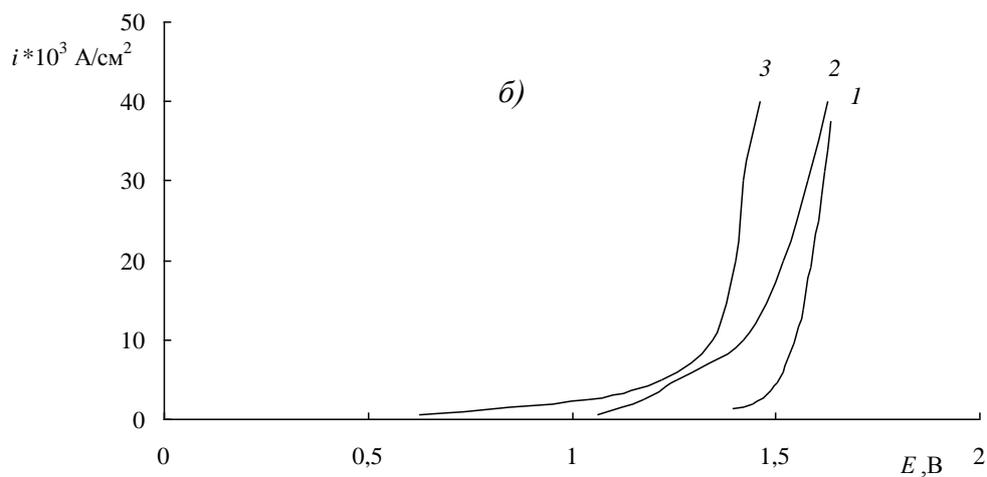
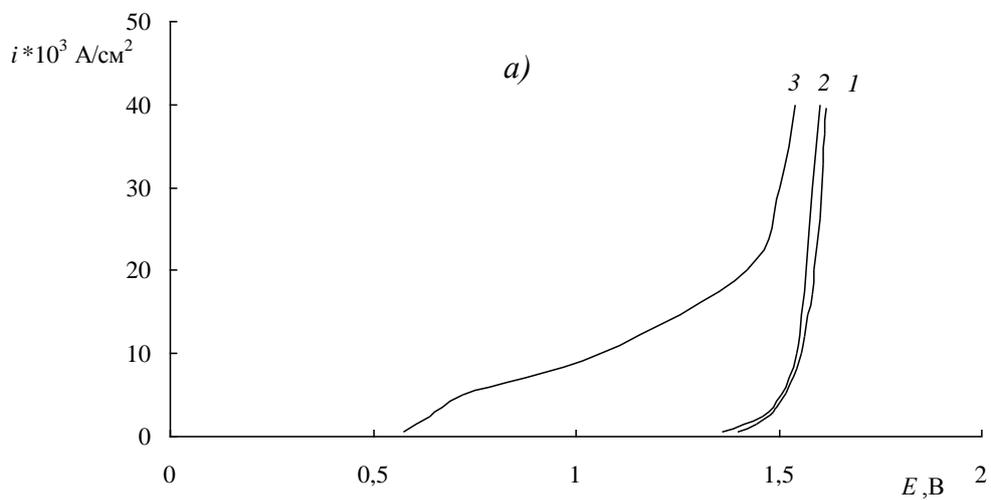
можно сделать вывод, что окисление бромид- и йодид-ионов более термодинамически предпочтительно по сравнению с реакцией выделения хлора. Равновесный потенциал кислородной реакции равен:

$$E = 1.23 - 0.059pH \quad (4.16)$$

Значение 1.07, равное равновесному потенциалу полуреакции с участием брома, для кислородной реакции достигается при рН 2.7. Следовательно, в кислых растворах окисление бромид-ионов термодинамически более предпочтительно и по

отношению к реакции выделения кислорода. Окисление йодид-ионов возможно при потенциалах намного ниже, чем потенциалы выделения хлора, кислорода и брома.

Окисление йодид-ионов в буферном растворе при pH 4.0 на $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодах начинается при потенциале 0.55 В (рис 31а).



Подпись на следующей странице

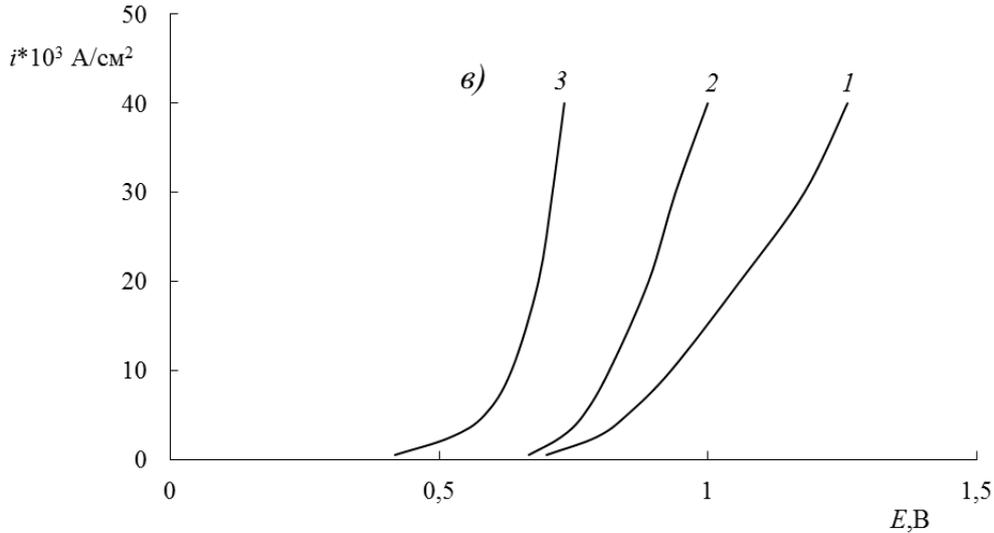


Рис. 31 Поляризационные кривые в буферном растворе при: рН 4.0. – (а), рН – 8.0. (б), рН 14.0. – (в). 1 – без добавок, 2 – добавка NaBr 0.5 М, 3 – добавка KI 0.5 М.

При E положительнее 0.75 В на поляризационных кривых наблюдается предельный ток. В растворе визуально фиксируется окраска йода, что свидетельствует об окислении йодид-ионов до йода в нулевой степени окисления (ионов I_3^-).

Учитывая, что выделения газов в этой области потенциалов не происходит, примем толщину диффузионного слоя в перемешиваемом растворе 100 мкм. Оценим предельную плотность тока окисления йодид-ионов:

$$i_{пред} = \frac{n}{\nu_{I^-}} F \frac{D}{\delta} c_0(I^-) = \frac{2}{2} \times 96500 \times \frac{2.05 \times 10^{-5}}{0.01} \times 0.5 \times 10^{-3} = 0.1 \text{ A/cm}^2 \quad (4.17)$$

Экспериментально наблюдаемое значение предельного тока несколько ниже (0.01 – 0.02 А/см²). Кроме того, следует отметить, что классической «площадки» предельного тока не наблюдается: с ростом положительного значения потенциала электрода ток увеличивается. Следовательно, кинетика окисления йодид-ионов более сложная, чем чисто диффузионная. Не исключено, что большое значение имеют адсорбционные явления на поверхности электрода. Известно [150], что при окислении йодид-ионов в кислых водных растворах на поверхности Pt-электрода образуется слой адсорбированных йодид- и полийодид-ионов. Не исключено, что такое явление возникает и на $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодах. Адсорбированные на поверхности электрода частицы частично блокируют его поверхность, что приводит к снижению скорости электроокисления. При сдвиге потенциала в положительную сторону на электродной поверхности накапливаются различные кислородсодержащие частицы (например

ОН^{*}). Они могут окислять йодид- и полийодид-ионы, что приводит к увеличению доли свободной поверхности. По этой причине анодные токи окисления йодид-ионов в области потенциалов 0.7 ... 1.2 В несколько возрастают.

Окисление бромид-ионов начинается при потенциалах положительнее 1.3 В и протекает совместно с электрохимическим выделением кислорода, по этой причине предельного тока по бромид-ионам не наблюдается. Тем не менее, окисление бромид-ионов имеет место, о чем свидетельствует появление окраски брома при электролизе.

Электроокисление бромид- и иодид- ионов происходит и при рН 8.0, однако в этом случае предельные токи на вольтамперных кривых отсутствуют. Это может быть связано с тем, что равновесный потенциал кислородной реакции с увеличением рН становится менее положительным. При рН 8.0 он составляет

$$E = 1.23 - 0.059 \times 8 = 0.758\text{В} \quad (4.18)$$

Окисление Br⁻ и I⁻ происходит совместно с процессом электрохимического выделения кислорода, по этой причине предельные токи на поляризационных кривых не наблюдаются.

При интерпретации поляризационных кривых, полученных при рН 14.0 следует учесть, что в щелочных растворах галогены диспропорционируют:



При рН 14.0 окраска свободных галогенов в процессе электролиза не возникала. Однако при подкислении полученных растворов она сразу же появлялась. Это свидетельствовало о том, что при электролизе происходило образование бромат- и йодат-ионов.

Обращает на себя внимание тот факт, что потенциалы начала окисления бромид- и иодид-ионов смещены в область менее положительных потенциалов по сравнению с рН 4.0 и рН 8.0. Это можно объяснить следующим образом. В щелочном растворе проходят вторичные реакции диспропорционирования брома и иода, приводящие к уменьшению $a(\text{Br}_2)$ и $a(\text{I}_2)$. Тогда, по уравнению Нернста равновесный потенциал должен двигаться в отрицательную сторону (уменьшается $a(\text{Hal}_2)$).

На поляризационных кривых, полученных при рН=14, как и при рН 8.0, нет предельных диффузионных токов окисления бромид- и иодид-ионов. Это может быть

объяснено тем, что процесс электроокисления этих ионов протекает параллельно с электрохимическим выделением кислорода.

На основании проведенных экспериментов можно сделать вывод о том, что окисление бромид- и йодид- ионов происходит как в кислых, так и в щелочных растворах. При этом образуются свободные галогены или их кислородсодержащие анионы. Появление свободного брома так же нежелательно, как и хлора. Это явление резко ограничивает возможности применения $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодов для электролиза морской воды, что заставляет скептически относиться к технологиям, предложенным в [117,118,121]. Эту проблему можно решить как минимум двумя способами:

-перед проведением электролиза морская вода должна проходить специальную подготовку, в процессе которой из нее удалялись бы бромид- и йодид-ионы.

-после проведения электролиза подкислить раствор, с последующей его перегонкой с водяным паром. Это может быть использовано, как технологический прием извлечения брома и иода из морской воды в качестве альтернативы существующему методу [34], предусматривающему использование большого количества хлора.

4.7 Причины деградации активного слоя $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодов при длительном электролизе в хлорид-содержащих средах

Вопрос об устойчивости электродных материалов имеет ключевое значение для оценки возможности их практического применения. В ходе предварительных исследований было выяснено, что при проведении длительного электролиза в хлоридных небуферируемых растворах происходит быстрое разрушение анодного материала: уже через 20 минут электролиза в растворе возникает коричневая взвесь диоксида марганца. Ее количество в дальнейшем возрастает, и через несколько часов после начала электролиза анод разрушается. Этот факт резко ограничивает возможность применения $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодов для электролиза морской воды.

С другой стороны, в сульфатных растворах не было обнаружено деградации анодного материала в течение, по крайней мере, 20 часов электролиза. Этот факт заставляет предположить, что разрушение анода в хлорид-содержащих средах связано с поверхностной активностью Cl^- -ионов. В ходе ранее проведенных экспериментов

было показано, что в кислых растворах хлорид-ионы влияют на ход поляризационных кривых: адсорбируясь на поверхности электрода, они смещают АПК в сторону более положительных потенциалов. Учитывая, что при электролизе в небуферируемых растворах происходит сильное подкисление прианодного слоя, можно считать, что адсорбция хлорид-ионов будет происходить.

Адсорбируясь, хлорид-ионы образуют поверхностные комплексы с атомами марганца и, возможно, молибдена. В результате образуется химическая связь Mn(IV)-Cl , а связь Mn(IV)-O ослабевает. Хлоридные комплексы марганца переходят в раствор, где гидролизуются, образуя коллоидную фазу диоксида марганца. Образование поверхностных комплексов Mo(VI) маловероятно, поскольку известно, что ионы молибденила(VI) образуют устойчивые координационные соединения лишь с полидентатными лигандами.

Высказанное предположение было подтверждено прямыми измерениями химического состава поверхностных слоев $\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2+x}$ -анодов после длительного электролиза (5 ч). Исследования, проведенные методом РФЭС, показали, что при проведении электролиза хлоридных сред происходит обеднение поверхностного слоя анодов по марганцу (рис. 32).

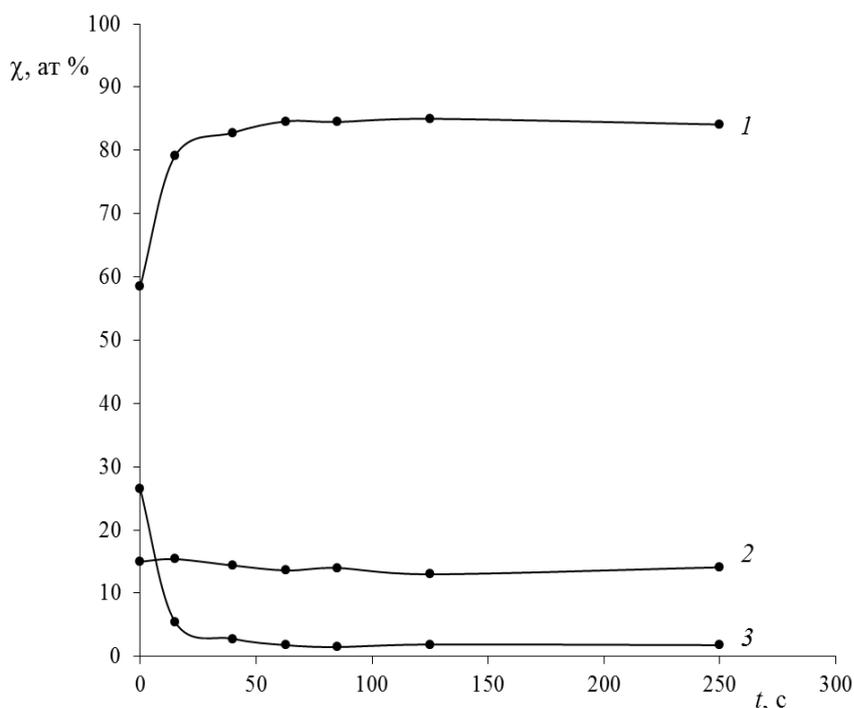


Рис. 32 Концентрация элементов в поверхностных слоях $\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2+x}$ -анода после его проработки в 0.5 М растворе хлорида натрия (0.1 А/см^2 , 10 часов): кривая 1 — концентрация марганца, кривая 2 — концентрация молибдена, кривая 3 — концентрация хлора.

На поверхности электрода (в поверхностных слоях) наблюдается большое количество хлора в форме хлорид-ионов (рис. 33).

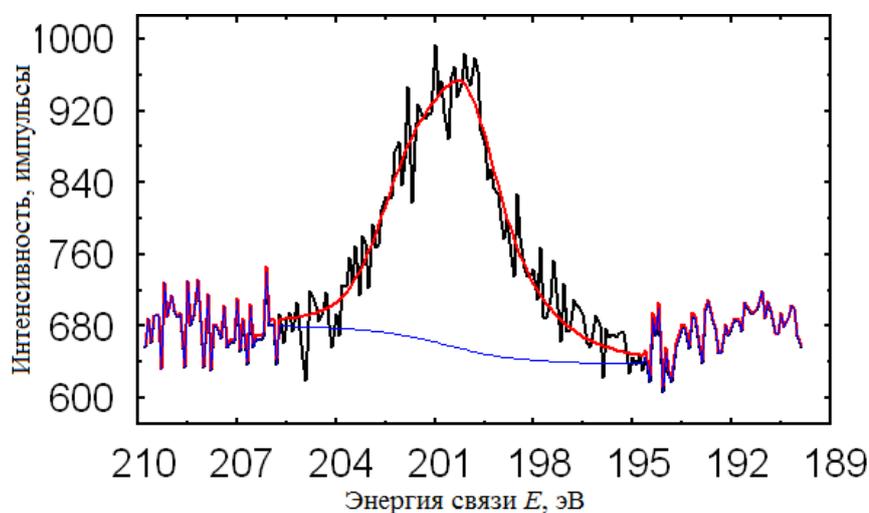


Рис. 33 Спектр РФЭС высокого разрешения хлора 2p

С другой стороны, при электролизе сульфат-содержащих сред такого явления не наблюдается (рис 22): концентрации элементов на поверхности долго проработавшего электрода и в его глубине совпадают, повышенного содержания серы в поверхностных слоях не обнаружено. Все это свидетельствует в пользу высказанного предположения.

Конечно, истинный состав хлоридных комплексов марганца, образующихся на поверхности $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анода в ходе длительного электролиза хлоридсодержащих сред на настоящий момент времени неизвестен. Возможно, что это разнолигандные координационные соединения, во внутренней координационной сфере которых находятся как хлорид-ионы, так и молекулы воды.

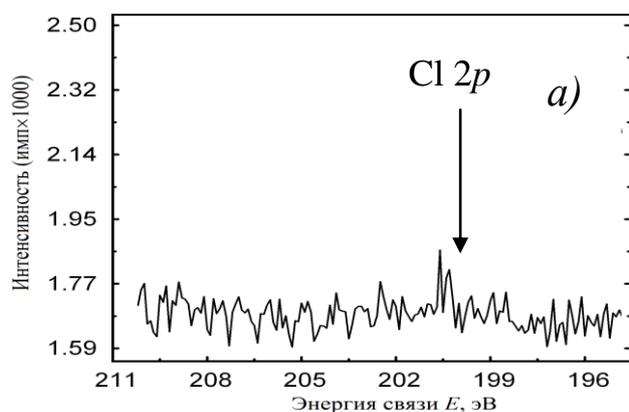
Аналогичное явление наблюдается и при электролизе небуферируемых растворов фторида натрия. Однако в этом случае происходит образование не бурой взвеси диоксида марганца, а белой взвеси, представляющей собой фторид марганца (II). Очевидно, что адсорбция фторид-ионов на поверхности электрода, обнаруженная ранее в кислых растворах (см. раздел 4.4), приводит к образованию фторидных комплексов марганца, химические превращения которых в конечном счете приводят к образованию коллоидного раствора фторида марганца.

4.8 Повышение устойчивости $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодов в присутствии Cl^- -ионов с помощью буферирования прианодного слоя

Полученный ранее результат затрудняет применение $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодов в кислой и нейтральной средах. Даже при pH 8.0 подкисление прианодного слоя, вызванное реакцией выделения кислорода может быть значительным, что вызовет разрушение материала электрода. Необходимость поддержания высокого (13.0 [117, 118, 121].) значения pH в процессе электролиза требует создания достаточно сложных технологических схем и выбора материалов, устойчивых в сильнощелочных средах.

Альтернативным способом, позволяющим предотвратить резкое понижение pH прианодного слоя, могло бы быть введение буферных добавок. В данной работе с этой целью была выбрана система дигидрофосфат-гидрофосфат (pH 8.0). Такой выбор, во-первых, был обусловлен тем, что дигидрофосфат и гидрофосфат ионы электрохимически не окисляются на аноде. Использование буферных систем, содержащих органические вещества, могло бы привести к их анодному окислению, адсорбции продуктов окисления на электроде и, как результат, к неконтролируемому воздействию на кинетику анодных реакций. Во-вторых, как было показано выше, в фосфатных буферных растворах при pH 8.0 хлорид-ионы не влияют на кинетику протекающих на аноде реакций, а, следовательно, не проявляют поверхностной активности.

При проведении длительного (5 ч) электролиза в буферизуемой системой дигидрофосфат-гидрофосфат при pH 8.0 0.5 М растворе хлорида натрия разрушения материала анода обнаружено не было, бурая взвесь диоксида марганца в растворе не образовывалась. Согласно данным РФЭС (рис. 34а, в) в поверхностных слоях электрода практически не обнаружено соединений хлора.



Подпись на следующей странице

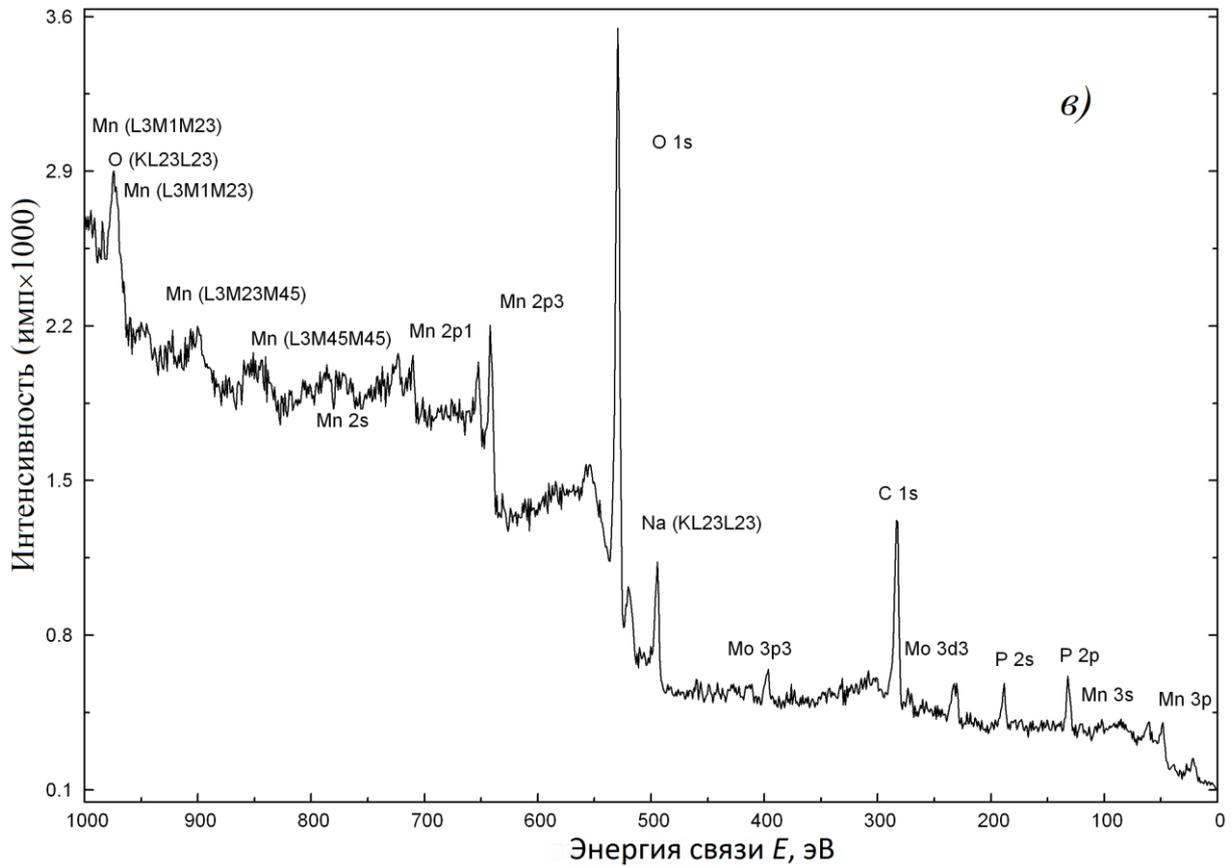
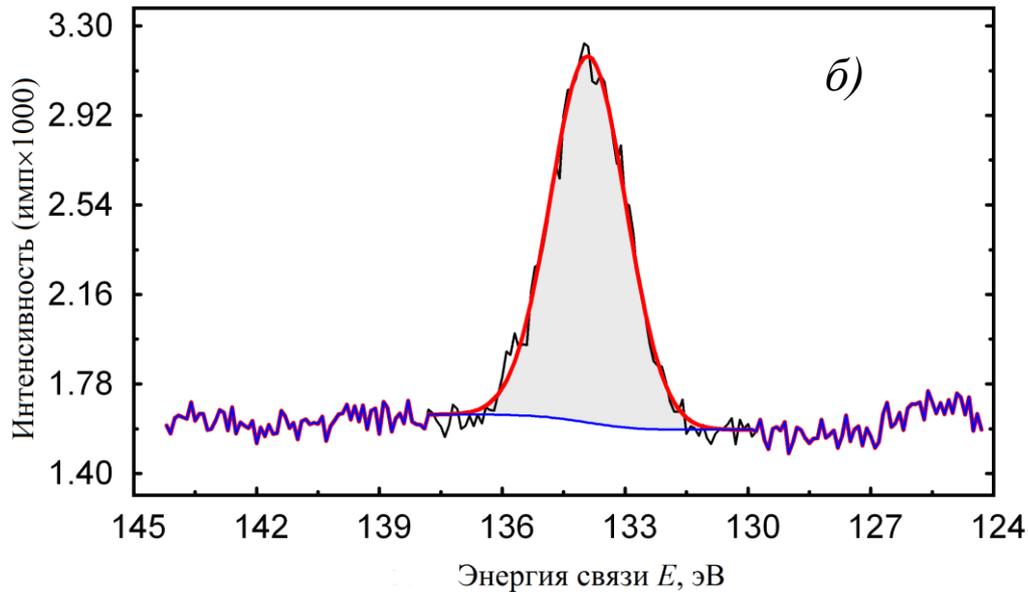


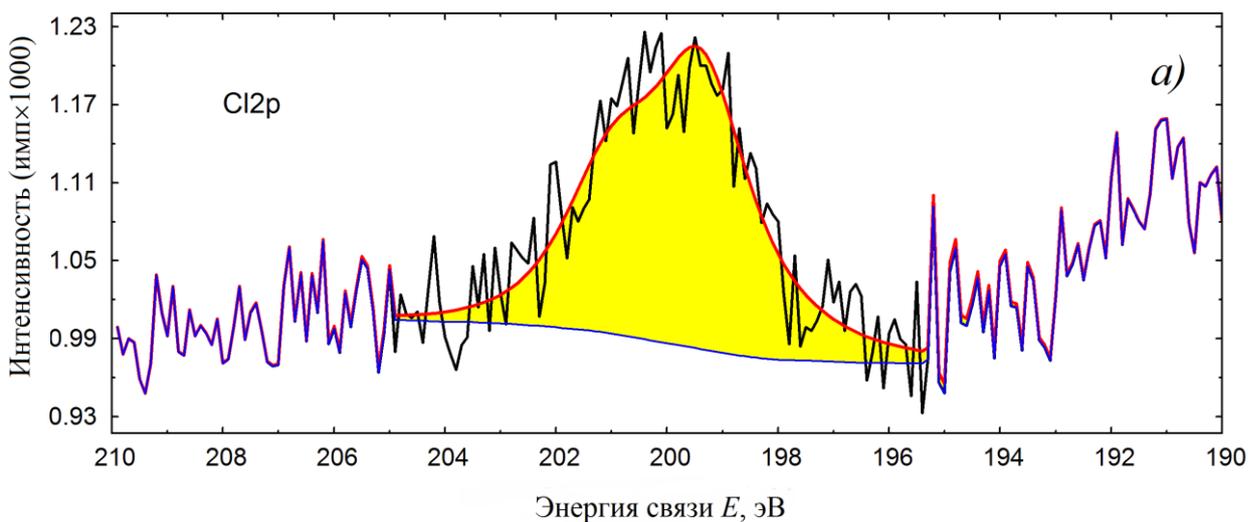
Рис. 35 Результаты исследований поверхности $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ –анода после проработки в течение 5 часов в растворе, содержащем буферную систему дигидрофосфат – гидрофосфат и хлорид натрия (0.5 моль/л). *а* – спектр высокого разрешения $Cl2p$, *б* – спектр высокого разрешения $P2p$, *в* – обзорный спектр.

Следовательно, предотвратив взаимодействие хлорид-ионов с поверхностью электрода, можно действительно существенно повысить его устойчивость при электролизе хлоридсодержащих сред.

Конечно, можно предположить, что механизм воздействия буферирующей систем дигидрофосфат-гидрофосфат сводится не только к поддержанию оптимального интервала рН прианодного слоя, что создает отрицательный заряд поверхности оксидов, препятствующий адсорбции хлорид-ионов. Возможно, что сами анионы ортофосфорной кислоты адсорбируются на поверхности электрода, вытесняя оттуда хлорид-ионы. Действительно, небольшие количества фосфора в составе фосфат-ионов были зафиксированы в поверхностных слоях электрода (рис.34 б, в).

Однако вряд ли этот процесс является определяющим: согласно [151] при рН 8.0 адсорбция гидрофосфат-ионов на поверхности диоксида марганца незначительна. Кроме того, необходимо отметить, что если адсорбция фосфорсодержащих частиц на поверхности электрода и имеет место, то она не приводит к деградации материала электрода.

При проведении электролиза в буферирующей системе, содержащий ортофосфорную кислоту и дигидрофосфат-ионы (рН 4.0) в поверхностном слое электродов фиксируются и хлор, и фосфор (рис 35).



Подпись на следующей странице

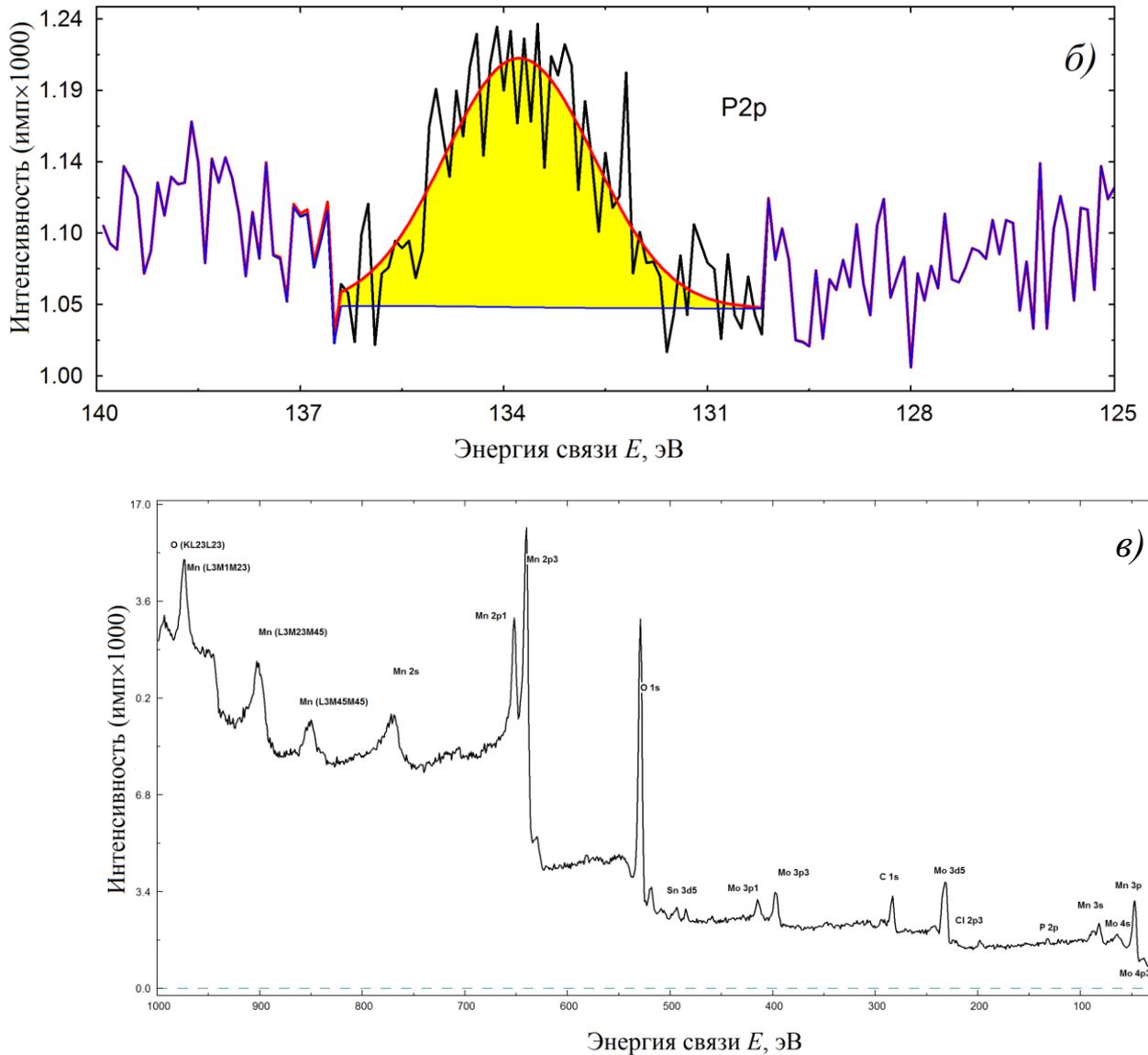
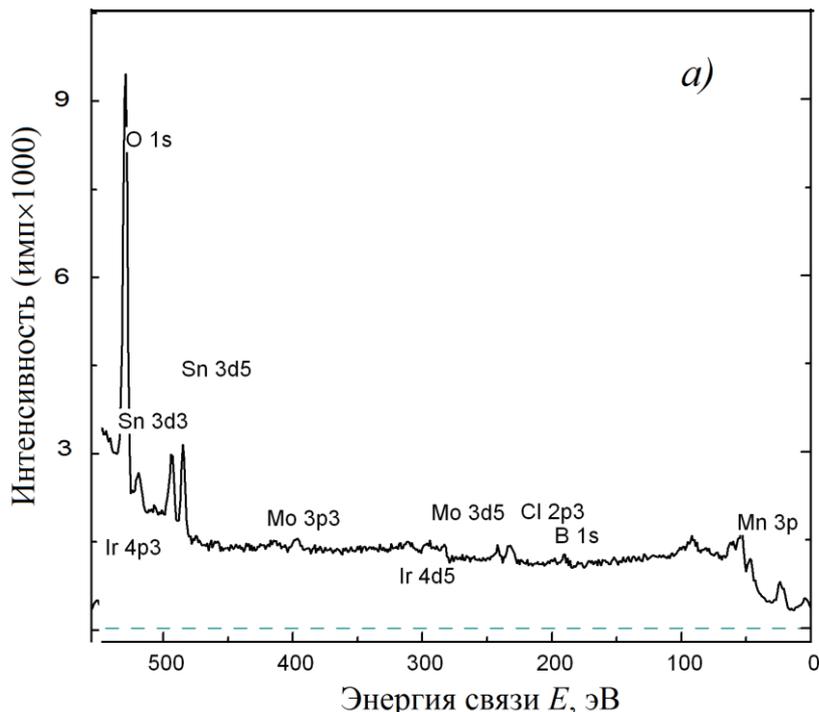


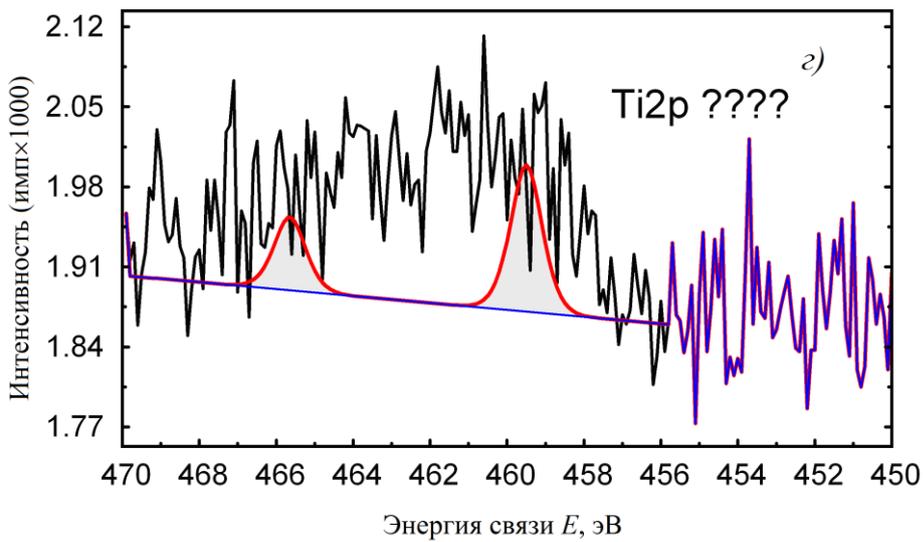
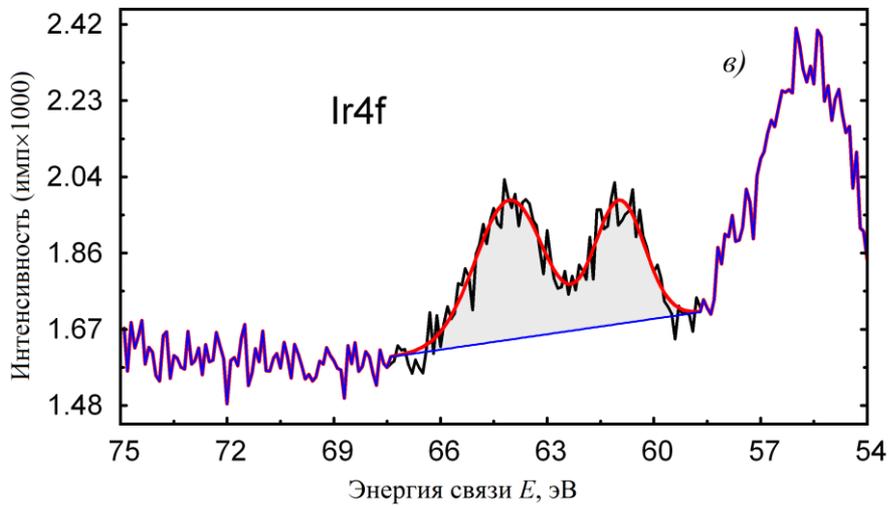
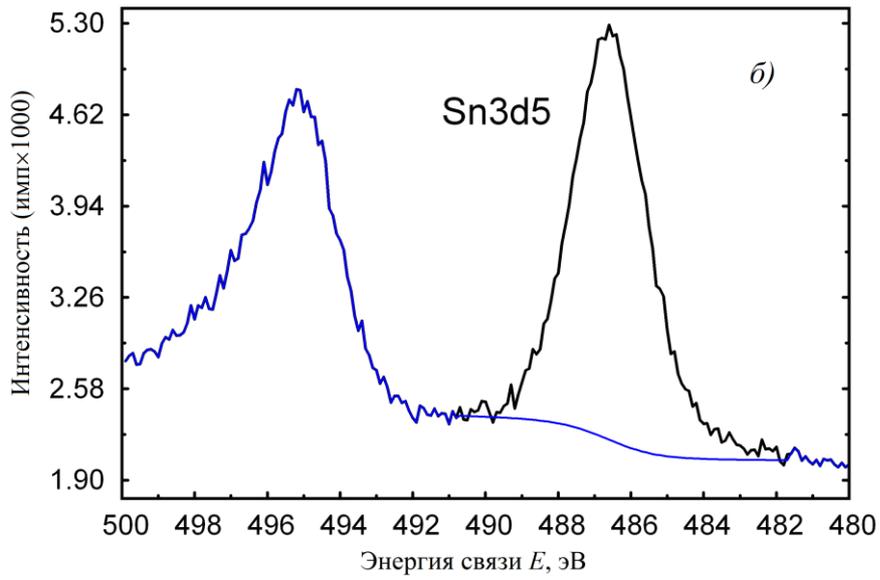
Рис. 35 Результаты исследований поверхности $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ –анода после проработки в течение 5 часов в растворе, содержащем буферную систему ортофосфорная кислота – дигидрофосфат натрия и хлорид натрия (0.5 моль/л). *a* – спектр высокого разрешения хлора 2*p*, *б* – спектр высокого разрешения фосфора 2*p*, *в* – обзорный спектр.

Это совпадает с полученными ранее данными о том, что при этом pH адсорбция хлорид-ионов происходит на поверхности электрода. Разрушение электродного материала происходит, но скорость его несколько меньше по сравнению с небуферизуемыми растворами. Это может быть объяснено, по крайней мере, двумя причинами. Во-первых, наличие буферной системы в растворе препятствует сильному уменьшению pH прианодного слоя. Во-вторых, не исключено, что при pH 4.0 дигидрофосфат-ионы конкурируют с хлорид-ионами в процессе адсорбции на активных местах поверхности электрода, и образование поверхностных комплексов марганца происходит в несколько меньшей степени.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что эффективное буферирование прианодного слоя необходимо при электролизе хлоридных растворов при использовании диоксидомарганцево-молибденовых анодов. По этой причине было решено исследовать устойчивость этого анодного материала в боратных растворах. В [152,153,154] было показано, что в боратных растворах (рН 9.2) окислительно-восстановительные переходы соединений марганца характеризуются обратимостью ($\text{Mn(IV)} + e \leftrightarrow \text{Mn(III)}$), электродный материал при длительном циклировании не разрушается. Однако область потенциалов, в которой было исследовано поведение диоксидомарганцевого электрода, ограничена с анодной стороны 1.0 В. Не исключено, что при более сильной анодной поляризации устойчивость таких материалов будет иной.

При проведении электролиза в растворах, содержащих хлорид натрия и боратный буферный раствор, была обнаружена достаточно быстрая деградация материала анода. Однако, в отличие от небуферируемых растворов хлорида натрия, характер разрушений был иным. При проведении электролиза проходило осыпание электродного материала. При химическом анализе поверхностных слоев электрода, проведенном методом РФЭС, в них был обнаружен целый набор элементов: кроме марганца, молибдена и кислорода зафиксированы бор, хлор, иридий, олово и, возможно, титан (рис.36).





Подпись на следующей странице

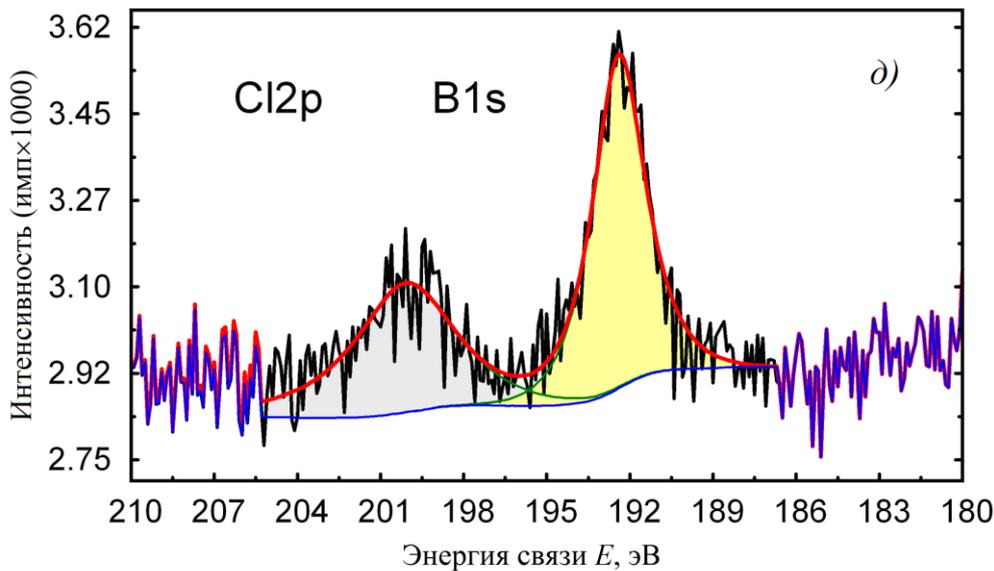


Рис. 36 Результаты исследований поверхности $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анода после проработки в течение 5 часов в растворе, содержащем боратный буфер и хлорид натрия (0.5 моль/л). *a* – обзорный спектр, *б* – спектр высокого разрешения Sn3d5, *в* – спектр высокого разрешения Ir4f, *г* – спектр высокого разрешения Ti2p, *д* – спектры высокого разрешения Cl2p и B1s

Количество этих элементов не снижается до нуля при проведении ионного травления. Следовательно, при электролизе боратных растворов происходит глубокое разрушение материала электрода, поскольку олово и иридий, а также титан соответствуют подложке, на которую наносится активный слой $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анода. Возможно, что при электролизе боратных растворов происходит образование в прианодном слое пероксиборатов. Их электрохимический синтез в щелочных растворах известен [155]. Пероксибораты, являясь сильными окислителями, могут переводить Mn(IV) в более высокие степени окисления, которые растворимы в водном растворе. В результате происходит разрушение слоя $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анода, электролит приходит в соприкосновении с Ti/IrO₂-основой. На ней в результате анодной поляризации образуется оксидный слой, что способствует еще большему осыпанию электродного материала.

В фосфатных растворах образования пероксосоединений в значительных количествах, по-видимому, не происходит. Возможно, что это требует применения значительно более высоких анодных плотностей тока по сравнению с использованными в работе. С другой стороны, электросинтез перборатных соединений происходит уже при плотностях тока 0.1–1.0 А/см² [156,157]. Следовательно, природу

буферирующей системы также необходимо учитывать при оценке перспектив использования $\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2+x}$ -анодов.

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 материала по отношению к реакции выделения кислорода теряется: происходит выделение Br_2 и I_2 (или BrO_3^- и IO_3^- -ионов).

Список литературы

1. Справочник по электрохимии./под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия. 1981. С.140.
2. *M.R. Tarasevich, A. Sadkowsky, E. Yeager Oxygen Electrochemistry./ In Comprehensive Treatise of Electrochemistry. 1983. Plenum Press. N.-Y. London. P.301–391.*
3. *Schultze J.W., Vetter K.J. The influence of the tunnel probability on the anodic oxygen evolution and other redox reactions at oxide covered platinum electrodes.// Electrochimica Acta. 1973. V.18. Is. 11. P.889–896.*
4. *Gottesfeld S., Srinivasan S. Electrochemical and optical studies of thick oxide layers on iridium and their electrocatalytic activities for the oxygen evolution reaction.// Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. 1978. V.86. Is.1. P.89–104.*
5. Винников Ю.А., Шепелин В.И., Веселовский В.И. Формирование и свойства окисных покрытий в области выделения кислорода // Электрохимия. 1973. Т.9. С. 649.
6. *Lyons M.E.G., Brandon M.P. The Oxygen Evolution Reaction on Passive Oxide Covered Transition Metal Electrodes in Aqueous Alkaline Solution. Part 1-Nickel. Int.// J. Electrochem. Sci. 2008. V. 3. P.1386 – 1424.*
7. *Ханова Л.А., Касаткин Э.В., Веселовский В.И. Исследование с помощью изотопа ¹⁸O процесса анодного удаления хемосорбированного на платине кислорода // Электрохимия. 1974. Т. 10 С.800.*
8. Проблемы электрокатализа. Сборник/ отв. редактор В.С. Багоцкий. М.: Наука. 1980.
9. *Becka T.R., Moulton R.W. Oxygen Overvoltage in Concentrated Acid Solutions.// J. Electrochem. Soc. 1956. V.103. Is.4 P.247–252.*
10. *Kozawa A. Effects of anions and cations on oxygen reduction and oxygen evolution reactions on platinum electrodes.// Journal of Electroanalytical Chemistry(1959) 1964. V.8. Is.1. P.20–39.*
11. *Balashova, N.A., Kazarinov, V.N. Use of the radioactive-tracer method for the investigation of the electric double layer structure.// Electroanalytical Chemistry. 1969. V. 3. P. 135-197.*
12. *Наумов В.И., Казаринов В.Е., Тюрин Ю.М. Экспериментальная зависимость адсорбции ионов цезия и таллия на гладкой платине в области 1,0-2,8В (о.в.э.)// Электрохимия. 1973. Т.9. №11. С. 1412 1419.*

13. *Jaksic M.M.* Volcano plots along the periodic table, their causes and consequences on electrocatalysis for hydrogen electrode reactions.// *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*. 2000. V. 3. P. 167-182.
14. *Trasatti S.* Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine.// *Electrochimica Acta*. 1984. V. 29. P. 1503-1512.
15. *Cruz J.C., Baglio V., Siracusano S., Ornelas R., Ortiz-Frade L., Arriaga L.G., Antonicci V., Arico A.S.* Nanosized IrO₂ electrocatalysts for oxygen evolution reaction in an SPE electrolyzer.// *J. Nanopart. Res.* 2011. V.13. P.1639–1646.
16. *Zhao C., Yu H., Li Y., Li X., Ding L., Fan L.* Electrochemical controlled synthesis and characterization of well-aligned IrO₂ nanotube arrays with enhanced electrocatalytic activity toward oxygen evolution reaction.// *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2013. V.688. P.269–274.
17. *Felix C., Maiyalagan T., Pasupathi S., Bladergroen B., Linkov V.* Synthesis, Characterisation and Evaluation of IrO₂ Based Binary Metal Oxide Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction.// *Int. J. Electrochem. Sci.* 2012. V. 7. P. 12064–12077.
18. *Ye F., Li J., Wang X., Wang T., Li Sh., Wei H., Li Q., Christensen E.* Electrocatalytic properties of Ti/Pt–IrO₂ anode for oxygen evolution in PEM water electrolysis.// *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010. V. 35. P. 8049–8055.
19. *Hu W., Chen Sh., Xia Q.* IrO₂/Nb–TiO₂ electrocatalyst for oxygen evolution reaction in acidic medium.// *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014. V. 39. P. 6967 – 6976
20. *Kadokia K., Datta M.K., Jampani P.H., Park S.K., Kumta P.N.* Novel F-doped IrO₂ oxygen evolution electrocatalyst for PEM based water electrolysis.// *Journal of Power Sources*. 2013. V. 222. P.313 – 317.
21. *Fierro S., Nagel T., Baltruschat H., Comninellis Ch.* Investigation of the oxygen evolution reaction on Ti/IrO₂ electrodes using isotope labelling and on-line mass spectrometry.// *Electrochemistry Communications*. 2007. V. 9. P. 1969–1974.
22. *Aromaa J., Forsen O.* Evaluation of electrochemical activity of a Ti–RuO₂–TiO₂ permanent anode.// *Electrochimica Acta*. 2006. V.51. P. 6104–6110.
23. *Babak A.A., Amadelli R., Battisti A.De, Fateev V.N.* Influence of anions on oxygen/ozone evolution on PbO₂/spe and PbO₂/Ti electrodes in neutral pH media.// *Electrochimica Acta*. 1994. V. 39. P. 1597 – 1602.

24. Черник А.А., Дроздович В.Б., Жарский И.М. Влияние поляризации и фторид-ионов на кинетику процесса озонирования в сильноокислых и нейтральных электролитах на электроде из диоксида свинца // *Электрохимия*. 1997. Т. 33. С. 284-288.
25. Wang Yu.-H., Chen Q.-Yu. Anodic Materials for Electrocatalytic Ozone Generation.// *International Journal of Electrochemistry*. 2013. P.1-7.
26. Tong Sh., Zhang T., Ma Ch. Oxygen Evolution Behavior of PTFE-F-PbO₂ Electrode in H₂SO₄ Solution.// *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2008. V.16. P.885–889.
27. Cao J., Zhao H., Cao F., Zhang J. The influence of F⁻ doping on the activity of PbO₂ film electrodes in oxygen evolution reaction.// *Electrochimica Acta*. 2007. V.52. P.7870–7876.
28. Rogachev T. Effect of antimony on the anodic corrosion of lead and oxygen evolution at the Pb/PbO₂/H₂O/O₂/H₂SO₄ electrode system.// *Journal of Power Sources*. 1988. V.23. P.331-340.
29. Shmychkova O., Luk'yanenko T., Amadelli R., Velichenko A. Electrodeposition of Ce-doped PbO₂.// *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2013. V.706. P.86-92.
30. Monahov B., Pavlov D., Petrov D. Influence of Ag as alloy additive on the oxygen evolution reaction on Pb/PbO₂ electrode.// *Journal of Power Sources*. 2000. V.85. P.59-62.
31. Shmychkova O., Luk'yanenko T., Velichenko A., Meda L., Amadelli R. Bi-doped PbO₂ anodes: Electrodeposition and physico-chemical properties.// *Electrochimica Acta*. 2013. V.111. P.332-338.
32. Cattarin S., Frateur I., Guerriero P., Musiani M. Electrodeposition of PbO₂ + CoO_x composites by simultaneous oxidation of Pb²⁺ and Co²⁺ and their use as anodes for O₂ evolution.// *Electrochimica Acta*. 2000. V.45. P.2279–2288.
33. Jin Y., Huang X. Fabrication and enhanced electrocatalytic activity of 3D highly ordered macroporous PbO₂ electrode for recalcitrant pollutant incineration.// *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014. V.147. P.275-286.
34. Неорганическая химия./ под ред. Ю.Д. Третьякова. В 3 т. Т.2, 3: Химия непериодических элементов, Химия переходных элементов Кн.1. М.: Издательский центр «Академия». 2007. 352 с.
35. Hill J.-R., Freeman C.M., Rossouw M.H. Understanding γ -MnO₂ by molecular modeling.// *Journal of Solid State Chemistry*. 2004. V.177. P.165–175.

36. *Valim R.B., Santos M.C., Lanza M.R.V., Machado S.A.S., Lima F.H.B., Calegari M.L.* Oxygen reduction reaction catalyzed by ϵ -MnO₂: Influence of the crystalline structure on the reaction mechanism.// *Electrochimica Acta*. 2012. V. 85. P. 423–431.
37. *Ye Z.G., Meng H.M., Chen D., Yu H.Y., Huan Z.S., Wang X.D., Sun D.B.* Structure and characteristics of Ti/IrO_{2(x)} + MnO_{2(1-x)} anode for oxygen evolution.// *Solid State Sciences*. 2008. V. 10. P.346–354.
38. *Ye Z.G., Meng H.M., Sun D.B.* Electrochemical impedance spectroscopic (EIS) investigation of the oxygen evolution reaction mechanism of Ti/IrO₂ + MnO₂ electrodes in 0.5 M H₂SO₄ solution.// *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2008. V. 621. P. 49–54.
39. *Ye Z.G., Meng H.M., Sun D.B.* New degradation mechanism of Ti/IrO₂ +MnO₂ anode for oxygen evolution in 0.5 M H₂SO₄ solution.// *Electrochimica Acta*. 2008. V. 53. P. 5639–5643.
40. *Kishi T., Shiota K.* The oxygen evolution reaction on cobalt-containing β -MnO₂ Original Research Article.// *Surface and Coatings Technology*. 1988. V. 34. P. 287–293.
41. *Wua Q., Jianga L., Qia L., Yuana L., Wanga E., Sun S.* Electrocatalytic activity and stability of Ag-MnO_x/C compositestoward oxygen reduction reaction in alkaline solution. // *Electrochimica Acta*. 2014. V. 123. P. 167–175.
42. *Goha T., Liua Z., Gea X., Zonga Y., Dub G., Hor A.* Ag nanoparticle-modified MnO₂nanorods catalyst for use asan air electrode in zinc–air battery.// *Electrochimica Acta*. 2014. V. 123. P. 42–50.
43. *Wua Q., Jianga L., Tanga Q., Liua J., Wanga S., Suna G.* Activity and stability of the Ni(OH)₂ MnO_x/C composite for oxygen reduction reaction in alkaline solution.// *Electrochimica Acta*. 2013. V. 91. P. 314–322.
44. *Hosseini Benhangia P., Alfantazib A., Gyengea E.* Manganese Dioxide-based Bifunctional Oxygen Reduction/EvolutionElectrocatalysts: Effect of Perovskite Doping and Potassium IonInsertion.// *Electrochimica Acta*. 2014. V. 123. P. 42–50.
45. *Dubal D.P., Lokhande C.D.* Significant improvement in the electrochemical performances of nano-nest like amorphous MnO₂ electrodes due to Fe doping.// *Ceramics International*. 2013. V. 39. P. 415–423.
46. *Hashem A.M., Abdel-Latif A.M., Abuzeid H.M, Abbas H.M., Ehrenberg H., Farag R.S., Mauger A., Julien C.M.* Improvement of the electrochemical performance of nanosized α -

- MnO₂ used as cathode material for Li-batteries by Sn-doping.// *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. V. 509. P. 9669–9674.
47. *Krishtalik L.I.* Kinetics and mechanism of anodic chlorine and oxygen evolution reactions on transition metal oxide electrodes.// *Electrochimica Acta*. 1981. V. 26. P. 329-337.
 48. *Fernández J.L., Gennero de Chialvo M.R., Chialvo A.C.* Analysis of the Volmer–Krishtalic mechanism for the chlorine electrode reaction.// *Electrochemistry Communications*. 2000. V. 2. P. 630-635.
 49. *Consonni V., Trasatti S., Pollak F., O'Grady W.E.* Mechanism of chlorine evolution on oxide anodes study of pH effects.// *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1987. V. 228. P. 393-406.
 50. *Arikado T., Iwakura C., Tamura H.* Some oxide catalysts for the anodic evolution of chlorine: reaction mechanism and catalytic activity.// *Electrochimica Acta*. 1978. V. 23. P. 9-15
 51. *Li F-B., Hillman A.R., Lubetkin S.D.* A new approach to the mechanism of chlorine evolution: Separate examination of the kinetic steps using ac impedance on a rotating thin ring electrode.// *Electrochimica Acta*. 1992. V. 37. P. 2715-2723.
 52. *Exner K.S., Anton J., Jacob T., Over H.* Chlorine Evolution Reaction on RuO₂(110): Ab initio Atomistic Thermodynamics Study - Pourbaix Diagrams.// *Electrochimica Acta*. 2014. V. 120. P. 460-466.
 53. *Luu T.L., Kim J., Yoon J.* Physicochemical properties of RuO₂ and IrO₂ electrodes affecting chlorine evolutions.// *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015. V. 21,25 P. 400 – 404
 54. *Chen S., Zheng Y., Wang S., Chen X.* Ti/RuO₂–Sb₂O₅–SnO₂ electrodes for chlorine evolution from seawater.// *Chemical Engineering Journal*. 2011. V. 172. P. 47-51.
 55. *Santana M.H.P., De Faria L.A.* Oxygen and chlorine evolution on RuO₂ + TiO₂ + CeO₂ + Nb₂O₅ mixed oxide electrodes.// *Electrochimica Acta*. 2006. V. 51. P. 3578-3585.
 56. *Shao D., Yan W., Cao L, Li X., Xu H.* High-performance Ti/Sb–SnO₂/Pb₃O₄ electrodes for chlorine evolution: Preparation and characteristics.// *Journal of Hazardous Materials*. 2014 V. 267. P. 238-244
 57. *Petrykin V., Macounová K., Okube M., Mukerjee S, Krtil P.* Local structure of Co doped RuO₂ nanocrystalline electrocatalytic materials for chlorine and oxygen evolution.// *Catalysis Today*. 2013. V. 202. P. 63-69.

58. Прикладная электрохимия/ под А.П. Томилова. М.: Химия. 1984. 520 с.
59. Джафаров Э.А. Электроосаждение, свойства и применение двуокиси свинца: Бк.: Академия наук СССР. 1967. 94с
60. *Labayen M., Harrington D.A.* Initial stages of thallium electrodeposition on iodine-covered Pt(1 1 1)// *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2004. V. 567. P. 185-192.
61. *Tsirlina G.A., Petrii O.A., Vassiliev Yu.S.* Multiphase electrocrystallization in the thallium oxide system: simultaneous nucleation on sites of different nature.//*Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1996. V. 414. P. 41-51.
62. *Tsirlina G.A., Safonova O.V., Petrii O.A.* Thermodynamical analysis of non-stoichiometric thallium oxides and reactivity prediction for electrosynthesis.// *Electrochimica Acta*. 1997. V. 42. P. 2943-2946.
63. *Bhattacharya R.N., Wu H.L., Wang Y-T., Blaugher R.D., Yang S.X., Wang D.Z., Ren Z.F., Tu Y., Verebelyi D.T., Christen D.K.* Improved electrodeposition process for the preparation of superconducting thallium oxide films.// *Physica C: Superconductivity*. 2000. V. 333. P. 59-64.
64. *Поп М.С.* Гетеро- и изополиоксометаллаты. Пер с англ. Новосибирск. Наука. Сибирское отделение. 1990. 232 с.
65. *Du D-Y, Yan L-K, Su Z-M, Li S.L., Lan Y.Q., Wang E-B.* Chiral polyoxometalate-based materials: From design syntheses to functional applications.// *Coordination Chemistry Reviews*. 2013. V. 257. P. 702-717.
66. *Борзенко М. И., Цирлина Г. А., Котов В. Ю.* Восстановление центрального иона в гетерополивольфрамате марганца (4+) со структурой Андерсона. // *Электрохимия*. 1998. Т. 34. № 12. С.1453-1459.
67. *Борзенко М.И.* Закономерности электровосстановления центрального иона в гетерополисоединениях в условиях образования ансамбля анион-катионных ассоциатов. Автореферат дисс... канд. хим. наук. М. МГУ. 1999.
68. *Fleischmah M., Thirsk H.R., Tordesillas M.* Kinetics of Electrodeposition of 7-Manganese Dioxide.// *Trans. Faraday Soc*. 1962. V. 58. P.1865–1877.
69. *Paul R.L., Cartwright A* The mechanism of the deposition of manganese dioxide: Part II. Electrode impedance studies.// *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1986. V. 201. P. 113-122.

70. *Paul R.L., Cartwright A.* The mechanism of the deposition of manganese dioxide: Part III. Rotating ring-disc studies.// *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry.* 1986. V. 201. P. 123-131.
71. *Colin J. Clarke, Gregory J. Browning, Scott W. Donne* An RDE and RRDE study into the electrodeposition of manganese dioxide.// *Electrochimica Acta.* 2006. V. 51. P. 5773-5784.
72. *Chou S., Cheng F., Chen J.* Electrodeposition synthesis and electrochemical properties of nanostructured γ -MnO₂ films.// *Journal of Power Sources.* 2006. V. 162. P. 727-734.
73. *Larabi-Gruet N., Peulon S., Lacroix A., Chaussé A.* Studies of electrodeposition from Mn(II) species of thin layers of birnessite onto transparent semiconductor.// *Electrochimica Acta.* 2008. V. 53. P. 7281-7287.
74. *Velichenko A.B., Amadelli R., E.V. Gruzdeva, Luk'yanenko T.V., Danilov F.I.* Electrodeposition of lead dioxide from methanesulfonate solutions.// *Journal of Power Sources.* 2009. V. 191. P. 103–110.
75. *Velichenko A.B., Devilliers D.* Electrodeposition of fluorine-doped lead dioxide.// *Journal of Fluorine Chemistry.* 2007. V. 128. P. 269–276.
76. *Velichenko A.B., Amadelli R., Zucchini G.L., Girenko D.V., Danilov F.I.* Electrosynthesis and physicochemical properties of Fe-doped lead dioxide electrocatalysts.// *Electrochimica Acta* 2000 V. 45, P. 4341-4350.
77. *Low C.T.J., Pletcher D., Walsh F.C.* The electrodeposition of highly reflective lead dioxide coatings.// *Electrochemistry Communications.* 2009. V. 11. P. 1301–1304.
78. *Velichenko A.B., Amadelli R., Knysh V.A., Luk'yanenko T.V., Danilov F.I.* Kinetics of lead dioxide electrodeposition from nitrate solutions containing colloidal TiO₂.// *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 2009. V.632. P.192–196.
79. *Yao Y., Zhou T., Zhao C., Jung Q., Wang Y.* Influence of ZrO₂ particles on fluorine-doped lead dioxide electrodeposition process from nitrate bath.// *Electrochimica Acta* 2013. V. 99. P. 225–229.
80. *Xiaohong L., Pletcher D., Walsh F.C.* Electrodeposited lead dioxide coatings.// *Chem. Soc. Rev.* 2011. V. 40. P. 3879–3894
81. *Norouzi P. Garakani T.M., Ganjali M.R.* Using fast fourier transformation continuous cyclic voltammetry method for new electrodeposition of nano-structured lead dioxide.// *Electrochimica Acta.* 2012. V. 77. P. 97-103

82. *Saez V., Esclapez M.D., Fraix-Ferrer A.J., Bonete P., Tudela I., Diez-Garcia M.I., Gonzalez-Garcia J.* Lead dioxide film sonoelectrodeposition in acidic media: Preparation and performance of stable practical anodes.// *Ultrasonics Sonochemistry*. 2011. V. 18. P. 873–880.
83. *Ghasemi S., Mousavi M.F., Shamsipur M.* Electrochemical deposition of lead dioxide in the presence of polyvinylpyrrolidone. A morphological study.// *Electrochimica Acta*. 2007. V. 53. P. 459–467.
84. *Devilliers D., Dinh Thi M.T., Maher E., Dauriac V., Lequeux N., Devilliers D., Dinh Tri M.T., Maher E., Dauriac V., Lequeux N.* Electroanalytical investigations on electrodeposited lead dioxide.// *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2004. V. 573. P. 227–239.
85. *González-García J., Expósito I.E., García-García V., Montiel V., Aldaz A.* Early stages of lead dioxide electrodeposition on rough titanium.// *Thin Solid Films*. 1999. V. 352. P. 49-56
86. *Gancy A.B.* Electrodeposition of Lead Dioxide from Alkaline Solution.// *J. Electrochem. Soc.* 1969 V. 116. P. 1496-1499.
87. *Chen B., Guo Z., Huang H., Yang X., Cao Y.* Effect of the current density on electrodepositing alpha-lead dioxide coating on aluminum substrate.// *Acta Metall. Sin.* 2009. V. 22. P. 373-382.
88. *Цирлина Г.А., Васильева С.Ю., Данилов А.И., Петрий О.А.* Электрокристаллизация оксидов таллия в щелочной среде. Механизм процессов в области низких и высоких перенапряжений.// *Электрохимия*. 1994. Т. 30. С 134-142.
89. *Mark H.B., Vosburgh W.C.* The discharge mechanism of certain oxide electrodes.// *J. Electrochem. Soc.* 1961. V. 108(7). P. 615-621.
90. *Tsirlina G.A., Petrii O.A.* Electrosynthesis and electrochemical behaviour of unusual solid thallium-based phases: thallium peroxide, thallium(I)– thallium(III) mixed oxide, thallium cuprate, and thallium oxyfluoride.// *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1996. V. 401. P. 33-43.
91. *Цирлина Г.А., Спиридонов Ф.М., Петрий О.А.* Электросинтез оксифторида таллия.// *Электрохимия*. 1995. Т. 31. С. 222-224.
92. *Кокарев Г.А., Колесников В.А., Капустин Ю.И.* Межфазные явления на границе раствора оксид/раствор электролита Учебное пособие М: РХТУ им. Менделеева, 2004. 72 с.

93. *Parks G.A.* The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems.//*Chem. Rev.* 1965. V. 65. P. 177–198.
94. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. М.: Академкнига. 2006. 309 с.
95. *Стражеско Д.Н., Янковская Г.Ф.* Исследование адсорбции электролитов силикагелем с применением радиоактивных индикаторов // *Укр.ХЖ.*-1959.-Т.25.-№ 4.- С.471.
96. Фролов Ю. Г., Гродский А. С, Назаров В. В., Моргунов А. Ф., и др. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. Под редакцией Ю. Г. Фролова и А. С. Гродского — М.:«Химия», 1986. — 216 с.
97. *Yoon R.H., Donnay G. Salmen T.* Predicting points of zero charge of oxides and hydroxides.//*J. Colloid Interface Sci.* 1979. V. 70. P. 483–493.
98. *Wesolowska D.J., Macheskyb M.L, Ridleyc M.K., Palmerd D.A., Zhange Z., Fentere P.A., Predotaf, M., Cummings P.T.* Ion Adsorption on Metal Oxide Surfaces to Hydrothermal Conditions.//*ECS Trans.* 2008. V. 11. P. 67-180.
99. *Wang F.L., Yu T.R., Huang P.M., Krishnamurti G.S.R., Li S.X., Fairhurst D.* Competitive adsorption of potassium and calcium on manganese oxide as studied with two ion-selective electrodes.// *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde.* 1996. V. 159. P. 93–99.
100. *Кокарев Г.А., Колесников В.А.* Адсорбция и т.н.з. оксидов и водных растворов электролитов //тр. Московского химико-технологического институту им. Д.И. Менделеева 1981. С. 18
101. Кокарев Г.А., Губин А.Ф., Колесников В.А., Фиошин М.Я. // *Изв. высших учебных заведений. сер. Химия и хим. технология.* 1982. Т. 25. С. 972.
102. *Diane K. Zhong, Shengliang Zhao, Dmitry E. Polyansky, Etsuko Fujita* Diminished photoisomerization of active ruthenium water oxidation catalyst by anchoring to metal oxide electrodes. // *Journal of Catalysis.* 2013. V. 307. P. 140-147.
103. Сафонова Т.Я., Петрий О.А., Гудкова Е.А. // *Электрохимия.* 1980. Т.16. С.1607.
104. Ф.Коттон, Дж. Уилкинсон *Основы неорганической химии.* М.: Мир. 1979. 677 с.
105. Жилова М.Г. Электрохимическое поведение металлоксидных электродов в растворах, содержащих редокс-систему: дис. ... канд. хим. наук. М., 1990. С. 24.

106. Кокарев Г.А., Колесников В.А., Горохова Л.Т., Фиошин М.Я., Казаринов В.Е. Исследование адсорбции анионов на двуокиси свинца.// Электрохимия 1984. Т. 20. № 9. С. 1155–1158.
107. Lv P., Feng Y. Y., Li Y., Feng W. Carbon fabric-aligned carbon nanotube/MnO₂/conducting polymers ternary composite electrodes with high utilization and mass loading of MnO₂ for super-capacitors.// Journal of Power Sources. 2012. V. 220. P. 160-168
108. Wang L., Zheng Y., Chen S., Ye Y., Xu F., Tan H., Li Z., Hou H., Song Y. Three-Dimensional Kenaf Stem-Derived Porous Carbon/MnO₂ for High-Performance Supercapacitors.// Electrochimica Acta. 2014. V.135. P. 380-387
109. Beer H.B. Пат. Бельгии N 710.551, 1968.
110. Евдокимов С.В. Система теоретических моделей взаимосвязанных процессов, протекающих на пористых оксидных рутениево-титановых анодах в условиях хлорного и хлоратного электролиза. Автореферат дисс. ... докт. хим. наук. Москва. 2005.
111. Li B., Lin A., Gan F. Preparation and electrocatalytic properties of Ti/IrO₂-Ta₂O₅ anodes for oxygen evolution.// Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2006. V. 16. P. 1193-1199.
112. De Pauli C.P., Trasatti S. Composite materials for electrocatalysis of O₂ evolution: IrO₂+SnO₂ in acid solution.// Journal of Electroanalytical Chemistry. 2002. V. 538–539. P. 145-151.
113. Pillai K.C., Kwon T.O., Park B.B., Moon S. Studies on process parameters for chlorine dioxide production using IrO₂ anode in an un-divided electrochemical cell. // Journal of Hazardous Materials. 2009. V. 164. P. 812-819.
114. Щитовская Е.В. Формирование и свойства высокоселективных электродных систем на основе диоксида марганца. Автореферат дисс. ... канд. хим. наук. Владивосток. 2000.
115. Кузнецов В.В., Чепелева С.А., Гольдин М.М., Кудрявцев В.Н., Фатеев В.Н., Волков А.Г. Особенности кинетики выделения кислорода на (Mn_{1-x}Mo_x)_{2+x}-анодах с подслоем оксидов иридия и платины.// Электрохимия. 2005. Т.41. №9. С.1050-1058.
116. Izumia K., Akiyama E., Habazaki H., Kumagai N., Kawashima A., Hashimoto K. Anodically deposited manganese oxide and manganese–tungsten oxide electrodes for oxygen

- evolution from seawater.// *Electrochimica Acta*, Volume 43, Issues 21–22, 1 July 1998, Pages 3303-3312
117. *Fujimuta K., Izumia K., Kawashima A., Akiyama E., Habazaki H., Kumagi N., Hashimoto K.* Anodically deposited manganese-molybdenum oxide anodes with high selectivity for evolving oxygen in electrolysis of seawater.// *Journal of applied electrochemistry* 1999. V. 29. P. 765-771.
118. *Fujimura K., Matsui T., Izumiya K., Kumagai N., Akiyama E., Habazaki H., Kawashima A., Asami K., Hashimoto K.* Oxygen evolution on manganese–molybdenum oxide anodes in seawater electrolysis.// *Materials Science and Engineering: A*, Volume 267, Issue 2, 31 July 1999, Pages 254-259
119. *Matsui T., Habazaki H., Kawashima A., Asami K., Kumagai N., Hashimoto K.* Anodically deposited manganese-molybdenum-tungsten oxide anodes for evolving oxygen in seawater electrolysis.// *Journal of Applied Electrochemistry* 2002. V. 32. P. 933-1000
120. *Abdel Ghany N.A., Kumagai N., Meguro S., Asami K., Hashimoto K.* Oxygen evolution anodes composed of anodically deposited Mn–Mo–Fe oxides for seawater electrolysis *Electrochimica Acta*, Volume 48, Issue 1, 4 November 2002, Pages 21-28
121. *Fujimura K., Matsui T., Habazaki H., Kawashima A., Kumagai N., Hashimoto K.* The durability of manganese-molybdenum oxides for oxygen evolution in seawater electrolysis.// *Electrochimica Acta*. 2000. V. 45. P. 2297-2303
122. *Kato Z., Bhattarai J., Kumagai N., Izumiya K., Hashimoto K.* Durability enhancement and degradation of oxygen evolution anodes in seawater electrolysis for hydrogen production.// *Applied Surface Science*. 2011. V. 257. P. 8230-8236.
123. *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.
124. *Bhattarai J.* Effects of tin, antimony and molybdenum in Mn–W–O / $\text{Ir}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{O}_{2+0.5y}$ /Ti anodes for oxygen evolution in seawater electrolysis.// *Scientific World*. 2010.V.8. P.39–43.
125. *Kato Z., Sato M., Sasaki Y., Izumiya K., Kumagai N., Hashimoto K.* Electrochemical characterization of degradation of oxygen evolution anode for seawater electrolysis.// *Electrochimica Acta*. 2014. V. 116. P. 152-157

126. Xuan W., Wei-min H., Hui-ting L., Xue-na Z., Hai-yan L., Hai-bo L. Comparison between performances of PbO_2 and F^- -doped PbO_2 anodes for electrochemical degradation of aniline.// CHEM. RES. CHINESE UNIVERSITIES. 2010. V. 26(6). P. 991–995.
127. Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена. М.: Издательство Академии наук СССР. 1962. 303 с.
128. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.: Издательство «Химия». 1969. 1206 с.
129. Каролев А.Н., Койчев М.К. Комплексонометрическое определение свинца с применением индикатора ксиленоранжа и метилтимолблау. Зав.лаб. 1959. 25. 546-547 с.
130. De Pauli C.P., Trasatti S. Electrochemical surface characterization of $\text{IrO}_2\text{-SnO}_2$ mixed oxide electrocatalysts.//Journal of Electroanalytical Chemistry. 1995. V. 396. P. 161–168.
131. Martelli G.N., Ornelas R., Faita G. Deactivation mechanisms of oxygen evolving anodes at high current densities.// Electrochimica Acta. 1994. V. 39. P.1551–1158.
132. Beck F. Wear mechanisms of anodes.// Electrochimica Acta. 1989. V.34. P. 811–822.
133. Vallet C.E. Computer simulations of the semiconductor-metal transition in Ru/Ti and Ir/Ti mixed oxides. // Journal of Electrochemical Society. 1991. V. 138. P. 1234–1237.
134. Alves V.A., Da Silva L.A., Boodts J.F.C., Trasatti S. Kinetics and mechanism of oxygen evolution on IrO_2 -based electrodes containing Ti and Ce acidic solution.// Electrochimica Acta. 1994. V.39. P. 1585–1589.
135. Т. Р. Hoar, in Modern Aspects of Electrochemistry, Edited by J.O'M. Bockris (Butterworths Scientific Publications, London, 1959), Chap. 4: The anodic Behaviour of Metals, p. 262-342.
136. De Mussy J.P.G. Production and Study of a Ti/TiO₂/Noble Metal Anode.// Université Libre de Bruxelles Faculty of Applied Sciences Department of Materials Science and Electrochemistry Supervisor: Jean-Luc Delplancke Academic year: 2002-2003
137. Кельнер Р., Мерме Ж. и др. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. М.: Мир. 2004. Т2. 768 с.
138. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer Corporation. 1992. Eden Prairie, MN, USA.
139. Егер Э., Залкинд А. Методы измерения в электрохимии. М.: Мир 1977. Т1. С. 174-176, 204.

140. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.:Химия 1967. С. 439-442
141. /Под ред. Симановой С.А. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. – С.–Пб.: АНО НПО «Профессионал». 2004. 998с.
142. *Kosmulski M., Saneluta C.* Point of zero charge/isoelectric point of exotic oxides: Tl_2O_3 // *J. Colloid and Interface Science.* 2004. V.280. P.544–545.
143. *Mond Y., Pletcher D.* The Influence of Deposition Conditions and Dopant Ions on the Structure, Activity, and Stability of Lead Dioxide Anode Coatings.// *Journal of Electrochemical Society.* 2005. V. 152. P. D97–D102.
144. *Cruywagen J.J., Heyns J.B.B.* Molybdenum (VI) equilibria at high perchloric acid concentration// *Polyhedron.* 2000. V.19. P.907 – 911.
145. *Scardi P., Leoni M., Delhez R.* Line broadening analysis using integral breadth methods: a critical review// *Journal of Applied Crystallography.* 2004. V. 37. P. 381–390.
146. *Silva L.M.Da, Faria L.A. De, Boodts J.F.C.* Green processes for environmental application. Electrochemical ozone production.// *Pure Appl. Chem.* 2001. V.73. P.1871 – 1884.
147. *El-Moneim A.A.* Mn–Mo–W-oxide anodes for oxygen evolution during seawaterelectrolysis for hydrogen production: Effect of repeated anodic deposition// *International Journal of Hydrogen Energy* 2011. V. 36. P. 13398-13406
148. *Appleby A.J.* Electrocatalysis and fuel cells.// *CATALYSIS REVIEWS* 1971. V. 4(2). P. 221-244
149. *Petrij O.A.* Surface electrochemistry of oxides: thermodynamic and approaches.// *Electrochimica Acta.* 1996. V. 41. P.2307–2312
150. *Y.-F. Gao, L.-L. Yu, Q.-Q. Lu, C.-A. Ma* Electrochemical Oxidation Behavior of Iodide on Platinum electrode in Acid Solution// *Acta Phys. Chim. Sin.* 2009. V. 25. P. 1421–1426.
151. *Mustafa S., Zaman M.I., Khan S.* pH effect on phosphate sorption by crystalline MnO_2 // *Journal of Collodial and Interface Science.* 2006. V. 301. P. 370–375.
152. *Lopez de Mishima B.A., Ohtsuka T., Konno H., Sato N.* XPS study of the MnO_2 electrode in borate solution during the discharge process.// *Electrochimica Acta.* 1991. V. 36. P. 1485–1489.
153. *Lopez De Mishima B.A., Ohtsuka T., Sato N.* A study of the discharge process of manganese oxide in borate solution using in situ techniques.// *Electrochimica Acta.* 1993. V. 38. P. 341–347.

154. *Gassa L.M., Mishima H.T., López de Mishima B.A., Vilche J.R.* An electrochemical impedance spectroscopy study of electrodeposited manganese oxide films in borate buffers.// *Electrochimica Acta*. 1997. V. 42. P. 1717–1723.
155. Зарецкий С. А., Сучков В. Н., Животинский П. Б. Электрохимическая технология неорганических веществ, и химические источники тока: Учебник для учащихся техникумов. М: Высшая школа, 1980. 423с.
156. *Mohan Rao M., Raghavendran N.S., Narasimham K.C.* Preparation of Sodium Perborate by Electrochemical Method.// *Trans SAEST*. 2000. V. 35. P. 97-100.
157. Способ получения пербората натрия: пат. 2061103 Рос. Федерация. №5066830/26; заявл. 02.09.92; опубл. 27.05.96