

УДК 541.138

*О.Б. Шмычкова, Т.В. Лукьяненко, А.Б. Величенко*

## **ВЛИЯНИЕ ИОНОВ ЦЕРИЯ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ДИОКСИДА СВИНЦА**

**ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск**

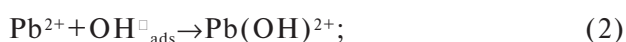
В работе исследована кинетика электроосаждения  $PbO_2$  из метансульфонатных электролитов, дополнительно содержащих ионы церия. Показано, что введение ионов  $Ce^{3+}$  в электролит осаждения приводит к ингибированию реакции электроокисления  $Pb^{2+}$  ионов и увеличению коэффициента переноса заряда. При этом механизм процесса в целом остается неизменным.

### ***Введение***

Использование оксидных систем в качестве электродных материалов в большинстве случаев является преимущественным по сравнению с металлическими электродами, что позволяет снизить стоимость электрода и обеспечить возможность управления протекающими электрохимическими процессами за счет изменения состава оксида в процессе приготовления электрода. При этом перспективным и широко используемым электродным материалом является диоксид свинца.  $PbO_2$  обладает высокой электропроводностью, химической

устойчивостью и высокой электрокаталитической активностью по отношению к процессам, протекающим при высоких анодных потенциалах с участием кислородсодержащих радикалов. Аноды на его основе широко применяются в гальванотехнике, гидрометаллургии, процессах электросинтеза сильных окислителей, органических и неорганических соединений, в реagentных методах деструкции токсикантов различного типа [1–4]. Как известно [5–8], введение в электролит осаждения  $PbO_2$  небольших количеств ионных добавок или поверхностно-активных веществ приводит к из-

менению закономерностей электроосаждения. При этом следует отметить, что механизм электроосаждения во всех случаях остается неизменным и удовлетворительно описывается следующей кинетической схемой [9–15]:



Лимитирующая стадия процесса электроосаждения  $\text{PbO}_2$  определяется потенциалом и состоянием поверхности электрода, концентрацией ионов  $\text{Pb}^{2+}$  в растворе, гидродинамическими условиями проведения процесса. При низких анодных поляризациях ( $E < 1,6$  В) обычно реализуется кинетический контроль процесса. При переходе в область высоких анодных поляризаций ( $E > 1,6$  В) процесс электроосаждения лимитируется стадией доставки  $\text{Pb}^{2+}$  к поверхности электрода. Потенциалы приведены относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения (н.х.э.).

Добавки могут включаться в растущий осадок, образуя модифицированные электроды на основе диоксида свинца [9–11, 16–18]. При этом физико-химические свойства получаемых оксидов существенно отличаются от  $\text{PbO}_2$ . В связи с этим электрохимическое модифицирование  $\text{PbO}_2$  является одним из наиболее перспективных путей создания анодов с заданными физико-химическими свойствами и электрокаталитической активностью.

В данной работе исследовали влияние ионов  $\text{Ce}^{3+}$  на закономерности электроосаждения  $\text{PbO}_2$  из метансульфонатных электролитов.

#### Методика эксперимента

Электроосаждение диоксида свинца изучали в электролитах следующего состава, моль/дм<sup>3</sup>:  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ –0,1;  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ –0,11, дополнительно содержащих добавку  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , моль/дм<sup>3</sup>: 0,0005–0,003. Для приготовления растворов использовали реактивы марок «х.ч.» и бидистиллированную воду.

Кинетику электроосаждения диоксида свинца исследовали на платиновом дисковом электроде (ДЭ) методами циклической и стационарной вольтамперометрии. Подготовку поверхности платинового ДЭ перед началом эксперимента проводили по методике, описанной в [15]. Вольтамперометрические измерения проводили в стандартной термостатированной трехэлектродной ячейке. Все потенциалы были измерены относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения (н.х.э.). Для проведения экспериментов на вращающемся ДЭ применяли вольтамперометри-

ческую систему СВА-1БМ. В зависимости от целей эксперимента скорость развертки потенциала варьировали в пределах 1–100 мВ/с.

В качестве подложки при получении анодов на основе  $\text{PbO}_2$  использовали платинированный титан. Перед нанесением платинового покрытия титановую подложку готовили по методике, описанной в [13]. Диоксид свинца осаждали при анодной плотности тока 10 мА/см<sup>2</sup> и температуре  $(298 \pm 2)$  К. Выход по току  $\text{PbO}_2$  при данных условиях составлял около 100%. Содержание модифицирующей добавки в анодном материале определяли после растворения покрытия в смеси  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  по методике, описанной в [19]. Установлено, что в присутствии ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в электролите осаждения образуется микромодифицированный церием диоксид свинца. При этом содержание церия в оксиде возрастает с 0,017 до 0,023 мас.% при увеличении содержания добавки ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в растворе с 0,5 до 3,0 мМ.

#### Результаты и их обсуждение

Так как процесс электроосаждения диоксида свинца протекает параллельно с выделением кислорода, для определения парциального тока процесса окисления  $\text{Pb}^{2+}$  измеряли количество электричества, пошедшее на восстановление образующегося диоксида свинца [15]:

$$I_{\text{PbO}_2} = Q_{\text{red}} / \tau, \quad (5)$$

где  $Q_{\text{red}}$  – количество электричества, пошедшее на восстановление диоксида свинца;  $\tau$  – время электролиза при фиксированном потенциале.

На циклических вольтамперограммах (ЦВА, область сканирования потенциала 0–1,8 В) можно выделить несколько характерных участков (рис. 1). На анодном участке ЦВА при потенциалах выше 1,4 В наблюдается экспоненциальный рост анодного тока за счет совместного протекания реакций окисления  $\text{Pb}^{2+}$  и выделения кислорода. На катодной ветви ЦВА наблюдается максимум тока при потенциалах 1,0–1,2 В, который соответствует реакции восстановления диоксида свинца:



В присутствии в электролите осаждения ионов церия наблюдается снижение пика катодного восстановления диоксида свинца (рис. 1). Поскольку, как было установлено в работе [13], площадь катодного пика пропорциональна количеству диоксида свинца, образовавшегося на поверхности электрода, такое поведение указывает на торможение процесса электроосаждения диоксида свинца, возможно, в результате изменения фазового состава осаждающегося оксида.

Торможение процесса образования  $\text{PbO}_2$  также можно наблюдать на стационарных поляриза-

ционных кривых, приведенных на рис. 2. Эти кривые учитывают общий (выделение кислорода и окисление ионов свинца) и парциальный процессы электроокисления Pb(II).

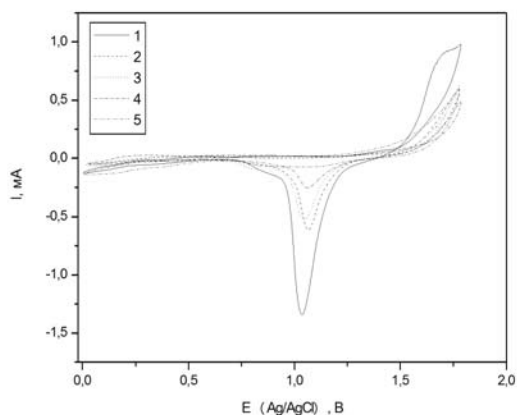


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы на Pt-ВДЭ в растворах, содержащих 0,01 М Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+0,11 М CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H+X М Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, где X=0 (1), 0,0005 (2), 0,001 (3), 0,002 (4), 0,003 (5); v=100мВ/с; при потенциалах циклирования от 0 до 1,8 В

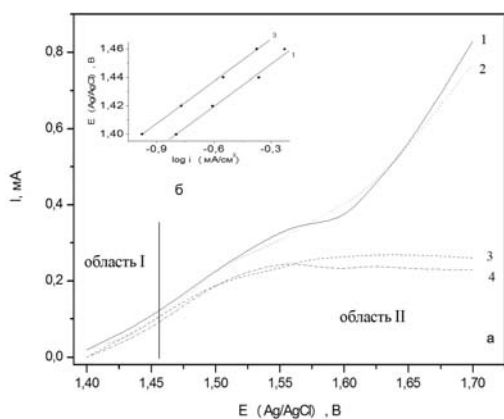


Рис. 2. Зависимость суммарных и парциальных стационарных токов осаждения диоксида свинца на Pt-ДЭ электроде в растворах 0,01 М Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+0,11 М CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H (1,3) и 0,01 М Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+0,11 М CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H+0,0005 М Ce<sup>3+</sup> (2,4)

Стационарные поляризационные кривые в области низких поляризаций (рис. 2, область I), построенные в полулогарифмических координатах (E–log(i)), имеют линейный вид (r=0,99), что также указывает на кинетический контроль про-

цесса электроосаждения диоксида свинца. Величина тафелевского наклона составляет 91–93 мВ и практически не изменяется при введении в раствор ионов Ce<sup>3+</sup>. При этом необходимо отметить, что в области высоких поляризаций с ростом скорости вращения электрода наблюдается падение анодного тока за счет уноса из зоны реакции растворимого промежуточного продукта Pb(III). Наблюдаемый эффект указывает на то, что в данном случае скоростьюопределяющей является стадия переноса второго электрона [14].

Для определения числа электронов, принимающих участие в кинетической стадии и коэффициента переноса заряда реакции электроокисления Pb<sup>2+</sup> использовали метод вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала.

Коэффициенты переноса заряда были определены из следующего уравнения [20]:

$$E_p = E^0 - RT/\alpha_n F \cdot [0,78 - \ln k_s + \ln(D\alpha_n FV/RT)^{1/2}]. \quad (7)$$

Коэффициент переноса заряда (α<sub>n</sub>) определенный из экспериментальной зависимости E<sub>p</sub>–lnv составляет 0,2–0,3 (таблица). При введении в электролит осаждения ионов церия коэффициент переноса несколько увеличивается.

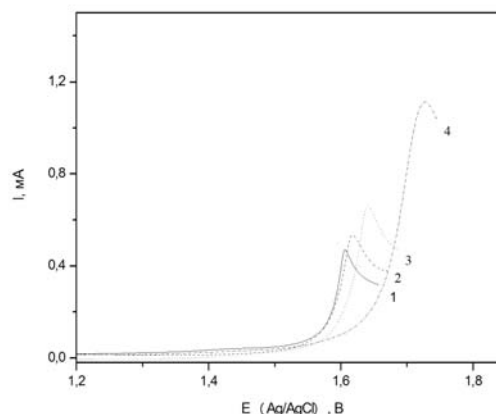


Рис. 3. Анодные вольтамперограммы Pt-ДЭ электрода в 0,01 М Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+0,11 М CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H+0,005 М Ce<sup>3+</sup> при различных скоростях развертки потенциала, мВ/с: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 100

С увеличением скорости развертки потенциала анодный пик смещается в направлении увеличения E (рис. 3), что указывает на необратимый перенос электрона, полученная зависимость может быть описана уравнением Делакэ [20]:

Влияние Ce(III) на электроосаждение PbO<sub>2</sub> на Pt-ВДЭ (E=1,55 В)

Электролит осаждения	Коэффициент переноса заряда, α <sub>n</sub>	Константа скорости реакции, 10 <sup>4</sup> ·k, мс <sup>-1</sup>
0,01 М Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +0,11 М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	0,23	44,8
0,01 М Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +0,11 М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H+0,001 М Ce <sup>3+</sup>	0,25	29,8
0,01 М Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +0,11 М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H+0,002 М Ce <sup>3+</sup>	0,26	20,7
0,01 М Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +0,11 М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H+0,003 М Ce <sup>3+</sup>	0,35	17,3

$$i = 3,00 \cdot 10^5 \cdot n \cdot (\alpha n_a)^{1/2} \cdot D^{1/2} \cdot c \cdot S \cdot v^{1/2} \quad (8)$$

где  $n$  – число электронов, принимающих участие в элементарной стадии,  $S$  – площадь электрода. Остальные величины имеют известные электрохимические обозначения.

Во всех случаях рассчитанное число электронов в элементарной стадии равно единице. Это указывает на стадийность переноса заряда, то есть на существование двух одноэлектронных стадий реакции образования  $PbO_2$ , подтверждая адекватность использования механизма (1)–(4) для описания закономерностей электроосаждения диоксида свинца в присутствии ионов  $Ce^{3+}$  в электролите осаждения.

Для количественной оценки влияния содержания ионов  $Ce^{3+}$  в растворе на кинетику электроосаждения  $PbO_2$  были рассчитаны гетерогенные константы скоростей процесса по уравнению Каутеску-Левича [20]. Как следует из полученных данных (таблица), введение в электролит модифицирующей добавки приводит к снижению константы скорости. Снижение скорости реакции образования диоксида свинца в присутствии ионов  $Ce^{3+}$  наблюдалось ранее в нитратных растворах, хотя это явление и не получило объяснения [21]. Скорее всего, как и в случае ионов металлов группы железа [22,23], торможение процесса обусловлено адсорбцией  $Ce^{3+}$  на поверхности электрода, которая в дальнейшем может сопровождаться протеканием реакции образованием оксида церия:



Поскольку реакция (9) также может протекать с участием кислородсодержащих радикалов, образующихся в стадии (1), ее протекание неизбежно приведет к уменьшению числа активных центров на поверхности электрода. Адсорбция ионов  $Ce^{3+}$  на поверхности образующегося  $PbO_2$  будет также сопровождаться эффектом блокировки, как это наблюдалось в случае ионов металлов группы железа, оксидов вентильных металлов, ПАВов и полиэлектролитов [6,7,11,13,15,17,22,23].

При увеличении анодной поляризации (рис. 2, область II, кривые 3 и 4) на стационарной поляризационной кривой наблюдается предельный ток осаждения диоксида свинца. В исследуемом диапазоне потенциалов значения измеряемых парциальных токов электроосаждения диоксида свинца зависят от скорости вращения электрода, подчиняясь уравнению Левича [20]. Полученные данные указывают на диффузионный контроль процесса при высоких анодных поляризациях.

#### Выводы

Таким образом, процесс электроосаждения диоксида свинца из метансульфонатных электролитов, дополнительно содержащих ионы церия,

протекает в четыре стадии, две из которых являются электрохимическими стадиями одноэлектронного переноса, а две другие – химическими стадиями образования и распада растворимых промежуточных продуктов трех- и четырехвалентного свинца. В области низких поляризаций скоростью определяющей является кинетическая стадия переноса второго электрона, константа скорости которой уменьшается с увеличением концентрации ионов  $Ce^{3+}$  в электролите осаждения, что указывает на уменьшение числа активных центров, на которых происходит электроосаждение диоксида свинца. Наблюдаемый эффект связан как с блокировкой активных центров на поверхности за счет адсорбции ионов  $Ce^{3+}$ , так и с взаимодействием последних с кислородсодержащими частицами. При переходе в область высоких анодных поляризаций лимитирующей стадией процесса становится стадия доставки ионов  $Pb^{2+}$  к поверхности электрода. При добавлении ионов  $Ce^{3+}$  в раствор величина парциального тока уменьшается с ростом концентрации модифицирующего вещества. Следовательно, введение ионов  $Ce^{3+}$  в электролит осаждения приводит к изменению кинетики электроокисления  $Pb^{2+}$  (ингибирование реакции, увеличение коэффициента переноса) при неизменном механизме процесса в целом.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li X., Pletcher D., Walsh F.C. Electrodeposited lead dioxide coatings // *Chem. Soc. Rev.* – 2001. – Vol.40. – P.3879-3894.
2. Oury A., Kirchev A., Bultel Y. Potential response of lead dioxide/lead(II) galvanostatic cycling in methanesulfonic acid: a morphologico-kinetics interpretation // *J. Electrochem. Soc.* – 2013. – Vol.160. – P.A148-A154.
3. Achieving high efficiency and cyclability in inexpensive soluble lead flow batteries / Verde M.G., Carroll K.J., Wang Z. et al. // *Energy Environ. Sci.* – 2013. – Vol.6. – P.1573-1581.
4. Hazza A., Pletcher D., Wills R. A novel flow battery: A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II). Part I. Preliminary studies // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2004. – Vol.6. – P.1773-1778.
5. Electrodeposition of lead dioxide from methansulfonate solutions / Velichenko A.B., Amadelli R., Gruzdeva E.V. et al. // *J. Power Sources.* – 2009. – Vol.191. – P.103-110.
6.  $PbO_2$  based composite materials deposited from suspension electrolytes: electrosynthesis, physico-chemical and electrochemical properties / Velichenko A., Knysh V., Luk'yanenko T. et al. // *Chem. and Chem. Technology.* – 2012. – Vol.6. – P.123-133.
7. Velichenko A.B., Devilliers D. Electrodeposition of fluorine-doped  $PbO_2$  // *J. Fluorine Chem.* – 2007. – Vol.128. – P.269-276.
8. Electro-oxidation of some phenolic compounds by electrogenerated  $O_3$  and by direct electrolysis at  $PbO_2$  anodes / Amadelli R., Samiolo L., De Battisti A. et al. // *J. Electrochem.*

Soc. – 2011. – Vol.158. – P.P87-P92.

9. *Treimer S.E., Feng J., Johnson D.C.* Photoassisted electrochemical incineration of selected organic compounds // *J. Electrochem. Soc.* – 2001. – Vol.148. – P.E321-E325.

10. *Brillas E., Bastida, R. Llosa E.* Electrochemical destruction of aniline and 4-chloroaniline for wastewater treatment using a carbon-PTFE O<sub>2</sub>-fed cathode // *J. Electrochem. Soc.* – 1995. – Vol.142. – P.1733-1741.

11. *Liu Y., Liu H., Ma J.* Comparison of degradation mechanism of electrochemical oxidation of di- and tri-nitrophenols on Bi-doped lead dioxide electrode: Effect of the molecular structure // *Appl. Catalysis B: Environmental.* – 2009. – Vol.91. – P.284-299.

12. *Electrodeposition PbO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> and PbO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> and its physicochemical properties / Velichenko A.B., Knysh V.A., Luk'yanenko T.V. et al. // Materials Chem. and Physics.* – 2012. – Vol.131. – P.686-693.

13. *Composite PbO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> materials deposited from colloidal electrolyte: electrosynthesis and physicochemical properties / Amadelli R., Samiolo L., Velichenko A.B. et al. // Electrochim. Acta.* – 2009. – Vol.54. – P.5239-5245.

14. *Yeo I.H., Lee Y.S., Johnson D.C.* Growth of lead dioxide on a gold electrode in the presence of foreign ions // *Electrochim. Acta.* – 1992. – Vol.37. – P.1811-1815.

15. *Kinetics of lead dioxide electrodeposition from nitrate solutions containing colloidal TiO<sub>2</sub> / Velichenko A.B., Amadelli R., Knysh V.A. et al. // J. Electroanal. Chem.* – 2009. – Vol.632.

– P.192-196.

16. *Mechanism of electrodeposition of lead dioxide from nitrate solutions / Velichenko A.B., Baranova E.A., Girenko D.V. et al. // Russ. J. Electrochem.* – 2003. – Vol.39. – P.615-621.

17. *Nafion effect on the lead dioxide electrodeposition kinetics / Velichenko A.B., Luk'yanenko T.V., Nikolenko N.V. et al. // Russ. J. Electrochem.* – 2007. – Vol.43. – P.118-120.

18. *Lead dioxide electrodeposition and its application: influence of fluoride and iron ions / Velichenko A.B., Girenko D.V., Kovalyov S.V. et al. // J. Electroanal. Chem.* – 1998. – Vol.454. – P.203-208.

19. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Ч. 2. – М.: Химия, 1969. – 1206 с.

20. *Галюс З.* Теоретические основы электрохимического анализа. – М.: Мир, 1974. – 210 с.

21. *Preparation of Ce-PbO<sub>2</sub> modified electrode and its application in detection of anilines / Ai S., Gao M., Zhang W. et al. // Talanta.* – 2004. – Vol.62. – P.445-450.

22. *Electrosynthesis and physicochemical properties of Fe-doped lead dioxide electrocatalysts / Velichenko A.B., Amadelli R., Zucchini G.L. et al. // Electrochim. Acta.* – 2000. – Vol.45. – P.4341-4350.

23. *Electrodeposition of Co-doped lead dioxide and its physicochemical properties / Velichenko A.B., Amadelli R., Baranova E.A. et al. // J. Electroanal. Chem.* – 2002. – Vol.527. – P.56-64.

Поступила в редакцию 11.07.2013