

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ Ni^{2+} НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ PbO_2

ДВНЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепро

В работе было установлено, что ионы Ni^{2+} адсорбируются на диоксиде свинца. Их адсорбция описывается изотермой Ленгмюра и согласно величине энергии адсорбционного взаимодействия имеет слабый специфический характер. Показано, что добавление ионов Ni^{2+} в электролит осаждения приводит к незначительному торможению образования PbO_2 за счет блокировки активных центров ионной добавкой. Это приводит к уменьшению тока на циклической вольтамперограмме и на парциальной поляризационной кривой процесса образования диоксида свинца. При этом механизм процесса не изменяется и описывается традиционной четырехстадийной схемой, согласно которой процесс образования PbO_2 протекает в четыре стадии, 2 из которых являются электрохимическими стадиями одноэлектронного переноса, а две другие – химическими стадиями образования и распада растворимых промежуточных продуктов 3-х и 4-х валентного свинца. Первой стадией является перенос первого электрона с формированием на поверхности электрода кислородсодержащих частиц типа $OH_{алс}^*$, которые образуются путем анодной ионизации воды. Затем в последующей химической стадии эти частицы реагируют с ионами свинца, образуя незакрепленный на поверхности электрода кислородсодержащий промежуточный продукт $Pb(III)$, который в дальнейшем окисляется с переносом второго электрона. В результате этой реакции образуются растворимые промежуточные соединения четырехвалентного свинца, распадающиеся в последней стадии с образованием диоксида свинца.

Ключевые слова: диоксид свинца, нитратный электролит, механизм осаждения, кинетические закономерности.

Введение

Разработка методов направленного синтеза новых материалов с предусмотренными свойствами является одним из приоритетных направлений современной науки. Несмотря на достаточно большое количество методов синтеза оксидных материалов, электрохимические считаются наиболее перспективными благодаря простоте их реализации и относительно небольшим энергетическим потерям по сравнению с зольгель, CVD и PVD технологиями. При этом наиболее важным является то, что такой метод открывает широкие возможности по воздействию на толщину осадков, их адгезию к коллектору тока, управлению химическим и фазовым составом, морфологией, текстурой, а также механическими и физико-химическими свойствами материалов за счет изменения режимов электролиза, состава электролита, температуры и последующей электрохимической или термической обработки по специальной методике [1–2].

Типичным представителем материалов данного типа является свинец (IV) оксид, который

находит широкое применение в электрохимической энергетике (свинцовые-кислотные аккумуляторы, проточные Red-Ox накопители энергии, асимметричные суперконденсаторы), а также в качестве анодов в различных электрохимических технологиях, в частности, в гальванотехнике, в процессах получения озона, синтеза неорганических и органических соединений, электрохимическом разрушении токсических органических веществ в сточных водах, электролизе морской воды и др. [3–6].

Известно [7–9], что введение в электролит осаждения небольших количеств ионных добавок или поверхностно-активных веществ приводит к изменению закономерностей электроосаждения. В некоторых случаях ионные добавки в небольших количествах включаются в растущий оксид, образуя микромодифицированные материалы на основе плюмбум(IV) оксида, при этом изменяя физико-химические свойства получаемых оксидов. В частности, такие эффекты наблюдались в присутствии в растворе небольших количеств сульфат-, фосфат-, фторид- и

хлорид-ионов, а также ионов железа, кобальта, мышьяка и индия [7–10]. Поэтому модифицирование PbO_2 является одним из наиболее перспективных путей изменения свойств диоксидно-свинцовых электродов.

В данной работе исследовали влияние ионов Ni^{2+} на электроосаждение PbO_2 из нитратных электролитов.

Методика эксперимента

Для проведения работы были использованы реактивы марок «х.ч.», «ч.д.а.» (производства Sigma-Aldrich и Fluka) и бидистиллированная вода, полученная путем двойной перегонки водопроводной воды с помощью стеклянного бидистиллятора типа БС.

Электролиты готовили из растворов известных концентраций путем отбора аликвоты с последующим разбавлением водой до требуемого объема. Для получения анодов с активным покрытием на основе диоксида свинца в качестве базового электролита осаждения использовали раствор следующего состава, моль/дм³: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ – 0,1; HNO_3 – 0,1, в качестве добавки в нитратный электролит вводили $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

Кинетику электроосаждения модифицированного диоксида свинца изучали на платиновом дисковом электроде методами циклической и стационарной вольтамперометрии, хроноамперометрии. Измерения проводили в стандартной трехэлектродной ячейке с использованием импульсного потенциостата ПИ-50-1.1, программатора ПР-8 и двухкоординатного потенциометра Н-307/1.

Константы скорости гетерогенной реакции окисления Pb^{2+} были рассчитаны на основании результатов исследований кинетических закономерностей электроосаждения диоксида свинца с использованием вращающегося дискового электрода, для проведения которых применяли вольтамперометрическую систему СВА-1БМ, представляющую собой бипотенциостат с системой управления приводом вращающегося электрода. Количество электричества фиксировали кулонометрическим интегратором ИПТ-1. Скорость развертки потенциалов варьировали в пределах 1–100 мВ/с в зависимости от целей эксперимента.

Перед каждым экспериментом поверхность электрода обрабатывали в свежеприготовленной смеси (1:1) концентрированных H_2SO_4 и H_2O_2 [10]. Электроосаждение диоксида свинца изучали в нитратных электролитах, содержащих 0,1 М HNO_3 ; 0,01 М $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и 0,01 М добавку в зависимости от целей эксперимента.

Покрываются осаждали при анодной плотности тока 4 мА/см² и температуре или 298 К. Как подложку при получении анодов на основе PbO_2 использовали платинированный титан. Перед

нанесением платинового покрытия титановую подложку готовили по методике, описанной в [11].

Реакция выделения кислорода была исследована методами квазистационарной поляризации и импедансной спектроскопии при помощи потенциостата EG&G Princeton Applied Research, модель 273A и синхронизирующего усилителя Amplifier, модель 5210. PbO_2 был осажден на Pt-электрод площадью 0,13 см² при 10 мА/см². Обработку полученных экспериментальных данных осуществляли с помощью компьютерной программы Boucamp's equivalent circuit simulation и ZsimpWin 3.21 программного обеспечения.

Все потенциалы приведены относительно $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{нас.})}$.

Результаты и их обсуждение

Циклические вольтамперограммы (ЦВА), полученные при наличии в растворе иона Ni^{2+} незначительно отличаются от кривых для платинового электрода в растворе, не содержащем добавок посторонних ионов. Основными отличиями ЦВА, полученных при наличии добавки, являются уменьшение тока пика катодного восстановления диоксида свинца и увеличение анодного тока на экспоненциальном участке кривых. Наблюдаемые эффекты указывают на увеличение скорости процесса выделения кислорода и торможение реакции электроокисления Pb^{2+} .

Рост скорости вращения Pt дискового электрода приводит к падению пика катодного восстановления диоксида свинца на ЦВА независимо от диапазона сканирования потенциалов, что также указывает на уменьшение скорости реакции окисления Pb^{2+} (рис. 1). В отсутствие ионных добавок в электролите характер зависимости анодного тока на экспоненциальном участке ЦВА определяется диапазоном сканирования потенциала. На так называемых “коротких” циклах, когда электрод покрыт ультратонкой пленкой PbO (диапазон сканирования потенциала 1,0–1,6 В), анодный ток на экспоненциальном участке кривой снижается с увеличением скорости вращения электрода независимо от природы ионной добавки.

Если сделанное предположение соответствует действительности, то в этом случае должен наблюдаться рост индукционного периода процесса зародышеобразования кристаллической фазы PbO_2 с увеличением скорости вращения электрода. Для экспериментального подтверждения были выполнены хроноамперометрические измерения, результаты которых приведены на рис. 2.

Как и предполагалось, увеличение скорости вращения электрода приводит к росту ин-

дукционного периода за счет снижения количества незакрепленного на поверхности электрода промежуточного продукта. То есть, электроосаждение диоксида свинца при наличии в электролите ионов никеля лимитируется, вероятно, стадией переноса второго электрона и протекает с участием растворимых промежуточных продуктов свинца.

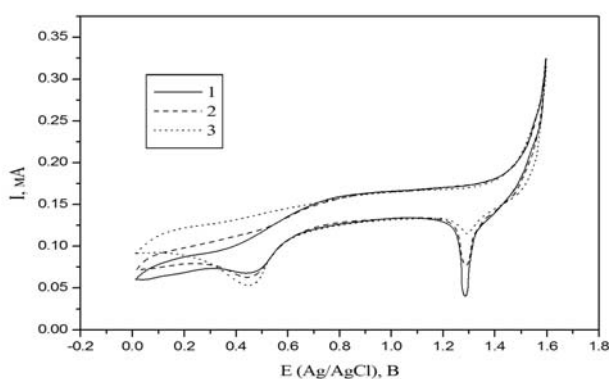


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы Pt-ВДЭ в 1 М $\text{HNO}_3 + 0,02 \text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2$, дополнительно содержащем 0,01М ионов Ni^{2+} , полученные при различных скоростях вращения электрода (об./мин): 1 – 0; 2 – 350; 3 – 960. $V = 100 \text{ мВ/с}$

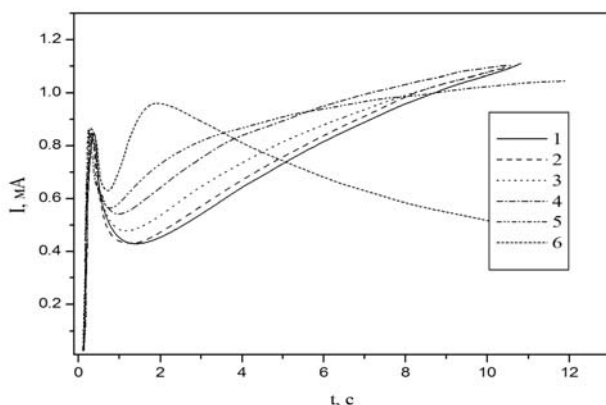


Рис. 2. Хроноамперограммы Pt-ВДЭ, полученные в 1 М $\text{HNO}_3 + 0,02 \text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2$, дополнительно содержащем 0,01 М $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, при $E = 1,6 \text{ В}$ и различных скоростях вращения электрода (об./мин): 1 – 3900; 2 – 3100; 3 – 1900; 4 – 960; 5 – 350; 6 – 0

Поскольку процесс электроосаждения PbO_2 при высоких перенапряжениях ($E > 1,7 \text{ В}$) контролируется диффузией ионов Pb^{2+} к поверхности электрода, для характеристики процессов, протекающих в данной области потенциалов, были измерены стационарные поляризационные I-E-кривые для суммарного и парциального токов. При потенциалах превышающих 1,75 В парциальный ток электроокисления Pb^{2+} достигает

предельного значения, возрастающего с ростом скорости вращения электрода (рис. 3). Полученные данные подтверждают предположение о диффузионном контроле процесса электроосаждения PbO_2 при высоких поляризациях.

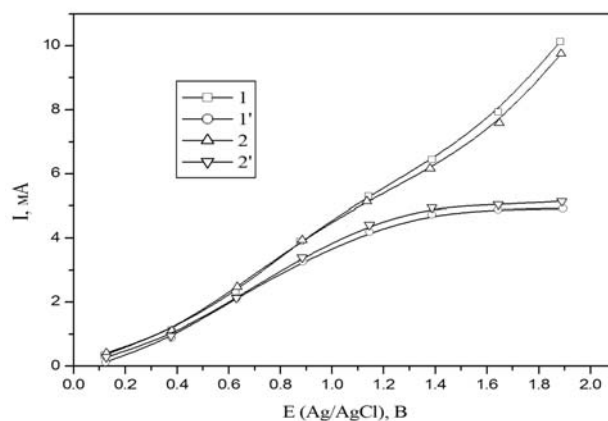


Рис. 3. Стационарные поляризационные кривые (1,2) и зависимости парциальных токов электроосаждения PbO_2 от потенциала (1',2') на Pt электроде, полученные в 1 М $\text{HNO}_3 + 0,02 \text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2$, дополнительно содержащем $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (М): 1, 1' – 0; 2, 2' – 0,01

Для количественного описания величины наблюдаемых эффектов по уравнению Коутецки-Левича из зависимости $1/I$ от $1/\omega^{1/2}$ были рассчитаны гетерогенные константы скорости реакции образования PbO_2 :

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{nkFSc_0} + \frac{1}{0.62nFD^{2/3}v^{-1/6}c_0} \cdot \frac{1}{\omega^{1/2}},$$

где n – число электронов, принимающих участие в лимитирующей стадии; S – площадь поверхности электрода, см^2 ; ω – угловая скорость вращения электрода, рад/с ; c_0 – концентрация ионов свинца в электролите, моль/дм^3 ; D – коэффициент диффузии ионов $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{м}^2/\text{с}$; v – кинематическая вязкость раствора, $\text{Па}\cdot\text{с}$.

Гетерогенные константы скорости реакции образования PbO_2 из нитратных электролитов, дополнительно содержащих ионы никеля приведены в табл. 1.

Таблица 1

Гетерогенные константы скорости процесса образования диоксида свинца ($E = 1,8 \text{ В}$)

Электролит осаждения	$k \cdot 10^4, \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$
1М $\text{HNO}_3 + 0,02 \text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2$	6,0
1М $\text{HNO}_3 + 0,02 \text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0,01 \text{ Ni}^{2+}$	5,5
1М $\text{HNO}_3 + 0,02 \text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0,02 \text{ Ni}^{2+}$	5,5

Необходимо отметить, что введение ион-

ной добавки не оказывает существенного влияния на скорость процесса, и дальнейшее увеличение ее концентрации в электролите не приводит к снижению скорости реакции образования PbO_2 , что находится в согласии с данными ЦВА и стационарных поляризационных измерений.

Наблюдаемые эффекты торможения реакции окисления ионов Pb^{2+} при наличии катионов никеля, по всей видимости, связаны с частичной блокировкой активных центров на поверхности растущего диоксида свинца за счет адсорбции катионов на электроде. В то же время, заблокированные для посадки диоксида свинца активные центры, вероятно, проявляют высокую активность в процессе выделения кислорода.

Для оценки влияния ионной добавки на параллельно протекающий процесс выделения кислорода были проанализированы суммарные поляризационные кривые (рис. 3). При наличии добавки в растворе суммарный ток (сумма процессов окисления ионов двухвалентного свинца и выделения кислорода) увеличивается, в то время как парциальный ток образования диоксида свинца снижается. Это однозначно указывает на возрастание скорости реакции выделения кислорода.

Как следует из рис. 4, выход по току PbO_2 снижается с ростом потенциала осаждения, что обусловлено увеличением скорости реакции выделения кислорода при достижении предельного тока осаждения диоксида свинца. При этом рост концентрации ионов никеля не оказывает заметного влияния на процесс электроокисления Pb(II) .

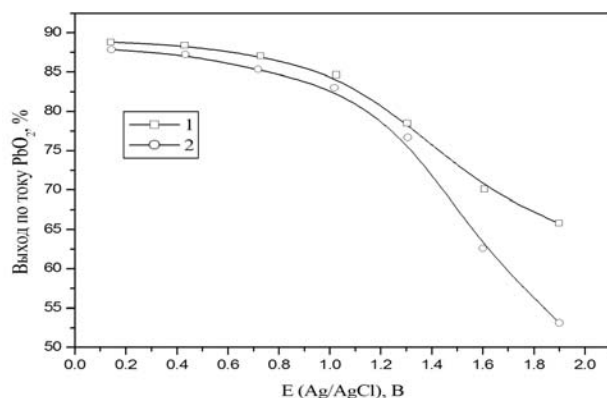


Рис. 4. Зависимость выхода по току PbO_2 на Pt дисковом электроде от потенциала осаждения в 1 М HNO_3 , содержащем: 1 – 0,02 М $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; 2 – 0,02 М $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0,01$ М $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

Как предполагалось в [12-14], адсорбция ионов никеля на поверхности электрода приво-

дит к увеличению количества лабильных и снижению инертных кислородсодержащих частиц. Поскольку, согласно литературным данным [15], в большинстве случаев процесс выделения кислорода на диоксиде свинца контролируется стадией переноса второго электрона (электрохимической десорбцией), увеличение количества лабильных кислородсодержащих частиц (с низкой прочностью связи с поверхностью электрода) должно приводить к увеличению скорости реакции, что и подтверждается экспериментальными данными (рис. 3, 4). При этом наблюдаемое снижение скорости окисления Pb^{2+} , вероятно, обусловлено снижением количества инертных кислородсодержащих частиц, участвующих в образовании диоксида свинца.

С целью проверки сделанного ранее предположения о возможности адсорбции ионов никеля на диоксиде свинца были проведены адсорбционные измерения на порошке PbO_2 в отсутствие поляризации. Как следует из экспериментальных данных, адсорбция добавки удовлетворительно описывается изотермой Ленгмюра. В координатах A^{-1} от C^{-1} наблюдается линейная зависимость (рис. 5), из которой были рассчитаны значения предельной адсорбции и константы адсорбционного равновесия. Значение энергии адсорбционного взаимодействия (ΔG) составляет $-17,6$ кДж/моль. Полученные значения свидетельствуют о слабой специфической адсорбции катионов никеля на диоксиде свинца.

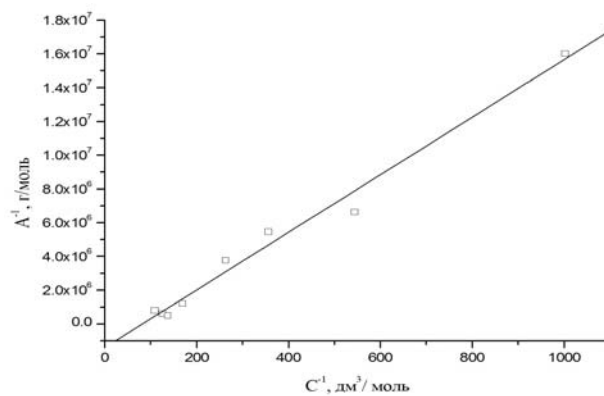


Рис. 5. Изотермы адсорбции ионов Ni^{2+} на PbO_2 из растворов 0,1 М HNO_3 , дополнительно содержащих $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

Так как потенциалы электроосаждения диоксида свинца значительно выше стационарного потенциала, при котором были проведены адсорбционные измерения, необходимо экспериментально подтвердить возможность адсорбции ионов никеля в области потенциалов формирования диоксида свинца. Методом электродного импеданса была получена зависимость

двойного электрического слоя ($C_{дЭС}$) от потенциала диоксидносвинцового электрода в фоновом электролите (0,1 М HNO_3) и в этом же электролите, содержащем ионы никеля (рис. 6).

Значение емкости ДЭС электрода в фоновом электролите остается практически неизменным во всей области исследуемых потенциалов. Введение в раствор ионов Ni^{2+} приводит к значительному снижению емкости ДЭС PbO_2 при низких поляризациях, которая при потенциалах $>1,6$ В возрастает, стремясь к значениям близким для фонового электролита, что может указывать как на адсорбцию исследуемых катионов при потенциалах формирования диоксида свинца, так и на формирование на поверхности и в объеме PbO_2 некоторого количества оксидов никеля. Приведенные данные дают основания предположить одинаковый характер адсорбции ионов Ni^{2+} как при стационарном потенциале, так и при потенциалах формирования диоксида свинца. Вместе с тем следует отметить, с ростом поляризации электрода возрастает влияние электростатического фактора, что приводит к снижению адсорбции никеля. В отличие от диоксида свинца, эти оксиды являются полупроводниками и характеризуются значительно меньшей емкостью из-за существования зоны объемного заряда. Необходимо отметить, что до потенциалов 1,6 В значения емкости ДЭС остаются практически неизменными.

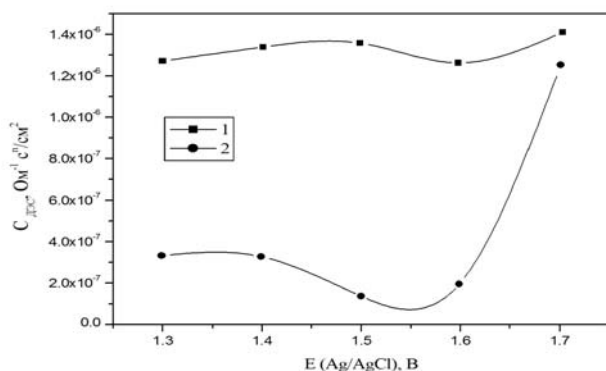


Рис. 6. Зависимость емкости двойного электрического слоя от потенциала диоксидносвинцового электрода в электролитах различного состава: 1 – 0,1 М HNO_3 ; 4 – 0,1 М HNO_3 +0,01 М $Ni(NO_3)_2$

Для доказательства предположения о неизменности механизма электроокисления Pb^{2+} при наличии добавки в электролите был также использован метод электродного импеданса, который обладает неоспоримыми преимуществами по сравнению с другими релаксационными методами в случаях, когда возникает необходимость изучения кинетики многостадийных электродных процессов, включающих параллельные

маршруты и учитывающих адсорбцию участников электрохимических реакций.

Параметры экспериментальной электрической цепи, эквивалентной адмиттансу электроосаждения диоксида свинца из электролита без добавки и содержащем ионы Ni^{2+} при потенциалах 1,2 В и 1,3 В, приведены в табл. 2. Для ионов никеля вид электрической схемы при потенциале 1,3 В не был установлен, поскольку в диагностических координатах $C_p - (R_p)^{-1}$ вид частотной зависимости не описывается уравнением прямой, поэтому, в данном случае эквивалентная электрическая схема изменяется и может содержать частотно зависимые элементы, а именно, импеданс Варбурга, выделение которого методом обращения деления затруднено.

Таблица 2

Параметры электрической цепи, эквивалентной адмиттансу электроосаждения диоксида свинца из нитратных электролитов, содержащих ионы никеля (потенциалы осаждения $E=1,2; 1,3$ В)

E, В	R_s , Ом	R_1 , Ом	R_2 , Ом	R_3 , Ом	$C_{дл} \cdot 10^7$, Ом ⁻¹ ·с ⁿ /см ²	$C_1 \cdot 10^6$, Ф	$C_2 \cdot 10^6$, Ф
PbO_2							
1,20	64	1010	154	166	6,0	4,0	10,0
1,30	64	1000	500	222	4,0	30,0	70,0
PbO_2-Ni							
1,20	62	1000	167	240	6,0	3,0	7,0

Поскольку электрические цепи, полученные на основании модельных представлений и синтезированные по экспериментальным данным совпадают, можно сделать вывод о том, что электроосаждение диоксида свинца из нитратных электролитов действительно протекает по предложенной схеме, приведенной в [7,10,12–13] и введение добавки не приводит к изменению механизма процесса.

Выводы

Установлено, что введение ионов никеля приводит к незначительному снижению скорости реакции образования PbO_2 . При этом закономерности электроосаждения диоксида свинца из электролитов, дополнительно содержащих ионы никеля, не противоречат механизму электроосаждения диоксида свинца, приведенному ранее, согласно которому процесс образования PbO_2 протекает в четыре стадии, 2 из которых являются электрохимическими стадиями одноэлектронного переноса, а две другие - химическими стадиями образования и распада растворимых промежуточных продуктов 3-х и 4-х валентного свинца.

Наблюдаемые эффекты торможения реакции окисления ионов Pb^{2+} при наличии ионов никеля связаны с частичной блокировкой ак-

тивных центров на поверхности растущего диоксида свинца за счет адсорбции катионов на электроде. В то же время, заблокированные для посадки диоксида свинца активные центры проявляют высокую активность в процессе выделения кислорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li X., Pletcher D., Walsh F.C. Electrodeposited lead dioxide coatings // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – Vol.40. – P.3879-3894.
2. Low C.T.J., Pletcher D., Walsh F.C. The electrodeposition of highly reflective lead dioxide coatings, *Electrochem. Commun.* – 2009. – Vol.11. – P.1301-1304.
3. Chaplin B.P. Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications // *Environ. Sci.: Processes Impacts.* – 2014. – Vol.16. – P.1182-1203.
4. *Electrochemical oxygen transfer reactions: electrode materials, surface processes, kinetic models, linear free energy correlations, and perspectives. A Review* / R. Vargas, C. Borrás, D. Mendez et al. // *J. Solid State Electrochem.* – 2015. – DOI 10.1007/s100008-015-2984-7.
5. *Electrocrystallization of lead dioxide: influence of early stages of nucleation on phase composition* / Shmychkova O., Luk'yanenko T., Piletska A., Velichenko A., Gladyshevskii R., Demchenko P., Amadelli R. // *J. Electroanal. Chem.* – 2015. – Vol.746. – P.57-61.
6. *Electrooxidation of some phenolic compounds at Bi-doped PbO₂* / O. Shmychkova, T. Luk'yanenko, A. Yakubenko et al. // *Appl. Catal., B.* – 2015. – Vol.162. – P.346-351.
7. *Bi-doped PbO₂ anodes: electrodeposition and physicochemical properties* / Shmychkova O., Luk'yanenko T., Velichenko A. et al. // *Electrochim. Acta.* – 2013. – Vol.111. – P.332-338.
8. *Electrodeposition of Ce-doped PbO₂* / Shmychkova O., Luk'yanenko T., Velichenko A. et al. // *J. Electroanal. Chem.* – 2013. – Vol.706. – P.86-92.
9. *Physico-chemical properties of PbO₂-anodes doped with Sn⁴⁺ and complex ions* / Shmychkova O., Luk'yanenko T., Amadelli R. et al. // *J. Electroanal. Chem.* – 2014. – Vol.717-718. – P.196-201.
10. *Lead dioxide electrodeposition and its application: influence of fluoride and iron ions* / Velichenko A.B., Kovalyov S.V., Gnatenko A.N. et al. // *J. Electroanal. Chem.* – 1998. – Vol.454. – P.203-208.
11. *Composite PbO₂-TiO₂ materials deposited from colloidal electrolyte: electrosynthesis and physicochemical properties* / Amadelli R., L. Samiolo L., Velichenko A.B. et al. // *Electrochim. Acta.* – 2009. – Vol.54. – P.5239-5245.
12. *Electrosynthesis and physicochemical properties of PbO₂ films* / Velichenko A.B., Amadelli R., Benedetti A. et al. // *J. Electrochem. Soc.* – 2002. – Vol.149. – P.C445-C449.
13. *Velichenko A.B., Girenko D.V., Danilov F.I.* The mechanism of lead dioxide electrodeposition on a platinum electrode // *Russ. J. Electrochem.* – 1996. – Vol.33 (1). – P.96-99.

14. *Danilov F.I., Velichenko A.B., Nishcheryakova L.N.* Electrocatalytic processes on Pb/PbO₂ electrodes at high anodic potentials // *Electrochim. Acta.* – 1994. – Vol.39. – P.1603-1605.

15. *Pavlov D., Monahov B., Petrov D.* Influence of Ag as alloy additive on the oxygen evolution reaction on Pb/PbO₂ electrode // *J. Power Sources.* – 2000. – Vol.85. – P.59-62.

Поступила в редакцию 1.03.2016

INFLUENCE OF Ni²⁺ IONS ON PbO₂ ELECTRODEPOSITION

O.B. Shmychkova, T.V. Luk'yanenko, A.B. Velichenko
Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

It has been revealed that Ni²⁺ ions are adsorbed on the lead dioxide surface. Their adsorption is described by the Langmuir isotherm and according to the value of the interaction energy has a weak specific character. It is shown that the addition of Ni²⁺ ions to the deposition electrolyte leads to a slight inhibition of the PbO₂ formation due to blocking of active centers by the ionic additive. This reduces the currents both on the cyclic voltammogram and in the partial polarization curve of the formation of lead dioxide. In this case, the mechanism is not changed and is described by the traditional four-step scheme, according to which the formation of PbO₂ proceeds in four stages, two of which are electrochemical steps of electron transfer, and the other two are chemical stages of the formation and decay of soluble intermediates (trivalent lead and tetravalent lead). The first step is the first electron transfer with the formation of oxygen-containing particles such as OH_{ads} on the electrode surface, the particles being formed by the anode ionization of water. Then, in the subsequent chemical step, these particles react with lead ions with the formation of a mobile oxygen-containing intermediate of Pb (III) such as Pb(OH)²⁺ at the electrode surface, the intermediate is subsequently oxidized with the second electron transfer. As a result of this reaction, soluble tetravalent lead intermediates (such as Pb(OH)₂²⁺) are formed, disintegrating in the last step with the formation of lead dioxide.

Keywords: lead dioxide; nitrate electrolyte; mechanism; electrodeposition; kinetics.

REFERENCES

1. Li X., Pletcher D., Walsh F.C. Electrodeposited lead dioxide coatings. *Chemical Society Reviews*, 2001, vol. 40, pp. 3879-3894.
2. Low C.T.J., Pletcher D., Walsh F.C. The electrodeposition of highly reflective lead dioxide coatings. *Electrochemistry Communications*, 2009, vol. 11, pp. 1301-1304.
3. Chaplin B.P. Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications. *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 2014, vol. 16, pp. 1182-1203.
4. Vargas R., Borrás C., Mendez D., Mostany J., Scharifker B.R. Electrochemical oxygen transfer reactions: electrode materials, surface processes, kinetic models, linear free energy correlations, and perspectives. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2016, vol. 20, pp. 875-893.
5. Shmychkova O., Luk'yanenko T., Piletska A., Velichenko A., Gladyshevskii R., Demchenko P., Amadelli R. Electrocrystallization of lead dioxide: influence of early stages of nucleation on phase composition. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, vol. 746, pp. 57-61.
6. Shmychkova O., Luk'yanenko T., Yakubenko A.,

Amadelli R., Velichenko A. Electrooxidation of some phenolic compounds at Bi-doped PbO₂. *Applied Catalysis, B: Environmental*, 2015, vol. 162, pp. 346-351.

7. Shmychkova O., Luk'yanenko T., Velichenko A., Meda L., Amadelli R. Bi-doped PbO₂ anodes: electrodeposition and physico-chemical properties. *Electrochimica Acta*, 2013, vol. 111, pp. 332-338.

8. Shmychkova O., Luk'yanenko T., Velichenko A., Amadelli R. Electrodeposition of Ce-doped PbO₂. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2013, vol. 706, pp. 86-92.

9. Shmychkova O., Luk'yanenko T., Velichenko A., Amadelli R. Physico-chemical properties of PbO₂-anodes doped with Sn⁴⁺ and complex ions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2014, vol. 717-718, pp. 196-201.

10. Velichenko A.B., Girenko D.V., Kovalyov S.V., Gnatenko A.N., Amadelli R., Danilov F.I. Lead dioxide electrodeposition and its application: influence of fluoride and iron ions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1998, vol. 454, pp. 203-208.

11. Amadelli R., Samiolo L., Velichenko A.B., Knysh V.A., Luk'yanenko T.V., Danilov F.I. Composite PbO₂-TiO₂ materials deposited from colloidal electrolyte: electrosynthesis and physicochemical properties. *Electrochimica Acta*, 2009, vol. 54, pp. 5239-5245.

12. Velichenko A.B., Amadelli R., Benedetti A., Girenko D.V., Kovalyov S.V., Danilov F.I. Electrosynthesis and physicochemical properties of PbO₂ films. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, vol. 149, pp. C445-C449.

13. Velichenko A.B., Girenko D.V., Danilov F.I. The mechanism of lead dioxide electrodeposition on a platinum electrode. *Russian Journal of Electrochemistry*, 1996, vol. 33, pp. 96-99.

14. Danilov F.I., Velichenko A.B., Nishcheryakova L.N. Electrocatalytic processes on Pb/PbO₂ electrodes at high anodic potentials. *Electrochimica Acta*, 1994, vol. 39, pp. 1603-1605.

15. Pavlov D., Monahov B., Petrov D. Influence of Ag as alloy additive on the oxygen evolution reaction on Pb/PbO₂ electrode. *Journal of Power Sources*, 2000, vol. 85, pp. 59-62.