

На правах рукописи

ЧЕПЕЛЕВА СВЕТЛАНА АЛЕКСАНДРОВНА

**Электрохимическое получение
и свойства электродных материалов,
содержащих молибден в различных
степенях окисления**

02.00.05 - электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва 2005 год

Работа выполнена на кафедре технологии электрохимических производств
Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

Научный руководитель: кандидат химических наук,
доцент Кузнецов Виталий Владимирович

Официальные оппоненты:
доктор химических наук, профессор Цирлина Галина Александровна (МГУ им.
М.В. Ломоносова)
доктор химических наук, профессор Гамбург Юлий Давидович (ИФХ РАН)

Ведущая организация: Санкт-Петербургский государственный
технологический институт
(Технический Университет)

Защита состоится «___» _____ 2005 г. в _____ часов в
аудитории _____ на заседании диссертационного совета Д 212.204.06 в
Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева по
адресу: 125047, Москва, А-47, Миусская пл., 9

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-информационном центре
РХТУ имени Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан _____ 200_____ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.06



Новиков В.Т.

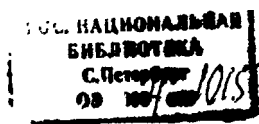
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Общего подхода к рассмотрению электрохимических процессов с участием соединений молибдена до сих пор не выработано, несмотря на значительный объем накопленного экспериментального материала. Сложность электрохимических процессов с участием соединений молибдена проявляется в существовании значительного количества промежуточных степеней окисления, в способности молибдат-ионов образовывать в растворе сложные полимерные соединения, а также в значительной адсорбируемости молибденсодержащих частиц на электродах. Адсорбция молибдат-ионов, которая возможна в широкой области потенциалов электрода, может приводить к образованию композитных материалов, содержащих соединения молибдена, которые могут найти применение в различных областях прикладной электрохимии: при разработке анодного материала для селективного выделения кислорода, для повышения эффективности работы топливных элементов, при разработке процесса электроосаждения сплава никель-молибден.

Цель работы. Изучение кинетики электрохимических процессов, протекающих при участии молибдат-ионов и сопровождающихся процессами адсорбции последних на электроде в различных областях потенциалов: при анодном синтезе диоксидмарганцевых анодов, легированных молибденом, при синтезе композитного материала Pt-MoO₃ в интервале потенциалов 0-1,0 В (здесь и далее все потенциалы приведены относительно стандартного водородного электрода), а также при катодном нанесении сплава никель-молибден. Изучение влияния включения молибдена в различных степенях окисления на свойства получаемых материалов.

Научная новизна. 1) Впервые исследована адсорбция соединений шестивалентного молибдена на углеродных материалах и углеродных материалах, модифицированных микроколичествами платины, в модельных растворах 0,03 М Na₂MoO₄, не содержащих фонового электролита, при pH 0,4 и 3,0, в интервале потенциалов 0,7-1,6 В.

2) Показано, что при анодном синтезе смешанных оксидов состава (Mn_{1-x}Mo_x)O_{2+x} молибден включается в них в высшей степени окисления путем ад-



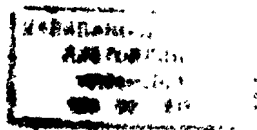
сорбции молибденсодержащих частиц на поверхности диоксида марганца. Исследованы причины селективности работы диоксидмарганцевых анодов, легированных молибденом, по отношению к реакции выделения кислорода в нейтральных хлоридсодержащих средах. Показано, что селективность работы анода зависит от пористости получаемого покрытия.

3) Установлено, что композиционный материал $Pt-MoO_x$, в состав которого входят соединения молибдена в промежуточных степенях окисления, обладает каталитическим действием по отношению к реакции восстановления кислорода.

4) Установлены некоторые кинетические закономерности осаждения сплава Ni-Mo из аммиачно-цитратного электролита. Выявлено, что при потенциалах, менее отрицательных, чем потенциал начала осаждения сплава Ni-Mo, на электроде происходит образование продуктов неполного восстановления молибдат-ионов в виде гидратированных оксидов $MoO_x \cdot nH_2O$ с незначительными включениями никеля. При более отрицательных значениях потенциала электрода начинается осаждение сплава Ni-Mo, что сопровождается практически полным прекращением реакций неполного восстановления молибдат-ионов. Показано, что парциальная плотность тока восстановления молибдат-ионов после начала осаждения сплава Ni-Mo практически не меняется, что может быть объяснено в рамках радикально-пленочной модели совместного восстановления молибдена в сплав с никелем, ограниченной адсорбционной способностью гидроксосоединений никеля. Получены зависимости плотности тока и состава катодного осадка от времени электролиза при контролируемом потенциале осаждения.

Практическая значимость работы.

1. Установлен ряд факторов, влияющих на селективность работы $(Mn_{1-x}Mo_x)O_{2+x}$ -анодов в отношении реакции выделения кислорода в нейтральных хлорид-содержащих средах. Показано, что селективность работы таких анодов может быть повышена, если проводить электрохимическое получение активного слоя $(Mn_{1-x}Mo_x)O_{2+x}$ в три этапа при ступенчатом повышении плотности тока (1, 3, 6 A/dm^2).



2. Установлено, что композитный материал, получаемый электрохимически и содержащий соединения молибдена в промежуточных степенях окисления, является электрокатализатором в отношении реакции восстановления кислорода, что может представлять интерес для повышения эффективности работы водородно-кислородных топливных элементов.

3. На основе установленных закономерностей электрохимического осаждения сплава Ni-Mo выявлены условия, позволяющие проводить формирование катодного осадка с поверхностными слоями заданного состава. Полученные закономерности также могут быть использованы в процессе получения композитных наноматериалов на основе сплава Ni-Mo, содержащих нанослои заданного состава путем периодического изменения потенциала (плотности тока) в процессе осаждения.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на семинарах и конференциях: XII Международная конференция молодых ученых «Успехи в химии и химической технологии» «МКХТ-2003», Москва, 2003; Всероссийская научно-практическая конференция «Гальванотехника, обработка поверхности и экология в XXI веке», Москва, 2003; XII Всероссийское совещание «Совершенствование технологии гальванических покрытий», Киров, 2003.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 5 печатных работ, в том числе 2 статьи, 3 тезисов докладов.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на _____ страницах машинописного текста, содержит _____ рисунков, _____ таблицы и состоит из введения, методики эксперимента, раздела экспериментальных результатов и их обсуждения, выводов, списка литературы из _____ библиографических наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Кратко рассмотрены актуальность и цель выполняемой работы, направленной на изучение кинетики электрохимических процессов при участии молибдат-ионов, сопровождающихся адсорбцией последних на электродах.

Ввиду разнообразия исследованных процессов, представлялось целесообразным не составлять единого литературного обзора, а проводить анализ литературных данных в главах, посвященных изучению тех или иных электродных процессов.

1. Методика исследований. Приведены основные экспериментальные методики, использованные в работе.

Изучение адсорбции молибдат-ионов проводилось прямым методом, по изменению концентрации молибдат-ионов в анодном пространстве, на активированных углях АГ-3 со средней удельной поверхностью 800-1000 м²/г в интервале потенциалов 0,7-1,6 В из раствора, содержащего 0,01М Na₂MoO₄·2H₂O при pH=0,4 и 3. Растворы не содержали фонового электролита. pH модельных растворов регулировали при помощи серной кислоты.

Получение анодов, селективных по отношению к реакции выделения кислорода, проводилось путем анодного осаждения (Mn_{1-x}Mo_x)O_{2+x} из раствора, содержащего 0,2М MnSO₄, 0,003М Na₂MoO₄, при pH 0,4, t = 90°C и перемешивании электролита. Электросинтез проводили в три этапа при разных возрастающих значениях плотности тока, составлявшей 1, 3 и 6 А/дм². В качестве основы использовали высокопористый титан, термически модифицированный оксидами иридия или платины для предотвращения пассивации титановой основы. В качестве катодов использовали сетки из платинированного титана. Анодное и катодное пространства разделяли с помощью керамической (Al₂O₃) диафрагмы.

Покрытие Pt-MoO_x осаждали на различные подложки (стеклоуглерод; титан; титан, с нанесенным термическим способом на его поверхность диоксидом иридия; полианилин) из кислых растворов, содержащих (моль/л): 0,002 H₂PtCl₆, 0,2 Na₂MoO₄, 2 H₂SO₄ в потенциодинамических условиях при циклировании потенциала электрода (интервал развертки потенциала зависел от природы подложки) при скорости развертки потенциала 50 мВ/с.

Предварительное получение полианилина, используемого в качестве основы для нанесения электрокаталитического слоя Pt-MoO_x, проводили из раствора, содержащего 2М H₂SO₄, 0,1М C₆H₅NH₂ в потенциодинамических условиях при цик-

лировании потенциала электрода в интервале потенциалов 0,1-0,9 В (первый цикл проводили до потенциала 1,1 В для инициации осаждения полианилина) при скорости развертки потенциала 50 мВ/с.

Сплав никель-молибден получали при различных плотностях тока из аммиачно-цитратного электролита следующего состава (моль/л): **0,313 Na₃Cit·5,5H₂O**, **0,205 NH₄Cl**, **0,205 NiSO₄·7H₂O** и **0,042** (по молибдену) **(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O** при pH 7,8. Электролиз проводили в двухкамерной ячейке, разделенной при помощи катионообменной перфторированной мембраны. Для поддержания постоянного состава электролита использовали как растворимый, так и нерастворимый аноды. Пространство, в которое помещали нерастворимый анод (платинированный титан) заполняли 0,1 М раствором серной кислоты. В другое пространство используемой ячейки, заполняемое аммиачно-цитратным электролитом, помещали растворимый никелевый анод и катод. Доли токов, протекающих через каждый из анодов, подбирали исходя из данных по катодному выходу по току никеля.

Анализ химического состава электролитов и получаемых осадков проводили методами титриметрии и спектрофотометрии. Морфологию поверхности получаемых электродных осадков, а также химический состав их поверхностных слоев исследовали при помощи сканирующего микроскопа JSM-5300LV фирмы JEOL. Конструкция прибора позволяла проводить локальный рентгеновский микроанализ поверхности материалов.

В начале каждой из последующих глав приведен литературный обзор, где проанализированы возможности применения соединений молибдена в различных направлениях прикладной электрохимии: электросинтез, электродные материалы для химических источников тока, электроосаждение сплавов молибдена. На основании литературного обзора выдвинуто предположение о том, что, несмотря на существенное различие рассматриваемых процессов, протекающих в различных областях потенциалов, механизм включения молибдена в покрытия сходен и включает стадию адсорбции молибдат-ионов на поверхности электрода.

2. Изучение адсорбции молибдат-ионов на активированном угле

Получены величины адсорбции молибдат - ионов на электродах из активированного угля и активированного угля, модифицированного микроколичествами платины, в интервале потенциалов 0,7-1,6 В. Выявлено, что при рН 0,4 величина адсорбции молибденсодержащих частиц практически не зависит от потенциала электрода. Для платинированных углей величина адсорбции при потенциале 0,7 В значительно выше, чем для углей, не подвергавшихся платинированию, что, по-видимому, связано с большим количеством активных центров на поверхности электрода, на которых происходит адсорбция молибденсодержащих частиц. При увеличении положительного значения потенциала электрода величина адсорбции снижается. Возможно, что данный вид зависимости можно объяснить следующим образом: при потенциалах выше 0,8 В начинается заполнение поверхности платины сорбированным кислородом, полный слой которого достигается около 1,6 В. При этом наблюдается конкуренция между соединениями молибдена и кислородом, что приводит к уменьшению величины адсорбции молибденсодержащих частиц. При рН 3 величины адсорбции в целом несколько больше, чем при рН 0,4. Данный экспериментальный факт можно интерпретировать следующим образом. Помимо электростатической адсорбции на поверхности активированных углей также протекает специфическая адсорбция за счет поверхностных функциональных групп. При рН 3,0 в исследованной области потенциалов становится возможным образование поверхностных комплексов с молибденсодержащими частицами, что приводит к увеличению наблюдаемого значения адсорбции, в то время как при рН 0,4 происходит протонирование поверхностных функциональных групп, и комплексобразование становится невозможным. На основании анализа литературных данных и проведенных экспериментальных исследований установлено, что в области положительных значений заряда электрода возможна адсорбция молибденсодержащих частиц из кислых растворов. Данное обстоятельство может приводить к включению молибдена в состав различных анодных материалов в ходе электрохимического синтеза.

3. Электросинтез диоксидмарганцевых анодов, легированных молибденом, и изучение их свойств

Показано, что включение молибдена в получаемые путем анодного синтеза смешанные оксиды состава $(Mn_{1-x}Mo_x)O_{2+x}$ в высшей степени окисления происходит путем адсорбции молибденсодержащих частиц на поверхности диоксида марганца. В электролите для анодного получения диоксидмарганцевых анодов, легированных молибденом, соотношение концентраций марганца и молибдена (в расчете на металл, моль/л), достигает 66,7. В то же время, в поверхностном слое электрохимически синтезированных диоксидмарганцевых электродов, легированных молибденом, это отношение составляет 4,6 в случае Ti/LrO_2 - анодов и 6,4 в случае Ti/PtO_x - анодов. Это позволяет предположить, что в процессе электрохимического нанесения диоксида марганца на его поверхности происходит адсорбция молибдат - ионов, приводящая к наблюдаемому высокому относительному содержанию соединений молибдена в поверхностном слое электрода, по сравнению с их содержанием в электролите. При увеличении анодной плотности тока при осаждении оксидного материала от 1 до 3 А/дм² содержание молибдена в покрытии увеличивается от 10 до 15 ат%. В интервале плотностей тока 3-6 А/дм² содержание молибдена практически не зависит от плотности тока (15 и 17 ат% соответственно). Последние данные коррелируют с данными адсорбционных измерений, согласно которым величина адсорбции в области достаточно положительных потенциалов при pH=0,4 слабо зависит от величины потенциала. Рост содержания молибдена в покрытии при увеличении плотности тока от 1 до 3 А/дм² (от 10 до 15 ат%) можно связать с большей скоростью выделения кислорода, что приводит к большей интенсивности газовыделения при синтезе анодного материала, в результате чего оптимизируются гидродинамические условия доставки молибденсодержащих частиц к поверхности электрода. При дальнейшем увеличении плотности тока гидродинамический режим практически не изменяется, соответственно и содержание молибдена в осадке мало зависит от плотности тока.

При увеличении содержания молибдена в электролите для синтеза анодного материала быстро достигается предельное содержание молибдена в покрытии, что также согласуется с предположением об адсорбционной природе включения молибденсодержащих частиц. Достижение предельного содержания молибдена в по-

крытии, по-видимому, связано с насыщением соединениями молибдена активных центров на поверхности электрода, покрытого диоксидом марганца, на которых может происходить адсорбция молибденсодержащих частиц.

Согласно литературным данным, диоксидмарганцевые аноды, легированные молибденом, обладают селективностью по отношению к реакции выделения кислорода в хлоридсодержащих средах при $\text{pH}=12$. Практическое значение имела бы селективность работы этих анодов при более низком pH , равном 7,0. Оказалось, что в этих условиях выход по току хлора также не превышает 1%, то есть селективность работы анодного материала сохраняется. На основании изучения кинетики анодных процессов в сульфат- и хлоридсодержащих средах, проведенных на электродах с подслоем из различных оксидов благородных металлов, можно предположить, что выделение хлора протекает в дефектах покрытия (трещинах, порах и т.п.). Согласно данным по исследованию морфологии осадков $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x)\text{O}_{2+x}$, они имеют микротрещиноватое строение, причем путем локального рентгеновского микроанализа в районе дефектов были зафиксированы платина, иридий и титан, входящие в материал подложки. Так как известно, что оксиды благородных металлов не обладают селективностью по отношению к реакции выделения кислорода в хлоридсодержащих средах, то возможно выделение хлора в районе трещины.

Было установлено, что выход по току хлора на смешанном оксидном материале в растворе хлорида натрия при pH 7 можно понизить, если оксидный электрод $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x)\text{O}_{2+x}$ получать в гальваностатических условиях в несколько этапов при разных возрастающих значениях плотности тока (1, 3 и 6 $\text{A}/\text{дм}^2$ соответственно). Такой режим послойного осаждения приводил к снижению удельного количества трещин в осадке диоксида марганца, что и привело к более селективной работе анода по отношению к реакции выделения кислорода.

4. Электросинтез покрытий Pt-MoO_x и исследование их каталитических свойств в отношении реакции восстановления кислорода на различных подложках

Из литературных данных известно, что композитный материал Pt-MoO_x является хорошим бифункциональным электрокатализатором для реакции окисления метанола. В настоящей работе была исследована электрокаталитическая актив-

ность этого материала в отношении реакции восстановления кислорода. Каталитический слой Pt-MoO_x наносили на различные подложки: стеклоуглерод, высокопористый титан, высокопористый титан, модифицированный оксидами иридия, и полианилин (ПАН). Осаждение покрытия Pt-MoO_x проводили электрохимическим способом в потенциодинамических условиях при циклировании потенциала в интервале 0-1,0 В со скоростью развертки 50 мВ/с. За процессом роста осадка следили путем записи циклических вольтамперограмм (ЦВА). Электрохимические свойства полученного материала сравнивали со свойствами платины, полученной в тех же условиях из электролита, не содержащего молибдат-ионов. О включении соединений молибдена в состав осадка судили как по данным рентгеновского микроанализа поверхности, так и по циклическим вольтамперограммам, полученным в 2М растворе H_2SO_4 (рис. 1).

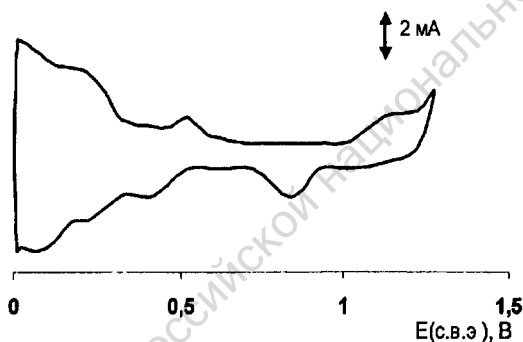


Рис. 1. Циклические вольтамперные зависимости, полученные на композитном покрытии Pt-MoO_x в 2М растворе H_2SO_4 . Скорость наложения потенциала 50мВ/с.

На этих ЦВА, в отличие от осадков чистой платины, фиксировали пики при потенциалах 0,5В на прямом ходе и при 0,3В на обратном ходе, которые соответствуют окислительно-восстановительному переходу соединений молибдена. Высота и положение этих пиков не менялись в процессе длительного циклирования потенциала (до $n=100$ циклов), что свидетельствует о достаточной коррозионной стойкости полученного осадка в исследованной области потенциалов. Дополнительным доказательством высокой коррозионной стойкости осадка является тот

факт, что в растворе, полученном после циклирования потенциала, не было обнаружено растворимых соединений молибдена.

Электрокаталитическую активность разных осадков в отношении реакции восстановления кислорода оценивали при помощи квазистационарных поляризационных кривых, полученных при постоянном барботировании воздуха в 2М H_2SO_4 в воспроизводимых гидродинамических условиях (рис.2). Время выдержки электрода при каждом потенциале составляло 3 минуты. Для материала $Pt-MoO_x$ поляризационная кривая восстановления кислорода смещена на 150мВ в положительную сторону по сравнению с осадками чистой высокодисперсной платины (для опытов, в которых исследуемый осадок был получен на поверхности стеклогуглерода). Наблюдаемый эффект смещения поляризационной кривой восстановления кислорода в область более положительных потенциалов, помимо самого каталитического эффекта, может быть связан с увеличением истинной площади поверхности электрода. Однако для того, чтобы достигнуть наблюдаемого каталитического эффекта, необходимо, чтобы площадь осадка $Pt-MoO_x$ была, по крайней мере, в 20 раз больше, чем площадь осадка высокодисперсной платины.

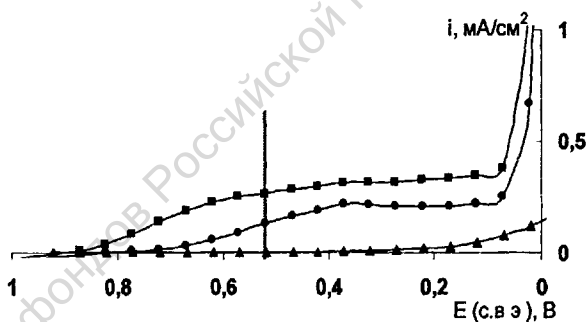


Рис. 2. Поляризационные кривые реакции восстановления кислорода, полученные в 2М растворе серной кислоты (основа-стеклогуглерод): 1-на гладкой платине; 2-на дисперсной платине; 3-на композитном материале $Pt-MoO_x$.

При потенциалах отрицательнее 0,52 В в измеряемый катодный ток может вносить вклад процесс восстановления соединений молибдена (рис.1). Однако до этого значения потенциала увеличение наблюдаемой катодной плотности тока может быть связано только с электрокатализом реакции восстановления кислорода.

Следует отметить, что стационарный электродный потенциал в $2M H_2SO_4$ для композитного материала $Pt-MoO_x$ по сравнению с дисперсной платиной смещен в положительную сторону (0,9 и 0,8 В соответственно), что, по-видимому, связано с более высоким значением тока обмена кислородной реакции на этом электроде.

Каталитический эффект, наблюдаемый для покрытия $Pt-MoO_x$ в отношении реакции восстановления кислорода на стеклоуглероде, сохраняется и для покрытия $Pt-MoO_x$, нанесенного на подложки из высокодисперсного титана и титана, модифицированного оксидом иридия. Потенциалы, при которых на покрытии $Pt-MoO_x$ начинает фиксироваться катодный ток, соответствующий реакции восстановления кислорода, практически одинаковы для всех исследованных подложек.

Проведено также электроосаждение композитного материала $Pt-MoO_x$ в матрицу полианилина. На композитном материале ПАН- $Pt-MoO_x$ каталитический эффект реакции восстановления кислорода также сохраняется. В то же время совместное осаждение $Pt-MoO_x$ и ПАН из раствора, содержащего анилин, молибдат натрия, $H_2[PtCl_6]$ и серную кислоту, оказалось нецелесообразным, поскольку при циклировании потенциала в интервале 0,0-0,9 В происходило интенсивное разложение электролита.

5. Электроосаждение сплава никель-молибден

Осаждение сплава Ni-Mo из аммиачно-цитратного электролита относится к случаю так называемого «индуцированного» (induced) соосаждения. Оно протекает в области достаточно отрицательных значений потенциала электрода и характеризуется своеобразными кинетическими закономерностями.

При достаточно небольших отрицательных значениях потенциала электрода - 0,7- -0,92 В (рис. 3, область I) в аммиачно-цитратном электролите не происходит осаждения сплава, и основными катодными реакциями являются неполное восстановление молибдат-ионов до соединений молибдена в промежуточных степенях окисления с образованием слоя гидратированных оксидов молибдена и выделение водорода. Так, при потенциале -0,9 В величины выхода по току реакций неполного восстановления молибдат - ионов и выделения водорода практически одинаковы (табл. 1).

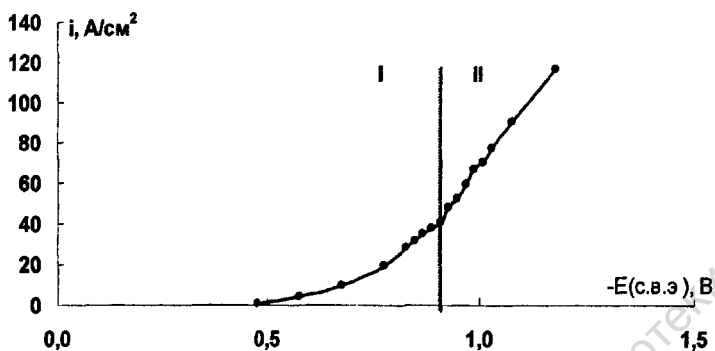


Рис. 3. Суммарная поляризационная кривая в аммиачно-цитратном электролите для нанесения сплава никель-молибден (рН 7,8).

Таблица 1

Парциальные выходы по току катодных реакций в аммиачно-цитратном электролите для осаждения сплава Ni-Mo в зависимости от потенциала катода

$-E_{с.в.э.}, В$	$i, A/cm^2$	$ВТ_{Ni}, \%$	$ВТ_{Mo}, \%$	$ВТ_{H_2}, \%$	$ВТ_{реакций\ неполного\ восстановления\ молибдат-ионов}, \%$
0,788	0,021			25	75
0,836	0,028			51	49
0,880	0,038			52	48
0,900	0,041			49	51
0,935	0,048	30	21	43	6
0,970	0,059	32	18	45	5
1,065	0,09	40	16	43	1

Согласно данным хроноамперометрических исследований, проведенных при постоянных значениях потенциала электрода до $-0,92 В$, ток с течением времени в этой области потенциалов незначительно убывает, выходя через некоторое время на постоянное значение. Это связано с тем, что поверхность образца покрывается пленкой оксидов молибдена, которые блокируют электродную поверхность.

Согласно данным рентгеновского микроанализа поверхности данный слой гидратированных оксидов молибдена содержит лишь небольшое количество никеля, адсорбированного из электролита. Восстановление ионов никеля с образованием металлического никеля в этой области потенциалов не происходит.

Из данных исследований морфологии поверхности слоя оксидов молибдена, полученных из аммиачно-цитратного электролита, следует, что осадок значительно более дефектен, чем $\text{MoO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученный из раствора парамолибдата аммония в отсутствие цитрат-ионов. Большая дефектность слоя $\text{MoO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ способствует значительно большей доступности электродной поверхности, поэтому падение тока, наблюдаемое в этой области потенциалов, значительно менее сильное, чем в растворе чистого молибдата аммония; более того, в течение 1-3 минут ток выходит на постоянное значение.

После достижения значения потенциала катода $-0,92$ В в исследуемом электролите (рис. 3, область II) начинается осаждение сплава Ni-Mo, и распределение тока между основными катодными реакциями существенно меняется: выход по току реакции неполного восстановления молибдат-ионов резко падает практически до нуля (табл.1). По данным микрорентгеновского анализа в интервале потенциалов $-0,92$ В - $-1,0$ В покрытие еще содержит следы кислорода, в то время, как при более отрицательных потенциалах кислород в катодном осадке вообще не обнаруживается.

Согласно данным хроноамперометрических исследований при наложении потенциалов отрицательнее $-0,92$ В зависимость плотности тока от времени имеет два участка: на начальном участке наблюдается относительно невысокий ток, немного уменьшающийся во времени; затем происходит увеличение тока. Можно предположить, что в первоначальный момент электролиза на поверхности электрода образуются соединения молибдена в промежуточных степенях окисления, которые блокируют поверхность электрода, при этом на непокрытых участках могут достигаться достаточно отрицательные локальные значения потенциалов и становится возможным выделение металлического сплава никель-молибден. В дальнейшем на катоде происходит образование сплава Ni-Mo, сопровождающееся увеличением плотности тока вследствие увеличения истинной поверхности электрода. Химический состав соединений, образующихся на поверхности катода в первоначальный момент электролиза, был оценен путем рентгеновского микроанализа. Оказалось, что в первые секунды электролиза на катоде образуется оса-

док, обогащенный соединениями молибдена. По-видимому, состав этого осадка в первом приближении соответствует составу фазовой пленки, блокирующей поверхность катода в первые моменты электролиза. В дальнейшем начинается осаждение сплава никель-молибден, и количество молибдена в катодном осадке снижается.

Интересна зависимость парциального тока восстановления молибдат-ионов, полученная вычитанием парциальных плотностей тока осаждения никеля и выделения водорода из общей катодной плотности тока, от потенциала электрода. Исходя из общих соображений можно предположить, что при потенциале $-0,92$ В парциальная плотность тока восстановления молибдат-ионов должна увеличиваться примерно в три раза (продукт восстановления молибдат-ионов изменяется от MoO_2 до Mo^0 ; соответственно количество электронов, необходимое для протекания данных реакций, возрастает от 2 до 6 соответственно). Однако, как показывает эксперимент, этого не происходит: парциальная плотность тока практически не изменяется. Это может быть связано с тем, что процесс восстановления молибдена в сплав с никелем происходит из сложного поверхностного интермедиата. При этом парциальная плотность тока восстановления молибдена в сплав зависит от состава интермедиата, доли поверхности, занимаемой им и др.

Интересно, что, вопреки ожиданиям, содержание никеля в сплаве практически не зависит от содержания ионов никеля в электролите. Этот факт можно объяснить следующим образом: согласно радикально-пленочной модели восстановление никельсодержащих частиц происходит на поверхности, частично блокированной промежуточными продуктами восстановления ионов никеля и молибдат-ионов. Парциальная плотность тока восстановления никельсодержащих частиц с образованием реакционноспособного интермедиата $[\text{NiC}_i\text{tMoO}_2]_{\text{ads}}^-$ может быть выражена следующим уравнением:

$$i_{\text{NiC}_i\text{t}} = -Fk_c \cdot \frac{\gamma}{\text{Ni}} (1 - \theta_{\text{NiOH}} - \theta_{\text{Mo-NiC}_i} - \theta_{\text{MoO}_2}) \text{Exp}\left(-\frac{\alpha F}{RT}\right),$$

где θ_{NiOH} - степень блокировки поверхности электрода адсорбированными гидроксо соединениями никеля, образующимися в качестве промежуточных продуктов

при восстановлении никеля, $\theta_{Mo-NiCl}$ - степень блокировки поверхности электрода образующимся интермедиатом; θ_{MoO_2} - степень блокировки поверхности электрода продуктами неполного восстановления молибдат-ионов. Повышение концентрации соли никеля в электролите с одной стороны увеличивает приэлектродную концентрацию никельсодержащих частиц c_{Ni}^s , но с другой - увеличивает и степень блокировки поверхности электрода никельсодержащими частицами и образующимся интермедиатом. Компенсация этих двух эффектов, по-видимому, и обуславливает наблюдаемую экспериментально практическую независимость парциальной плотности тока осаждения никеля, а, следовательно, и содержания никеля в сплаве от концентрации соли никеля в электролите.

Выводы

1. В области положительных значений потенциала электрода из кислых растворов возможна адсорбция молибдат-ионов, которая приводит к включению соединений молибдена в состав образующихся на электроде осадков.
2. Включение в анодный материал соединений молибдена в высшей степени окисления при анодном осаждении диоксида марганца приводит к получению анодов, селективных по отношению к реакции выделения кислорода в нейтральных хлоридсодержащих средах. Причина такой селективности - в значительном ингибировании реакции выделения хлора; каталитических свойств полученные электродные материалы не проявляют. Указанные электродные материалы могут быть созданы на подложках из различных оксидов благородных металлов; селективность работы анода зависит в первую очередь от дефектности образующегося слоя: чем менее дефектным является покрытие, тем меньше выделяется хлора.
3. Композитные материалы, содержащие платину и продукты неполного восстановления молибдат-ионов, обладают каталитическими свойствами в отношении реакции восстановления кислорода. Наблюдаемый каталитический эффект не может быть связан только с увеличением истинной поверхности электрода.
4. Восстановление молибдена до металлического состояния происходит при совместном осаждении с металлами VIII группы (**Fe, Co, Ni**), Восстановление молибдена в покрытие происходит через стадию образования промежуточного ин-

термедиата, состав которого до конца не выяснен. В области потенциалов осаждения сплава никель-молибден из аммиачно-цитратного электролита практически не происходит неполного восстановления молибдат-ионов. Восстановление никеля происходит на поверхности, частично блокированной промежуточными продуктами восстановления ионов никеля и молибдат-ионов. Показано, что как и в случае осаждения сплава Ni-W, роль цитрат-ионов заключается в нарушении сплошности пленки оксидов молибдена в промежуточных степенях окисления.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Кузнецов В.В., Павлов М.Р., Чепелева С.А. Влияние ионов аммония на процесс восстановления молибдат-ионов в ходе их неполного восстановления и при осаждении сплава никель-молибден. //Гальванотехника, обработка поверхности и экология в XXI веке: Тез. докл. Всероссийская научно-практическая конференция. - Москва, 2003. - С. 77-78.

2. Кузнецов В.В., Павлов М.Р., Чепелева С.А. Влияние концентрации ионов аммония и цитрат-ионов на кинетику процессов в аммиачно-цитратном электролите для нанесения сплава никель-молибден. //Совершенствование технологии гальванических покрытий: Тез. докл. XII Всероссийское совещание. - Киров, 2003. - С. 48-49.

3. Павлов М.Р., Чепелева С.А., Кузнецов В.В., Кудрявцев В.Н. Электроосаждение сплава никель-молибден. //Успехи в химии и химической технологии: Тез. докл. XII Международная конференция молодых ученых. - Москва, 2003. - С. 93-95.

4. Кузнецов В.В., Павлов М.Р., Зимаков Д.Н., Чепелева С.А., Кудрявцев В.Н. Электровосстановление молибдат-ионов в растворах, содержащих ионы аммония. //Электрохимия. - 2004. Т.40, №7. - С.813-819.

5. Кузнецов В.В., Павлов М.Р., Чепелева С.А., Кудрявцев В.Н. Влияние концентрации ионов аммония и цитрат-ионов на кинетику катодных реакций при электроосаждении сплава никель-молибден. // Электрохимия. - 2005. Т.41, №1. - С.83-90.

Из фондов Российской национальной библиотеки

Заказ № 169

Объем 40 п. л.

Тираж 100 экз.

Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева

25364

Из фондов Российской национальной библиотеки