

УДК 541.138

Электроосаждение нанокпозиционных материалов PbO_2 - TiO_2 из суспензионных электролитов

А. Б. Величенко, В. А. Кныш, Т. В. Лукьяненко, Н. В. Николенко

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»
просп. Гагарина, 8, Днепропетровск 49005, Украина. E-mail: velichenko@ukr.net

Показано, что присутствие наночастиц диоксида титана со средним размером 14 нм в метансульфонатных электролитах приводит к ускорению электролитического осаждения и кристаллизации диоксида свинца. Установлено, что в результате этого процесса образуются нанокпозиционные PbO_2/TiO_2 , состав и строение которых зависят от состава суспензионного электролита и гидродинамических условий электроосаждения.

Ключевые слова: диоксид свинца, нанокпозиционные материалы, диоксид титана, метансульфонатный электролит.

Диоксид свинца благодаря простоте электрохимического получения, высокой коррозионной стойкости и каталитической активности находит широкое применение в источниках тока, а также в качестве активного слоя малоизнашиваемых анодов (МИА), применяемых при получении сильных окислителей и для электрохимического разрушения токсичных органических веществ, загрязняющих окружающую среду [1]. При этом, не изменяя базовых свойств PbO_2 , его электрокаталитическую активность можно значительно увеличить за счет модифицирования различными ионами [2], поверхностно-активными веществами (ПАВ), полиэлектролитами [3], а также частицами оксидов из суспензионных электролитов [4—11]. Последний случай представляет наибольший интерес, поскольку за счет образования композиционного покрытия могут быть не только существенно улучшены электрокаталитические свойства, но и снижены внутренние напряжения осадков, что позволяет создавать МИА с удовлетворительным ресурсом работы. Как было показано ранее [4, 7], наиболее перспективными электролитами для получения композитов с наночастицами TiO_2 являются нитратные суспензионные электролиты, обладающие агрегативной устойчивостью и не требующие принудительного перемешивания в процессе электроосаждения покрытия. Вместе с тем из-за наличия нитрат-ионов в растворе нельзя получать покрытия с удовлетворительными механическими свойствами толщиной более 100 мкм. В связи с этим в настоящей работе рассмотрена возможность электроосаждения нанокпозиционных материалов PbO_2 - TiO_2 из

суспензионных метансульфонатных электролитов. Ранее было показано [5, 6], что из данных электролитов можно получать покрытия PbO_2 толщиной до 2 мм с удовлетворительными механическими свойствами, однако сведения о возможности создания на их основе устойчивых суспензионных растворов, а также о составе и свойствах получаемых материалов на основе PbO_2 в литературе отсутствуют.

Экспериментальная часть

В качестве базовых электролитов осаждения PbO_2 применяли растворы следующего состава, моль/л: нитратный — $Pb(NO_3)_2$ 0,1; HNO_3 0,1; метансульфонатный — CH_3SO_3H 0,1; $Pb(CH_3SO_3)_2$ 0,1. В качестве подложек при получении анодов на основе PbO_2 использовали платинированный титан. Подготовку электродов выполняли по методике [2]. Суспензионные электролиты, содержащие в качестве частиц дисперсной фазы TiO_2 , готовили путем гидролиза изопропилата $Ti(IV)$ [4, 7]. Определение размеров частиц диоксида титана в растворах проводили турбидиметрическим методом. При расчетах использовали уравнение Рэлея, так как показатель степени при длине волны для изученных золей был равен 4,0. Поскольку при образовании золя оксигидроксида титана изначально, как правило, формируется кристаллическая решетка его анатазной модификации, то в расчетах использовали значение показателя преломления анатаза 2,550 и его плотность 3,95 г/см³. Показатель преломления водной среды принимали равным 1,332. Эксперименты по изучению начальных стадий кристаллизации элек-

Таблица 1

Размер частиц дисперсной фазы

Состав коллоидного раствора	Размер частиц, нм
0,1 М HNO ₃ + 5 г/л TiO ₂	11,8±0,1
0,1 М CH ₃ SO ₃ H + 5 г/л TiO ₂	12,1±0,3
0,1 М Pb(NO ₃) ₂ + 0,1 М HNO ₃ + 5 г/л TiO ₂	13,7±0,1
0,1 М Pb(CH ₃ SO ₃) ₂ +0,1 М CH ₃ SO ₃ H+5 г/л TiO ₂	14,1±0,3

троосаждения диоксида свинца проводили на Pt-платине, запаянной в стекло, площадью 0,145 см². Измерения проводили в стандартной термостатированной трехэлектродной ячейке с использованием импульсного потенциостата ПИ-50-1.1. Все потенциалы приведены относительно насыщенного хлорсеребряного электрода (н.х.э.). Фазовый анализ образцов проведен методом порошковой рентгеновской дифракции при помощи автоматического дифрактометра «STADI P» фирмы «STOE & Cie GmbH» с линейным PSD-детектором (режим трансмиссии, 2θ/ω-сканирование, CuK_{α1}-излучение, германиевый (111) монохроматор; 2θ-диапазон 6,000 ≤ 2θ ≤ 102,945° 2θ с шагом 0,015° 2θ; PSD-шаг 0,480° 2θ, время сканирования 50 с/шаг).

Количество PbO₂ в образцах определяли после растворения осадка по содержанию Pb²⁺, которое находили методом амперометрического титрования с N,N-диэтилдитиокарбаматом натрия [4].

Результаты и обсуждение

В первую очередь с целью создания электролитов с высокой агрегативной устойчивостью были изучены коллоидно-химические свойства суспензионных растворов. Как следует из табл. 1, размеры коллоидных частиц TiO₂ в 0,1 М азотной и метансульфоновой кислотах равной концентрации практически не отличаются, составляя около 12 нм. При этом их размер не меняется во времени и растворы сохраняют агрегативную устойчивость. Согласно данным потенциометрических измерений рН₀ TiO₂ составляет 5,6, а в присутствии метансульфонат-ионов смещается в кислую область на 0,3, что указывает на специфический характер адсорбции CH₃SO₃⁻ на исследуемом оксиде. При концентрации кислоты 0,1 М частицы дисперсной фазы являются положительно заряженными. Увеличение концентрации кислоты (как азотной, так и метансульфоновой) до 1 М приводит к заметному увеличению

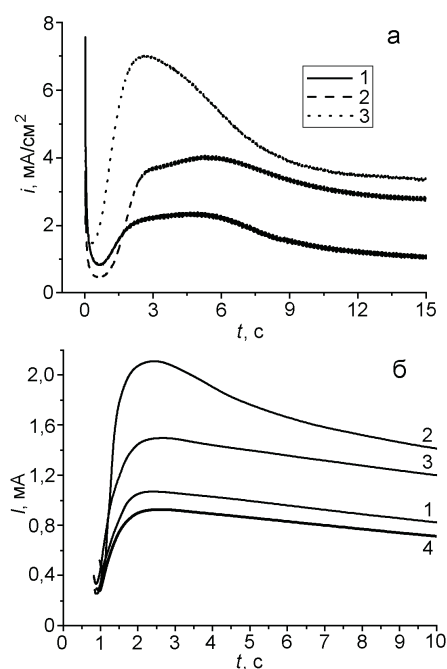


Рис. 1. а — Хроноамперограммы на Pt-электроде при E = 1,50 В, полученные в электролитах 0,1 М Pb(NO₃)₂ + 0,1 М HNO₃ (1), 0,1 М Pb(NO₃)₂ + 0,1 М CH₃SO₃H (2) и 0,1 М Pb(CH₃SO₃)₂ + 0,1 М CH₃SO₃H (3); б — хроноамперограммы, полученные при E = 1,62 В в электролитах 0,1 М Pb(CH₃SO₃)₂ + 0,1 М CH₃SO₃H (1), 0,1 М Pb(CH₃SO₃)₂ + 0,1 М CH₃SO₃H + 0,5 г/л TiO₂ (2), 0,1 М Pb(CH₃SO₃)₂ + 0,1 М CH₃SO₃H + 1,0 г/л TiO₂ (3) и 0,1 М Pb(CH₃SO₃)₂ + 0,1 М CH₃SO₃H + 5,0 г/л TiO₂ (4).

среднего эквивалентного размера частиц за счет их агрегации при возрастании положительного заряда частиц.

Добавление в раствор нитрата или метансульфоната свинца в концентрации 0,1 М приводит к увеличению размера частиц дисперсной фазы на 2 нм (табл. 1), который не изменяется во времени (системы сохраняют агрегативную устойчивость). Однако дальнейший рост концентрации ионов Pb²⁺ до 0,5 М ведет к разрушению коллоидных растворов за счет увеличения их размеров и седиментации. Согласно [8—10] последние сорбируются на частицах TiO₂, увеличивая их положительный заряд, что и приводит к потере агрегативной устойчивости.

В дальнейшем для получения материалов на основе диоксида свинца были использованы только электролиты с концентрацией кислоты и ионов Pb²⁺, обеспечивающей агрегативную устойчивость, и средним размером частиц дисперсной фазы 14 нм.

Важным этапом в получении материалов с заданными свойствами является установление закономерностей электрокристаллизации диоксида свинца на начальных стадиях его формирования. Хроноам-

перограммы могут быть условно разделены на несколько характерных участков (рис. 1) [12]: скачок тока в начальный период поляризации электрода, соответствующий заряду двойного электрического слоя; индукционный период, соответствующий времени, необходимому для начала фазообразования; максимум тока, обусловленный уменьшением концентрации электроактивных частиц в приэлектродном пространстве за счет диффузионных ограничений и последующее достижение квазистационарного значения тока.

При анализе данных (рис. 1, а), полученных в нитратном и метансульфонатных электролитах, установлено, что, несмотря на одинаковую концентрацию ионов свинца в растворе, наблюдаются существенные отличия в токах осаждения. Согласно полученным данным (рис. 1, а) увеличение содержания CH_3SO_3^- -ионов в электролите осаждения приводит к значительному уменьшению индукционного периода, а также вызывает заметный рост тока осаждения, что указывает на облегчение начальных стадий фазообразования диоксида свинца. Наблюдаемый необычный эффект, вероятно, может быть объяснен как частичным образованием комплексного иона $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)]^+$ [2, 5, 6] и меньшим положительным зарядом, так и специфической адсорбцией метансульфонат-иона на диоксиде свинца, о чем свидетельствует смещение его pH_0 на 0,3 в кислую область.

Для количественного описания начальных стадий фазообразования и определения кинетических параметров нуклеации была выбрана модель Абьена и Гонсалеса — Гарсиа [12]. В обоих случаях (рис. 1, а) нуклеация является прогрессивной [12—14]. Однако предпочтительная форма кристаллов при 2D-нуклеации зависит от природы электролита: в метансульфонатных растворах это цилиндр, а в нитратных — конус. Установлено также, что увеличение содержания метансульфонат-ионов в электролите изменяет соотношение между константами кристаллизации α - и β -фаз. Так, в случае нитратного электролита преобладает рост β -фазы ($K_\beta = 1,45 \cdot 10^{-5}$ моль·м⁻²·с⁻⁴). При увеличении содержания метансульфонат-ионов в электролите соотношение между константами K_β и K_α уменьшается, что облегчает рост α -фазы.

Существенное влияние на начальные стадии кристаллизации оказывает содержание частиц дисперсной фазы в суспензионном электролите (рис. 1, б). При этом наблюдается экстремальная зависимость тока кристаллизации от количества TiO_2 в суспензионном электролите. Ток вначале почти в 2 раза возрастает (при содержании TiO_2 до 1 г/л), а затем довольно сильно снижается, становясь меньше даже по сравнению с током в истинном растворе

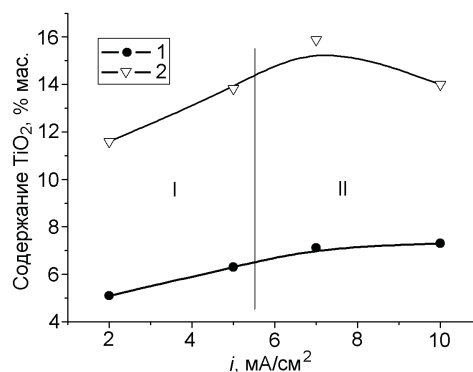


Рис. 2. Количество TiO_2 , полученного из электролитов $0,1 \text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0,1 \text{ M HNO}_3 + 5,0 \text{ г/л TiO}_2$ (1) и $0,1 \text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,1 \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 5,0 \text{ г/л TiO}_2$ (2), в композиционном покрытии в зависимости от анодной плотности тока.

(содержание TiO_2 5 г/л). Увеличение скорости кристаллизации может быть обусловлено несколькими причинами: увеличение реальной площади электрода (появление дополнительных центров в виде частиц оксида вентильного металла, на которых может идти кристаллизация PbO_2); увеличение поверхностной концентрации ионов Pb^{2+} за счет их адсорбции на TiO_2 ; образование дополнительных реакционных центров, состоящих из кислородсодержащих частиц типа $\text{OH}_{\text{адс}}^-$, которые находятся на поверхности TiO_2 и могут участвовать в процессе образования PbO_2 [7]. С другой стороны, увеличение содержания диоксида титана в электролите осаждения будет вести к ингибированию процесса, которое обусловлено блокировкой активных центров из-за экранирования поверхности электрода полупроводником n -типа (TiO_2). Одновременное действие факторов, направленных в противоположных направлениях, и приводит к появлению экстремальной зависимости скорости кристаллизации от содержания частиц дисперсной фазы в суспензионном электролите.

Во всех случаях нуклеация является прогрессивной, а предпочтительной формой кристаллов при 2D-нуклеации — конус [14]. Преобладающей в росте в большинстве случаев является β -фаза. В зависимости от количества частиц дисперсной фазы изменяется лишь соотношение между константами роста кристаллов α - и β -фазы.

Частицы дисперсной фазы внедряются в растущий осадок PbO_2 , образуя нанокomпозиционный материал. На содержание инертного оксида в покрытии влияет природа электролита, плотность тока, температура и скорость перемешивания. В первую очередь следует отметить значительное увеличение содер-

Таблица 2

Содержание α - и β -PbO₂ в покрытии

Состав электролита ($i = 10 \text{ мА/см}^2$)	Содержание α -фазы, %	Содержание β -фазы, %
0,1 М Pb(CH ₃ SO ₃) ₂ + 0,1 М CH ₃ SO ₃ H	17	83
0,1 М Pb(CH ₃ SO ₃) ₂ + 0,1 М CH ₃ SO ₃ H + 2 г/л TiO ₂	57	42
0,1 М Pb(CH ₃ SO ₃) ₂ + 0,1 М CH ₃ SO ₃ H + 5 г/л TiO ₂	34	66

жания TiO₂ при осаждении из метансульфонатных электролитов (рис. 2). Это обусловлено снижением как заряда разряжающихся частиц, так и поверхности электрода за счет комплексообразования и адсорбции метансульфонат-ионов.

Кривую, описывающую зависимость содержания дисперсной фазы в композите от плотности тока можно условно разделить на два участка (рис. 2). На первом участке процесс осаждения диоксида свинца контролируется кинетической стадией и с ростом потенциала ток возрастает [2, 7, 10], увеличивается вероятность захвата коллоидных частиц TiO₂ и содержание инертного оксида в композите растет (рис. 2, участок I). На втором участке, как только скорость осаждения выходит на предельное значение в диффузионной области [2, 7, 10], содержание TiO₂ в покрытии остается практически постоянным (рис. 2, участок II). Также наблюдается увеличение количества частиц дисперсной фазы в покрытии при возрастании температуры, концентрации диоксида титана и при перемешивании в электролите осаждения за счет уменьшения диффузионных ограничений и ускорения доставки к поверхности электрода.

Осажденный диоксид свинца представляет собой поликристаллическое образование, состоящее из смеси α - и β -фаз. Включение частиц дисперсной фазы в PbO₂ ведет к значительным изменениям фазового состава композиционного покрытия (табл. 2).

При этом такая зависимость, как и скорость начальных стадий кристаллизации, имеет экстремальный характер. Вначале содержание α -фазы возрастает, а затем снова уменьшается (табл. 2). Такая зависимость обусловлена изменением условий нуклеации диоксида свинца и находится в удовлетворительном согласии с данными, полученными для начальных стадий кристаллизации (рис. 1, б).

Как следует из полученных данных, наличие наночастиц TiO₂ в электролите оказывает влияние на электроосаждение PbO₂, вызывая при низких концентрациях ускорение кристаллизации, а при более высоких — ингибирование. При электроосаждении PbO₂ из коллоидных электролитов образуются ком-

позиционные материалы с содержанием TiO₂ 4—25 %, на которое влияет концентрация дисперсных частиц, плотность тока, температура, перемешивание. Включение частиц TiO₂ в PbO₂ ведет к значительным изменениям фазового состава осадка. В зависимости от состава электролита и гидродинамических условий содержание α -фазы PbO₂ в покрытии может изменяться в пределах 16—76 %.

Литература

1. Shmychkova O., Luk'yanenko T., Yakubenko A. et al. // Appl. Catal. B. — 2015. — **162**. — P. 346—351.
2. Shmychkova O., Luk'yanenko T., Velichenko A. et al. // Electrochim. acta. — 2013. — **111**. — P. 332—338.
3. Velichenko A. B., Luk'yanenko T. V., Nikolenko N. V. et al. // Russ. J. Electrochem. — 2007. — **43**. — P. 118.
4. Amadelli R., Samiolo L., Velichenko A. B. et al. // Electrochim. acta. — 2009. — **54**, N 22. — P. 5239—5245.
5. Li X., Pletcher D., Walsh F. C. // Chem. Soc. Rev. — 2011. — **40**. — P. 3879.
6. Pletcher D., Zhou H., Kear G. et al. // J. Power Sources. — 2008. — **180**. — P. 630—634.
7. Velichenko A. B., Amadelli R., Knysh V. A. et al. // J. Electroanal. Chem. — 2009. — **632**. — P. 192—196.
8. Velichenko A. B., Knysh V. A., Luk'yanenko T. V. et al. // Russ. J. Appl. Chem. — 2008. — **81**, N 6. — P. 994—999.
9. Velichenko A. B., Knysh V. A., Luk'yanenko T. V. et al. // Prot. Met. and Phys. Chem. Surfaces. — 2009. — **45**, N 3. — P. 327—332.
10. Velichenko A. B., Knysh V. A., Luk'yanenko T. V. et al. // Mater. Chem. and Phys. — 2012. — **131**, N 3. — P. 686—693.
11. Cattarin S., Musiani M. // Electrochim. acta. — 2006. — **52**, N 4. — P. 1339—1348.
12. Gonzalez-Garcia J., Gallud F., Iniesta J. et al. // J. Electrochem. Soc. — 2000. — **147**, N 8. — P. 2969—2974.
13. Abyaneh M. Y., Saez V., González-García J., Mason T. J. // Electrochim. acta. — 2010. — **55**. — P. 3572—3579.
14. *Developments in electrochemistry* / Ed. by D. Pletcher, Z.-Q. Tian, D. E. Williams. — Chichester: Wiley, 2014. — P. 49—64.

Поступила в редакцию 15 февраля 2016 г.

Електроосадження наноконпозиційних матеріалів PbO₂-TiO₂ з суспензійних електролітів

А. Б. Веліченко, В. А. Книш, Т. В. Лук'яненко, М. В. Ніколенко

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»
просп. Гагаріна, 8, Дніпропетровськ 49005, Україна. E-mail: velichenko@ukr.net

Показано, що присутність наночастинок діоксиду титану з середнім розміром 14 нм у метансульфонатних електролітах призводить до прискорення електролітичного осадження і кристалізації діоксиду свинцю. Встановлено, що в результаті цього процесу утворюються наноконпозити PbO₂/TiO₂, склад і будова яких залежать від складу суспензійного електроліта і гідродинамічних умов електроосадження.

Ключові слова: діоксид свинцю, наноконпозиційні матеріали, діоксид титану, метансульфонатний електроліт.

Electrodeposition of PbO₂-TiO₂ Nanocomposite Materials from Suspension Electrolytes

A. B. Velichenko, V. A. Knysh, T. V. Luk'yanenko, N. V. Nikolenko

SHEI «Ukrainian State Chemical-Technological University»
Prosp. Gagarina, 8, Dnipropetrovsk 49005, Ukraine. E-mail: velichenko@ukr.net

It was shown that the presence of titanium dioxide particles with an average size of 14 nm leads to an acceleration of electrolytic deposition and crystallization of lead dioxide. It was established that this process results in formation of PbO₂/TiO₂ nanocomposites which composition and structure depend on the composition of suspension electrolyte and hydrodynamic conditions of deposition.

Key words: lead dioxide, composite materials, titanium dioxide, methanesulfonate electrolyte.