

6. Chebotarev A.N., Snigur D.V. Study of the acid-base properties of quercetin in aqueous solutions by color measurements. *Journal of Analytical Chemistry*, 2015, vol. 70, no. 1, pp. 55-59.
7. Ivanov V.M., Tsepkov M.G., Figurovskaya V.N. Optical, tsvetometric, and acid-base characteristics of methyl orange. *Moscow University Chemistry Bulletin*, 2010, vol. 51, no. 6, pp. 370-373.
8. Ivanov V.M., Adamova E.M., Figurovskaya V.N. Acid-base, spectrophotometric, and colorimetric properties of 1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulfoacid (Alizarin Red S). *Journal of Analytical Chemistry*, 2010, vol. 65, no. 5, pp. 473-481.
9. Shokrollahi A., Zare E. Determination of acidity constants of bromophenol blue and phenol red indicators by solution scanometric method and comparison with spectrophotometric results. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, vol. 219, pp. 1165-1171.
10. Ivanov V.M., Monogarova O.V., Oskolok K.V. Capabilities and prospects of the development of a chromaticity method in analytical chemistry. *Journal of Analytical Chemistry*, 2015, vol. 70, no. 10, pp. 1165-1178.
11. Bishop E., *Indicators*. Pergamon Press, Oxford, New York, 1972. 746 p.
12. Sabnis R.W., *Handbook of Acid-Base Indicators*. CRC Press, Boca Raton, 2008. 416 p.
13. Kolthoff I.M. The color changes of sulfonphthaleins, benzeins, and phthaleins. *Journal of Physical Chemistry*, 1931, vol. 35, pp. 1433-1447.
14. Mchedlov-Petrosyan N.O., *Differentsirovanie sily organicheskikh kislot v istinnykh i organizovannykh rastvorakh* [Differentiation of the strength of organic acids in true and organized solutions]. V.N. Karazin Kharkiv National University Publishers, Kharkiv, 2004. 326 p. (in Russian).
15. Sovyn O.R., Patsay I.O. Programa «SpectroCalc-H5A» dl'ya rozrakhunku konstant kyslotnosti na osnovi spektrofotometrychnykh danykh [«SpectroCalc-H5A» software for spectrophotometric determination of acid dissociation constants]. *Methods and Objects of Chemical Analysis*, 2012, vol. 7, no. 2, pp. 74-80. (in Ukrainian).

УДК 544.653.2

О.Б. Шмычкова, Т.В. Лукьяненко, Д.В. Гиренко, А.Б. Величенко

## ВЛИЯНИЕ АНИОННЫХ ДОБАВОК НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ДИОКСИДА СВИНЦА ИЗ НИТРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

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

В работе было выявлено, что при наличии ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  наблюдается значительное уменьшение задержки тока, соответствующей индукционному периоду, что указывает на рост концентрации промежуточного продукта в процессе электроосаждения диоксида свинца. Введение в раствор  $\text{PO}_4^{3-}$  ведет к существенному увеличению индукционного периода и практически полному ингибированию реакции окисления Pb(II). Показано, что в обоих случаях образуются малорастворимые соединения, способствующие закреплению на поверхности электрода промежуточных продуктов реакции электроокисления Pb(II). При наличии сульфат-ионов образующиеся соединения являются электроактивными, поэтому индукционный период процесса образования диоксида свинца уменьшается. При введении фосфат-ионов хотя и происходит стабилизация промежуточных продуктов, однако они являются инертными и блокируют активные центры поверхности электрода, в результате чего на хроноамперограмме отсутствует участок роста тока во времени. Исходя из полученных данных о характере влияния  $\text{F}^-$  на электроосаждение диоксида свинца, установлено, что в химической стадии образования промежуточного продукта участвуют хемосорбированные кислородсодержащие частицы с достаточно высокой прочностью связи с поверхностью электрода.

**Ключевые слова:** диоксид свинца, электроосаждение, нитратный электролит, кинетические закономерности, анионные добавки.

### Введение

Согласно литературным данным [1–5], введение в электролит небольших количеств некоторых ионов приводит к изменению как закономерностей электроосаждения диоксида свинца, так и физико-химических свойств получаемых покрытий. В частности, такие эффекты

наблюдались при наличии в растворе небольших количеств сульфат-, фосфат-, фторид- и хлорид-ионов, а также ионов железа, никеля, олова и висмута [6–9]. При этом следует отметить, что природа влияния ионных добавок на закономерности электроосаждения диоксида свинца остается до сих пор неясной.

© О.Б. Шмычкова, Т.В. Лукьяненко, Д.В. Гиренко, А.Б. Величенко, 2016

Поскольку процесс образования  $PbO_2$  протекает с участием адсорбированных на электроде кислородсодержащих частиц, его скорость, вероятно, должна зависеть как от их количества, так и природы. Следует отметить, что в большинстве случаев поверхность электрода является энергетически неоднородной, что приводит к совместному существованию хемосорбированных кислородсодержащих частиц с различной прочностью связи. Так, например, на поверхности окисленной платины существует несколько форм хемосорбированного кислорода, различных по своим энергетическим характеристикам и электрохимической активности, которые условно можно разделить на лабильные (с низкой прочностью связи) и инертные (с высокой) [10]. При одновременном протекании на электроде (в области высоких анодных потенциалов) нескольких электрохимических процессов, в них могут участвовать кислородсодержащие частицы различного типа.

Исходя из вышесказанного, значительный интерес представляет исследование влияния анионных добавок, которые способны образовывать с ионами  $Pb^{2+}$  соединения с ограниченной растворимостью или адсорбироваться на поверхности электрода. К таким анионам можно отнести сульфат-, фосфат- и фторид-ионы. Анионные добавки данного типа концентрируясь на поверхности электрода вероятно будут влиять на электроосаждение диоксида свинца и физико-химические свойства полученных материалов на основе  $PbO_2$ .

#### **Методика эксперимента**

Для проведения работы были использованы реактивы высокой чистоты (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/дм<sup>3</sup>:  $Pb(NO_3)_2$  – 0,1;  $HNO_3$  – 0,1.

Кинетику электроосаждения модифицированного диоксида свинца изучали на платиновом и золотом дисковых электродах 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 или контролируемого компьютерным программным обеспе-

чением потенциостата EG&G Princeton Applied Research, модель 273А. Все потенциалы измеряли относительно насыщенного хлорсеребряного электрода.

Константы скорости гетерогенной реакции окисления  $Pb^{2+}$  были рассчитаны на основании результатов исследований 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 составляла 100 мВ/с в зависимости от целей эксперимента.

Перед каждым экспериментом поверхность электрода обрабатывали в свежеприготовленной смеси (1:1) концентрированных  $H_2SO_4$  и  $H_2O_2$  [11]. Электроосаждение диоксида свинца изучали в нитратных электролитах, содержащих 0,1М  $HNO_3$ ; 0,01 М  $Pb(NO_3)_2$  и 0,01 М добавку в зависимости от целей эксперимента.

Содержание модифицирующих элементов в электроосажденном диоксиде свинца определяли после его растворения в смеси 1:1 10%  $HNO_3$  и 10%  $H_2O_2$  методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Для этих целей использовали атомно-абсорбционные спектрометры ААС-1 и Perkin-Elmer 1100.

Поверхность покрытий была также исследована методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на РН1 5000 спектрометре с использованием монохроматического  $AlK_{\alpha}$  излучения.

#### **Результаты и их обсуждение**

Согласно ранее предложенному нами механизму [6,9], процесс образования  $PbO_2$  протекает в четыре стадии, две 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  $OH^{\cdot}_{алс.}$ , 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  $Pb(III)$  типа  $Pb(OH)^{2+}$ , который в дальнейшем окисляется с переносом второго электрона. В результате этой реакции образуются растворимые промежуточные соединения четырехвалентного свинца (типа  $Pb(OH)_2^{2+}$ ), распадающиеся в последней стадии с образованием диоксида свинца. Исходя из этого механизма, по

природе действия на электроосаждение диоксида свинца ионные добавки можно разделить на две группы:

– ионы, способствующие закреплению промежуточного продукта на поверхности электрода за счет образования соединений свинца с ограниченной растворимостью.

– ионы, адсорбирующиеся на электроде и оказывающие, за счет этого, влияние на энергетику адсорбированных на поверхности электрода кислородсодержащих частиц.

В качестве анионов, образующих со свинцом соединения с ограниченной растворимостью, были взяты сульфат- и фосфат-ионы. При наличии в электролите иона  $\text{SO}_4^{2-}$  наблюдается заметное увеличение на катодной ветви ЦВА пика восстановления диоксида свинца при  $E=1,2$  В, обусловленное ростом скорости электроокисления  $\text{Pb}^{2+}$  в анодной области потенциалов (рис. 1). Наблюдаемый эффект, очевидно, вызван адсорбцией сульфат-иона на поверхности золота и платины [12], приводящей к закреплению свинца на поверхности электрода в виде соединения типа  $\text{PbO}_2 \cdot \text{PbSO}_4$ . Следует отметить, что образующиеся соединения характеризуются высокой электронной проводимостью [13], поэтому они являются электроактивными и способны к дальнейшим электрохимическим превращениям с образованием диоксида свинца.

При наличии в растворе фосфат-ионов наблюдается противоположная картина. В этом случае обнаружено значительное ингибирование процесса осаждения диоксида свинца, о чем свидетельствует практически полное отсутствие пика восстановления  $\text{PbO}_2$  на ЦВА (рис. 1).

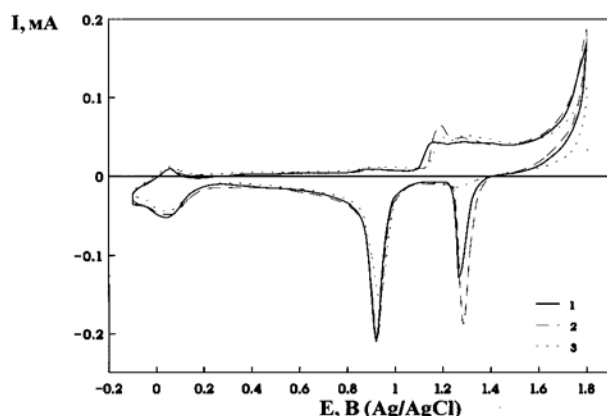


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы Au-электрода в 1 М  $\text{HClO}_4 + 0,001$  М  $\text{Pb(II)}$  (1) при наличии анионов: 2 –  $0,001$  М  $\text{SO}_4^{2-}$ ; 3 –  $0,001$  М  $\text{PO}_4^{3-}$ .  $v=100$  мВ/с

Следует отметить, однако, что торможение других анодных процессов менее выражено. Так,

в частности, судя по величине пика катодного восстановления фазовых оксидов золота при  $E=0,9$  В (рис. 1), их количество на поверхности снижается не более чем на треть, а процесс выделения кислорода, исходя из величины тока на экспоненциальном участке анодной ветви вольтамперограммы, подавляется в еще меньшей степени. Наблюдаемый эффект вызван, по-видимому, образованием на поверхности электрода инертных промежуточных продуктов типа  $\text{H}[\text{Pb}(\text{OH})_2\text{PO}_4]$  [13,14], которые, являясь диэлектриками, не могут обеспечить перенос электронов и не способны к дальнейшим электрохимическим превращениям. При этом происходит блокировка поверхности электрода, приводящая к уменьшению степени заполнения  $\text{Pb(II)}$  и  $\text{OH}_{\text{адс.}}$ , что и является причиной ингибирования процесса электроосаждения диоксида свинца. Различная степень влияния фосфат-ионов на процессы роста диоксида свинца и оксидов золота, а также реакцию выделения кислорода указывает на избирательную блокировку активных центров на поверхности электрода. При этом, судя по характеру изменения скоростей рассматриваемых анодных реакций, образование фосфатов идет на центрах адсорбции инертных кислородсодержащих частиц. В результате этого процессы образования фазовых оксидов ингибируются в большей степени, чем реакция выделения кислорода, идущая с участием лабильных форм хемосорбированного кислорода.

На хроноамперограмме при наличии ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  наблюдается значительное уменьшение задержки тока, соответствующей индукционному периоду, что указывает на рост концентрации промежуточного продукта в процессе электроосаждения диоксида свинца (рис. 2). Введение в раствор  $\text{PO}_4^{3-}$  ведет к существенному увеличению индукционного периода и практически полному ингибированию реакции окисления  $\text{Pb(II)}$ . Следует отметить, что в обоих случаях образуются малорастворимые соединения, способствующие закреплению на поверхности электрода промежуточных продуктов реакции электроокисления  $\text{Pb(II)}$ . При наличии сульфат-ионов образующиеся соединения являются электроактивными, поэтому индукционный период процесса образования диоксида свинца уменьшается. При введении фосфат-ионов хотя и происходит стабилизация промежуточных продуктов, однако они являются инертными и блокируют активные центры поверхности электрода, в результате чего на хроноамперограмме отсутствует участок роста тока во времени.

Типичным примером анионов относящихся ко второй группе ионных добавок являются фторид-ионы. Как известно,  $\text{F}^-$  изменяют соот-

ношение инертных и лабильных форм хемосорбированного кислорода за счет собственной адсорбции [15]. Это дает возможность по их влиянию на реакцию электроокисления  $Pb^{2+}$  сделать предположения о природе кислородсодержащих частиц, принимающих участие в процессе электроосаждения  $PbO_2$ .

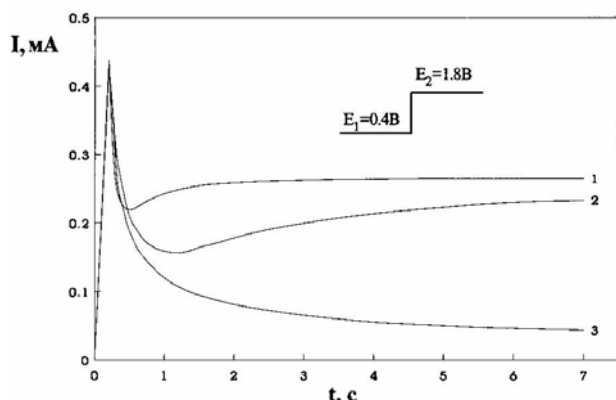


Рис. 2. Хроноамперометрические зависимости на Au-ВДЭ в 1 М  $HClO_4$ +0,001 М  $Pb^{2+}$  (2) при наличии анионов: 1 – 0,001 М  $SO_4^{2-}$ ; 3 – 0,001 М  $PO_4^{3-}$ .  $v=100$  мВ/с. Скорость вращения электрода 960 об./мин

При введении в раствор фторид-ионов на ЦВА наблюдается рост пика катодного восстановления диоксида свинца (рис. 3), что указывает на увеличение скорости образования диоксида свинца при наличии  $F^-$  в растворе. Аналогичные зависимости наблюдаются и на стационарных  $i$ -E кривых, полученных как для суммарного процесса (выделение кислорода и окисление ионов свинца), так и парциального процесса электроокисления  $Pb(II)$  (рис. 4, 5). Поскольку в исследуемом диапазоне потенциалов значения измеряемых токов зависят от скорости вращения электрода, то процесс электроосаждения диоксида свинца, как и в [11–13], проте-

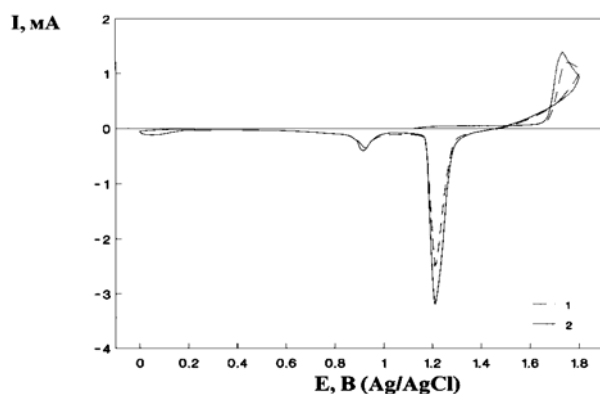


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы на Au-электроде в 1 М  $HClO_4$ +0,01 М  $Pb^{2+}$  (1) при наличии 0,01 М  $F^-$  (2).  $v=100$  мВ/с

кает с диффузионными ограничениями. При этом наблюдается значительное увеличение как парциального тока процесса электроосаждения диоксида свинца, так и суммарного тока до  $E_{oc}=1,8$  В. Поскольку на скорость реакции выделения кислорода не влияют гидродинамические условия, в данном случае рост суммарного тока вызван увеличением скорости электроосаждения  $PbO_2$ . При потенциалах осаждения выше 1,8 В достигается предельный диффузионный ток парциального процесса окисления ионов  $Pb^{2+}$ , в то время как ток выделения кислорода продолжает расти при дальнейшем увеличении потенциала.

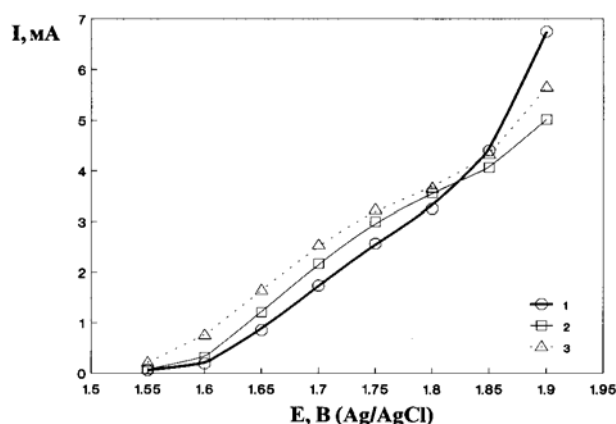


Рис. 4. Стационарные вольтамперные зависимости суммарного тока при электроосаждении  $PbO_2$  на Au-ВДЭ в 1М  $HClO_4$ , содержащем: 1 – 0,01 М  $Pb^{2+}$ ; 2 – 0,01 М  $Pb^{2+}$ +0,01 М  $F^-$ ; 3 – 0,01 М  $Pb^{2+}$  + 0,01 М  $F^-$ +0,01 М  $Fe^{3+}$ . Скорость вращения электрода 3100 об./мин

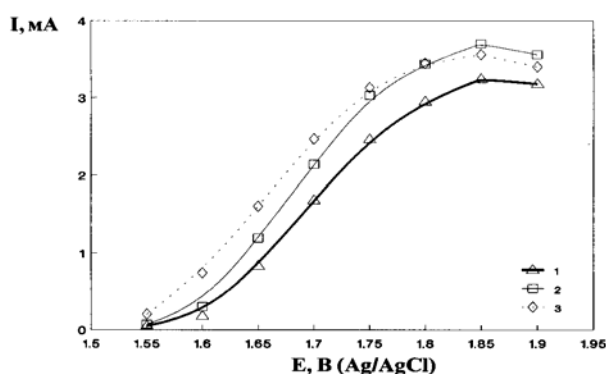


Рис. 5. Стационарные вольтамперные зависимости парциального тока процесса электроосаждения  $PbO_2$  на Au-ВДЭ в 1 М  $HClO_4$ , содержащем: 1 – 0,01 М  $Pb^{2+}$ ; 2 – 0,01 М  $Pb^{2+}$ +0,01 М  $F^-$ ; 3 – 0,01М  $Pb^{2+}$ +0,01 М  $F^-$ +0,01 М  $Fe^{3+}$ . Скорость вращения электрода 3100 об./мин

Следует отметить, что при более высоких потенциалах суммарная кривая в присутствии фторид-ионов в электролите идет ниже, чем в



электролите, не содержащем добавок (рис. 4), в то время как наблюдается рост выхода по току  $PbO_2$  (рис. 6). Данный эффект тем значительнее, чем больше скорость вращения электрода. При этом высокие значения выхода по току ( $VT > 90\%$ ) сохраняются вплоть до  $E_{oc} = 1,85$  В. Аналогичные явления наблюдаются и на платиновом электроде как в перхлоратных, так и в нитратных растворах (рис. 7). Полученные экспериментальные данные однозначно указывают на увеличение скорости образования диоксида свинца и торможение реакции выделения кислорода в присутствии фторид-ионов в растворе.

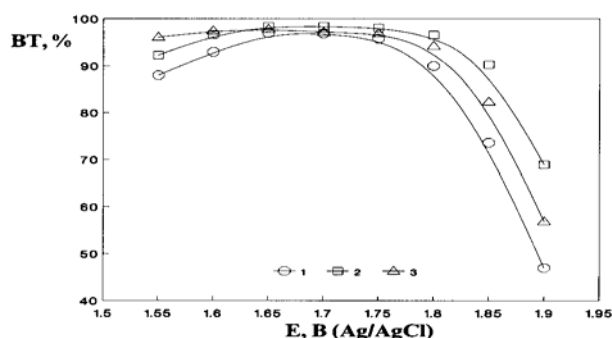


Рис. 6. Зависимость выхода по току  $PbO_2$  на Au-ВДЭ от потенциала осаждения в 1М  $HClO_4$ , содержащем: 1 – 0,01 М  $Pb^{2+}$ ; 2 – 0,01 М  $Pb^{2+} + 0,01$  М  $F^-$ ; 3 – 0,01 М  $Pb^{2+} + 0,01$  М  $F^- + 0,01$  М  $Fe^{3+}$ . Скорость вращения электрода 3100 об./мин

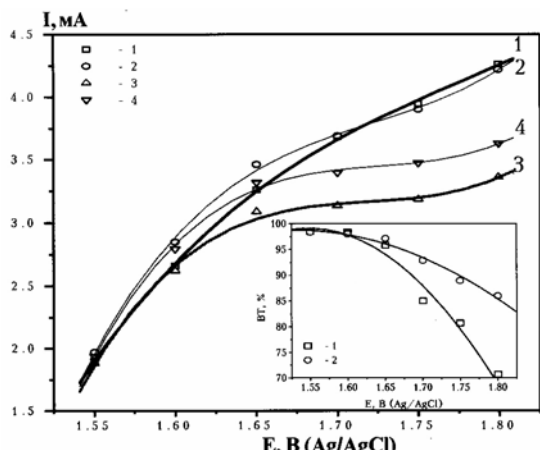


Рис. 7. Суммарные (1, 2) и парциальные (осаждения диоксида свинца) (3, 4) стационарные токи на Pt электроде в растворах: 1, 3 – 1 М  $HNO_3 + 0,01$  М  $Pb(NO_3)_2$ ; 2, 4 – 0,1 М  $HNO_3 + 0,01$  М  $Pb(NO_3)_2 + 0,01$  М  $NaF$ ; Вставка. Зависимость выхода по току  $PbO_2$  от потенциала осаждения в растворе 1 М  $HNO_3$ , содержащем: 1 –  $Pb(NO_3)_2$ ; 2 – 0,01 М  $Pb(NO_3)_2 + 0,01$  М  $NaF$ . Скорость вращения электрода 3100 об./мин

Для сопоставления основных закономерностей электроосаждения  $PbO_2$  из нитратных и

перхлоратных электролитов, содержащих ионы  $F^-$ , нами были рассчитаны гетерогенные константы скоростей по уравнению Коутецки-Левича из зависимости тока от скорости вращения электрода [6,9]. Как следует из табл. 1, при введении в раствор фторид-ионов константа скорости реакции электроокисления ионов  $Pb^{2+}$  возрастает как в перхлоратных, так и нитратных электролитах. При этом необходимо отметить, что в последнем случае она оказывается несколько ниже, что, очевидно, обусловлено влиянием природы фонового электролита на адсорбцию ионов  $F^-$  на диоксиде свинца.

Таблица 1  
Константы скорости реакции электроокисления  $Pb^{2+}$

Электролит	$k \cdot 10^4, \text{ м/с}$
1 М $HNO_3 + 0,02$ М $Pb(NO_3)_2$	6,0
1 М $HNO_3 + 0,02$ М $Pb(NO_3)_2 + 0,02$ М $NaF$	8,5
1 М $HClO_4 + 0,02$ М $Pb(NO_3)_2$	6,0
1 М $HClO_4 + 0,02$ М $Pb(NO_3)_2 + 0,02$ М $NaF$	9,3

Исходя из полученных данных о характере влияния  $F^-$  на электроосаждение диоксида свинца можно сделать предположение об участии хемосорбированного кислорода с достаточно высокой прочностью связи с поверхностью электрода (инертные кислородсодержащие частицы) в химической стадии образования промежуточного продукта исследуемого процесса [11,13–15]. При этом в отсутствие перемешивания раствора поверхностная концентрация таких частиц определяется величиной адсорбции фторид-ионов, зависящей от их объемной концентрации в растворе. Как следует из данных рентген-фотоэлектронной спектроскопии (РФС), в поверхностном слое диоксида свинца, осажденного из электролитов с добавками фторид-ионов, обнаружен фтор. Его содержание в покрытии составляет от 1 до 4 атомных процентов в зависимости от состава электролита и условий осаждения (табл. 2).

Таблица 2  
Зависимость содержания фтора в  $PbO_2$  от состава электролита при анодной плотности тока 4  $\text{мА/см}^2$

Электролит осаждения:	Содержание F в осадке, атомные %
0,1 М $HNO_3 + 0,1$ М $Pb(NO_3)_2 + 0,01$ М $NaF$	0,98
$+ 0,02$ М $NaF$	3,01
$+ 0,01$ М $NaF + 0,01$ М $Fe(NO_3)_3$	4,29

Согласно данным РФС фтор ассоциирован со свинцом в местах катионных вакансий, поскольку обнаруженная величина энергии связи наиболее близка к  $F1s$  в  $PbF_2$  (683,6 эВ).

Исходя из сделанных предположений эффекты значительного увеличения скорости окис-

ления ионов свинца в присутствии  $F^-$  при высоких скоростях вращения электрода обусловлены, вероятно, неравновесным характером адсорбции ионов, связанным с транспортными затруднениями по доставке фторид-ионов из объема раствора к поверхности электрода взамен включенных в покрытие. С увеличением объемной концентрации фторид-ионов в электролите и скорости вращения электрода будет возрастать степень заполнения поверхности электрода ионами  $F^-$ , что приведет в свою очередь к увеличению поверхностной концентрации инертных кислородсодержащих частиц на поверхности электрода и, соответственно, возрастанию скорости образования диоксида свинца.

Таким образом, природа хемосорбированных кислородсодержащих частиц, участвующих в образовании промежуточных продуктов, будет оказывать влияние на скорость реакции электроокисления  $Pb^{2+}$ . Введение в электролит и адсорбция ионов фтора может способствовать увеличению концентрации активных центров (инертных кислородсодержащих частиц с высокой прочностью связи), которые, взаимодействуя в химической стадии с ионами свинца, образуют промежуточный кислородсодержащий продукт типа  $Pb(OH)^{2+}$ . Это в свою очередь приведет к увеличению скорости образования диоксида свинца.

Полученные экспериментальные данные также позволяют сделать предположения о механизме модифицирования диоксида свинца ионами фтора. Процесс модифицирования, вероятно, включает в себя стадии доставки  $F^-$  из объема электролита к поверхности растущего оксида и его адсорбцию на поверхности. Затем в химической стадии взаимодействия с  $Pb^{2+}$  в местах катионных вакансий фтор включается в объем оксида с образованием  $PbF_2$ . Адсорбируясь на поверхности, и образуя в объеме оксида химическое соединение, фтор должен частично замещать  $OH^-$  и кристаллизационную воду, компенсирующую заряд  $Pb^{2+}$ .

#### Выводы

Установлено, что ионные добавки не влияют на механизм электроосаждения диоксида свинца несмотря на их адсорбцию на электроде, приводящую к изменению числа активных центров на поверхности электрода и скорости осаждения;

Добавки, приводящие к увеличению числа лабильных кислородсодержащих частиц на поверхности электрода, приводят к снижению скорости образования  $PbO_2$ , в то время как рост количества прочносвязанных частиц вызывает увеличение скорости реакции, что указывает на участие последних в процессе электросинтеза

диоксида свинца;

Механизм внедрения ионов в растущий диоксид свинца, включает в себя стадии адсорбции и ионного обмена добавок с замещением  $Pb^{2+}$  в гидратированной или  $Pb^{4+}$  в кристаллической зонах  $PbO_2$  для катионов и  $OH^-$  в гидратированной зоне для анионов;

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *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.* – 2016. – Vol.20. – P.875-893.
2. *Chaplin B.P.* Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications // *Environ. Sci.: Processes Impacts.* – 2014. – Vol.16. – P.1182-1203.
3. *Li X., Pletcher D., Walsh F.C.* Electrodeposited lead dioxide coatings // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – Vol.40. – P.3879-3894.
4. *Liu Y., Liu H.* Comparative studies on the electrocatalytic properties of modified  $PbO_2$  anodes, *Electrochim. Acta.* – 2008. – Vol.53. – P.5077-5083.
5. *Electrocatalysis of the anodic oxygen transfer reaction* / R. Vargas, C. Borrás, J. Mostany et al. // *Bol. Acad. C. Fis. Mat. Nat.* – 2011. – Vol.71. – P.37-56.
6. *Bi-doped  $PbO_2$  anodes: electrodeposition and physicochemical properties* / O. Shmychkova, T. Luk'yanenko, A. Velichenko et al. // *Electrochim. Acta.* – 2013. – Vol.111. – P.332-338.
7. *Electrodeposition of Ce-doped  $PbO_2$*  / O. Shmychkova, T. Luk'yanenko, A. Velichenko et al. // *J. Electroanal. Chem.* – 2013. – Vol.706. – P.86-92.
8. *Physico-chemical properties of  $PbO_2$ -anodes doped with  $Sn^{4+}$  and complex ions* / O. Shmychkova, T. Luk'yanenko, R. Amadelli et al. // *J. Electroanal. Chem.* – 2014. – Vol.717-718. – P.196-201.
9. *Electrodeposition of  $Ni^{2+}$ -doped  $PbO_2$  and physicochemical properties of the coating* / O. Shmychkova, T. Luk'yanenko, R. Amadelli [et al.] // *J. Electroanal. Chem.* – 2016. – Vol. 774. – P. 88-94.
10. *Trasatti S., Lodi G.* Properties of conductive transition metal oxides with rutile-type structure. Electrodes of conductive metallic oxides. Part A. - Amsterdam: Elsevier. - 1980. – P.301-358.
11. *Lead dioxide electrodeposition and its application: influence of fluoride and iron ions* / A.B. Velichenko, S.V. Kovalyov, A.N. Gnatenko et al. // *J. Electroanal. Chem.* – 1998. – Vol.454. – P.203-208.
12. *Velichenko A.B., Girenko D.V., Danilov F.I.* Electrodeposition of lead dioxide at an Au electrode // *Electrochim. Acta.* – 1995. – Vol.40. – P.2803-2807.
13. *Kinetics of electrocrystallization of  $PbO_2$  on glassy carbon electrodes. Partial inhibition of the progressive three-dimensional nucleation and growth* / J. Gonzalez-Garcia, F. Gallud, J. Iniesta et al. // *J. Electrochem. Soc.* – 2000. – Vol.147. –

P.2969-2974.

14. Kinetics of electrocrystallization of PbO<sub>2</sub> on glassy carbon electrodes. Influence of the electrode rotation / J. Gonzalez-Garcés, F. Gallud, J. Iniesta et al. // *Electroanalysis*. – 2001. – Vol.13. – P.1258-1264.

15. Velichenko A.B., Devilliers D. Electrodeposition of fluorine-doped PbO<sub>2</sub>// *J. Fluorine Chem.* – 2007. – Vol.128. – P.269-276.

Поступила в редакцию 20.10.2016

#### INFLUENCE OF ANIONIC DOPANTS ON LEAD DIOXIDE ELECTRODEPOSITION FROM NITRATE ELECTROLYTES

O.B. Shmychkova, T.V. Luk'yanenko, D.V. Girenko, A.B. Velichenko

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

*It has been revealed that the significant delay of the current corresponding to the induction period is observed in the presence of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ions, indicating the increase in the concentration of the intermediate product in the process of electrodeposition of lead dioxide. The introduction of PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ions into the solution leads to a significant increase in the induction period and the reaction of Pb(II) oxidation is almost completely inhibited. It is shown that in both cases poorly soluble compounds are formed facilitating the attachment of intermediate products of the electrochemical reaction of Pb(II) oxidation to the electrode surface. In the presence of sulphate ions electroactive compounds are formed, so the induction period of the formation of lead dioxide decreases. With the introduction of phosphate ions there is although a stabilization of the intermediates, but they are inert and block the active sites of the electrode surface, resulting in no increase in the current on the current-time transient. Based on the data of the influence of F<sup>-</sup> on electrodeposition of lead dioxide, it has been found that the chemisorbed oxygen species with a sufficiently highly bonded to the electrode surface are involved in the chemical step of the formation of intermediate.*

**Keywords:** lead dioxide; electrodeposition; nitrate electrolyte; kinetic regularities; anionic additives.

#### REFERENCES

- 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. A review. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2016, vol. 20, pp. 875-893.
- Chaplin B.P. Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2014, vol. 16, pp. 1182-1203.
- Li X., Pletcher D., Walsh F.C. Electrodeposited lead dioxide coatings. *Chemical Society Reviews*, 2001, vol. 40, pp. 3879-3894.
- Liu Y., Liu H. Comparative studies on the electrocatalytic properties of modified PbO<sub>2</sub> anodes. *Electrochimica Acta*, 2008, vol. 53, pp. 5077-5083.
- Vargas R., Borrás C., Mostany J., Scharifker B.R. Electrocatalysis of the anodic oxygen transfer reaction. *Boletín de la Academia de Ciencias Físicas, Matemáticas y Naturales (Caracas)*, 2011, vol. 71, pp. 37-56.
- Shmychkova O., Luk'yanenko T., Velichenko A., Meda L., Amadelli R. Bi-doped PbO<sub>2</sub> anodes: electrodeposition and physico-chemical properties. *Electrochimica Acta*, 2013, vol. 111, pp. 332-338.
- Shmychkova O., Luk'yanenko T., Velichenko A., Amadelli R. Electrodeposition of Ce-doped PbO<sub>2</sub>. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2013, vol. 706, pp. 86-92.
- Shmychkova O., Luk'yanenko T., Velichenko A., Amadelli R. Physico-chemical properties of PbO<sub>2</sub>-anodes doped with Sn<sup>4+</sup> and complex ions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2014, vol. 717-718, pp. 196-201.
- Shmychkova O., Luk'yanenko T., Amadelli R., Velichenko A. Electrodeposition of Ni<sup>2+</sup>-doped PbO<sub>2</sub> and physico-chemical properties of the coating. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016, vol. 774, pp. 88-94.
- Trasatti S., Lodi G., *Properties of conductive transition metal oxides with rutile-type structure. Electrodes of conductive metallic oxides. Part A.* Elsevier, Amsterdam, 1980, pp. 301-358.
- 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.
- Velichenko A.B., Girenko D.V., Danilov F.I. Electrodeposition of lead dioxide at an Au electrode. *Electrochimica Acta*, 1995, vol. 40, pp. 2803-2807.
- Gonzalez-García J., Gallud F., Iniesta J., Montiel V., Aldaz A., Lasia A. Kinetics of electrocrystallization of PbO<sub>2</sub> on glassy carbon electrodes. Partial inhibition of the progressive three-dimensional nucleation and growth. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, vol. 147, pp. 2969-2974.
- Gonzalez-García J., Gallud F., Iniesta J., Montiel V., Aldaz A., Lasia A. Kinetics of electrocrystallization of PbO<sub>2</sub> on glassy carbon electrodes. Influence of the electrode rotation. *Electroanalysis*, 2001, vol. 13, pp. 1258-1264.
- Velichenko A.B., Devilliers D. Electrodeposition of fluorine-doped PbO<sub>2</sub>. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2007, vol. 128, pp. 269-276.