

Введение Диоксид свинца PbO_2 , состоящий, как правило, из сросшихся наночастиц, обычно обнаруживают на поверхности водопроводных труб (в состав материала которых входит свинец), подверженных действию хлорированной питьевой воды [1-3]. В то время как свободный хлор широко применяется для дезинфекции, многие системы коммунального обеспечения заменяют хлор на хлорамин, чтобы снизить влияние образующихся побочных продуктов [4]. Из-за сложности превращений $Pb(II)/PbO_2$ и их причастности к качеству воды важно понять механизм реакций, контролирующих окисление $Pb(II)$ до PbO_2 и уменьшение последнего. Недавние исследование редокс-системы $Pb(II)/PbO_2$ в условиях, относящихся к питьевой воде, показали роль $Pb(III)$ -интермедиатов в образовании поверхностной фазы PbO_2 . Например, восстановление PbO_2 до $Pb(II)$ с помощью бромидов в кислой среде предположительно протекает в две одноэлектронные ступени с образованием поверхностного интермедиата $Pb(III)$ [5]. Исследование окисления хлором соединений $Pb(II)$ в твердом состоянии также предполагает образование промежуточных частиц до образования фазы PbO_2 [6,7]. При систематическом изучении образования и редокс свойств интермедиатов $Pb(III)$ в системе $Pb(II)/PbO_2$ был применен метод вращающегося дискового электрода с кольцом в течение электрохимического осаждения и восстановления PbO_2 [8]. Эти результаты показали, что интермедиаты $Pb(III)$ играют важную роль в реакциях превращения $Pb(II)$ до $Pb(IV)$. Целью настоящей работы является исследование окислительно-восстановительных свойств системы $Pb(II)/PbO_2$ в растворе, содержащем $Pb(ClO_4)_2$, на фоне $0,1 \text{ M NaClO}_4$ при значении $pH = 5,0$, близком к питьевой воде, используя методы циклической вольтамперометрии (ЦВА) и вращающегося дискового электрода. Экспериментальная часть

Электрохимические измерения проводили в стеклянной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с разделенными катодным и анодным пространствами. Рабочий электрод представлял собой торец золотого стержня с чистотой металла 99,99%, запрессованного в тефлон. Перед каждым опытом золотой электрод диаметром 1 мм обезжиривали порошком венской извести, промывали проточной и дистиллированной водой, полировали с помощью микроалмазной пасты с размером частиц 1,0 мкм, ополаскивали в этаноле, после чего выдерживали 30 с в концентрированной азотной кислоте промывали сначала дистиллированной, а затем бидистиллированной водой. Вспомогательным электродом являлась платиновая пластина. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) снимали на потенциостате IPC Pro MF на стационарном электроде при скоростях развертки $V = 0,020 \dots 0,150 \text{ В/с}$, а также на вращающемся дисковом электроде ($n = 500 \dots 2000 \text{ об/мин}$) при скорости развертки потенциала $V = 0,075 \text{ В/с}$. В качестве записывающего устройства использовали персональный компьютер. Электрохимические потенциалы измеряли и приведены в статье относительно хлорид-серебряного электрода. Исследуемые растворы готовили

из реактивов марки «х.ч.» на бидистиллированной воде. Кислотность растворов измеряли на приборе рН-150М со стеклянным электродом ЭС-10601/7, предварительно отградуированным по стандартным буферным растворам, с точностью ± 0.05 единиц рН. Электрохимические исследования проводили в естественно аэрируемых растворах при температуре 293 К. Рис. 1 – Циклические вольтамперограммы для раствора: $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 - 0,003 \text{ М}$; $\text{NaClO}_4 - 0,1 \text{ М}$; $\text{pH} = 5,0$. Номер цикла указан на ЦВА. Штриховой линией обозначена ЦВА для фонового раствора $0,1 \text{ М NaClO}_4$. $V = 0,02 \text{ В/с}$ На рис. 1 приведена циклическая вольтамперограмма золотого электрода в фоновом растворе $0,1 \text{ М NaClO}_4$. Потенциал разворачивали, начиная от стационарного потенциала золотого электрода, в анодном направлении до $E = 1,6 \text{ В}$, затем – в катодном направлении. В литературе [9-14] при описании фоновой кривой на ЦВА в анодной области потенциалов выделяют три участка. Очень малые анодные токи в области потенциалов $+0,2 \text{ В}$ соответствуют зарядению двойного электрического слоя. Предволна в области потенциалов от $+0,2 \text{ В}$ до $+0,8 \text{ В}$ отвечает так называемой «предоксидной» области, которая возникает благодаря образованию субмолекулярного слоя AuOH . Основная волна, которая наблюдается при потенциалах $+0,9...+1,4 \text{ В}$, связана с образованием поверхностного оксида AuO . При потенциалах $> 1,4 \text{ В}$ ток экспоненциально возрастает благодаря выделению кислорода. При обратном сканировании потенциала фиксируются три катодных пика, один из которых K1 при $E = 0,7 \text{ В}$ отвечает восстановлению оксида золота AuO . Охарактеризованные области ЦВА можно наблюдать в наших исследованиях, если фоновую кривую записать при $V = 0,075 \text{ В/с}$. Доказательство существования субмолекулярного слоя AuOH получено в работах [14, 15]. Начальное окисление монокристаллов золота в области потенциалов $+0,2...+0,8 \text{ В}$ в слабокислой ($\text{pH} 5,2$), нейтральной ($\text{pH} 7,2$) и щелочной ($\text{pH} 10,8$) средах исследовано методом вольтамперометрии и электроотражения [15]. Относительное положение анодного и катодного пиков на ЦВА и их слабая зависимость от скорости развертки потенциала, а также характер спектров электроотражения позволили авторам сделать вывод, что пики могут быть отнесены к процессу медленной адсорбции-десорбции, который требует небольшое количество заряда. Реакция на поверхности электрода в исследованной области потенциалов в щелочной и нейтральной средах протекает с участием адсорбированных OH^- -ионов, в кислой среде – адсорбированных молекул воды. Дальнейшее подтверждение существования субмолекулярного слоя AuOH было получено при исследовании адсорбции воды на золотом электроде в растворе $0,1 \text{ М HClO}_4$ методом электрохимической кварцевой микрогравиметрии [6]. Значительное увеличение массы электрода в области потенциалов $E = 0,5... 0,9 \text{ В}$ интерпретировалось на основе адсорбции H_2O через водородное связывание с субмолекулярным слоем AuOH , генерируемым в «предоксидной» области. Рис. 2 – Циклические

вольтамперограммы для раствора: $Pb(ClO_4)_2 - 0,003 \text{ M}$; $NaClO_4 - 0,1 \text{ M}$; $pH = 5,0$. Номер цикла указан на ЦВА. $V = 0,150 \text{ В/с}$ Добавление в фоновый раствор $0,003 \text{ M}$ $Pb(ClO_4)_2$ приводит к изменению профиля ЦВА (рис.1, кривые 1-6), который видоизменяется при многократном циклировании потенциала. На первом цикле (кривая 1) в анодной области, начиная от стационарного потенциала, наблюдается предволна и анодный пиковый ток A_2 при $E = +1,4 \text{ В}$, который отвечает окислению ионов $Pb(II)$. На втором цикле в области потенциалов $+0,8... +1,1 \text{ В}$ появляется новая волна A_1 . С увеличением числа циклов пик тока первой волны A_1 монотонно возрастает, а рост тока окисления ионов $Pb(II)$ замедляется, причем отношение токов пиков iA_1/iA_2 возрастает и на шестом цикле (кривая 6) $iA_1/iA_2 \approx 1$. С увеличением скорости развертки потенциала наблюдается изменение профиля анодного пика A_1 : резкий пик трансформируется в предельный ток, при $V = 0,100 \text{ В/с}$ он размывается, а при $V = 0,150 \text{ В/с}$ анодный пик A_1 вовсе исчезает (рис. 2). В таблице 1 приведены отношения анодных токов A_1, A_2 в зависимости от скорости развертки потенциала для различных циклов. Как следует из таблицы 1, отношение iA_1/iA_2 возрастает с увеличением числа циклов и уменьшается с увеличением скорости развертки потенциала. Для выявления природы анодных пиков A_1 и A_2 были построены графики в координатах $iA_1 - V^{1/2}$, $iA_2 - V^{1/2}$ для различных циклов, номер цикла указан на кривой (рис. 3). Как следует из рис. 3, величина тока, отвечающая пику A_1 , практически не зависит от скорости развертки потенциала для любого цикла, тогда как ток пика A_2 возрастает с увеличением скорости развертки потенциала. Независимость тока пика A_1 от скорости развертки потенциала позволяет высказать предположение об адсорбционной природе этого пика. В пользу этой гипотезы свидетельствует исчезновение пика A_1 с увеличением скорости развертки потенциала (рис. 2). Очевидно, что при больших скоростях развертки промежуточные частицы не накапливаются на поверхности электрода в количестве, необходимом для возникновения пика A_1 . Таблица 1 - Отношение анодных токов A_1, A_2 при различной скорости развертки потенциала. Состав раствора: $Pb(ClO_4)_2 - 0,003 \text{ M}$; $NaClO_4 - 0,1 \text{ M}$; $pH = 5,0$. $v, \text{ В/с}$

цикл	iA_1 / iA_2
2-й цикл	0,020
3-й цикл	0,275
4-й цикл	0,476
5-й цикл	0,680
6-й цикл	0,050
7-й цикл	0,180
8-й цикл	0,385
9-й цикл	0,448
10-й цикл	0,075
11-й цикл	0,210
12-й цикл	0,320
13-й цикл	0,440
14-й цикл	0,100
15-й цикл	0,200
16-й цикл	0,290
17-й цикл	0,340
18-й цикл	$v, \text{ В/с}$
19-й цикл	iA_1 / iA_2
20-й цикл	0,020
21-й цикл	0,800
22-й цикл	1,040
23-й цикл	0,050
24-й цикл	0,546
25-й цикл	0,690
26-й цикл	0,075
27-й цикл	0,580
28-й цикл	0,540
29-й цикл	0,100
30-й цикл	0,440
31-й цикл	0,460

Рис. 3 - Зависимость $iA_1 - V^{1/2}$, $iA_2 - V^{1/2}$ для различных циклов. Состав раствора: $Pb(ClO_4)_2 - 0,003 \text{ M}$; $NaClO_4 - 0,1 \text{ M}$; $pH = 5,0$ На рис. 1 в катодной области наблюдаются три катодных пика K_1, K_2 и K_3 . При малой скорости развертки потенциала $V = 0,020 \text{ В/с}$ ток катодных пиков K_1 и K_2 практически не зависит от числа циклов сканирования, тогда как ток катодного пика K_3 возрастает с увеличением числа циклов. С ростом скорости развертки потенциала (рис.2) токи пиков K_1 и K_2 начинают возрастать, а ток катодного пика K_3 уменьшается. Это позволяет предположить, что ток пика K_3 обусловлен не только восстановлением частиц PbO_2 ,

образующихся на поверхности электрода в области потенциалов пика А2, величина которого устойчиво возрастает с увеличением скорости развертки потенциала в отличие от пика К3. По-видимому, катодный пик К3 соответствует как восстановлению PbO_2 , так и восстановлению интермедиата, формирующегося в области потенциалов пика А1. Исчезновение интермедиата с увеличением скорости развертки потенциала (рис. 2) приводит к уменьшению величины тока пика К3. Рис. 4 – Циклические вольтамперограммы, записанные на вращающемся золотом электроде при $n = 2000$ об/мин. Номер цикла указан на ЦВА. $V = 0,075$ В/с. Состав раствора: $Pb(ClO_4)_2 - 0,003$ М; $NaClO_4 - 0,1$ М; $pH = 5,0$ На рис. 4 в качестве примера приведены ЦВА многократного циклирования, записанные на вращающемся дисковом электроде. При увеличении скорости вращения электрода от 500 до 2000 об/мин анодные пики А1, А2 и катодный пик К3 возрастают, а катодные пики К1, К2 исчезают. Значения токов А1, А2 и К3, соответствующие 6 циклу сканирования потенциала при различной скорости вращения электрода, приведены в таблице 2. Используя значения токов шестого цикла, построены графические зависимости в координатах $i - n^{1/2}$ (рис. не приводится). Для пика А2 ток пропорционален $n^{1/2}$ и, следовательно, процесс контролируется конвективной диффузией [16]. Ток пика А1 слабо зависит от скорости вращения электрода и, очевидно, процесс протекает в кинетическом режиме, что касается пика К3, то электродный процесс в этой области потенциалов протекает в диффузионно-кинетическом режиме. Сделанные выводы справедливы для электродных процессов, протекающих при скорости развертки $V = 0,075$ В/с.

Таблица 2 – Значения токов А1, А2, К3 при различной скорости вращения дискового электрода (6-ой цикл сканирования потенциала).

об/мин	i_{A1} , мкА	i_{A2} , мкА	i_{K3} , мкА
500	90	90	125
1000	107	120	163
1500	113	150	175
2000	113	170	188

Приведенные экспериментальные результаты, полученные методом циклической вольтамперометрии и вращающегося дискового электрода, позволяют предположить, что пик А1 возникает в результате образования интермедиата, формирующегося на поверхности электрода. Отметим, что пик А1 в области потенциалов $+0,9 \dots +1,1$ В (рис. 1) возникает только на втором цикле и, как показано в работе [8], в растворах с значением $pH > 2$. В исследованиях, выполненных в растворах $HClO_4$ на золотом электроде, на ЦВА обсуждаемая волна визуально не обнаруживается [11-14], однако скорость осаждения PbO_2 возрастает при многократном циклировании. Как считают авторы, электроосаждение PbO_2 протекает со значительной скоростью только при потенциалах, соответствующих одновременному выделению кислорода и реакция $H_2O \rightleftharpoons OH_{ads} + H^+ + e$ является необходимой ступенью в образовании и росте PbO_2 . Некоторые авторы обозначают адсорбированные гидроксил радикалы как $AuOH$, и считают, что они проявляют электрокаталитические свойства и являются предпосылкой для многочисленных анодных реакций с

переносом кислорода, включая реакцию окисления Pb(II) до PbO₂ [18-23]. Не исключается, что OH● радикалы могут возникнуть после первого цикла на поверхности электрохимически осажденного PbO₂ [8] и следующей химической стадией является взаимодействие гидроксил радикалов с ионами свинца (II) с образованием интермедиата, который затем окисляется электрохимически с образованием PbO₂. Возникает вопрос, каков состав интермедиата? Краткий обзор литературных источников, в которых использовался вращающийся дисковый электрод с кольцом для обнаружения интермедиатов, представлен в [17]. Авторы последней работы, исследуя осаждение и восстановление PbO₂ из ацетатных растворов, обнаружили на кольце растворимые виды Pb(IV) [17]. Образование Pb(IV) интерпретировалось как доказательство существования интермедиата Pb(III), который подвергается быстрому диспропорционированию с образованием видов Pb(II) и Pb(IV). Возникновение растворимых интермедиатов наблюдалось при анодном электроосаждении и катодном растворении PbO₂ в растворах HClO₄ [12]. Растворимыми интермедиатами являются соединения Pb(IV) в виде PbO₂⁺ или Pb(OH)₂²⁺, а также частицы Pb(III) в виде адсорбированного интермедиата при осаждении PbO₂. В общем, исследования по обнаружению интермедиатов в процессе осаждения и восстановления PbO₂ выполнены в растворах, содержащих азотную, серную, хлорную, уксусную кислоты. В отличие от цитируемых работ в [8], исследования проведены в растворах с различной кислотностью (pH = 3...5) на фоне 0,1 М NaClO₄. Как показано в этой работе осаждение и восстановление PbO₂ сопровождается образованием по крайней мере двух интермедиатов. Один из них представляет собой растворимое соединение Pb(III), которое подвергается в дальнейшем трансформации с образованием иммобилизованных наночастиц PbO₂. Образование этого интермедиата ускоряется гидроксил радикалами OH●. Из анализа приведенных данных, полученных методом вращающегося дискового электрода с кольцом, очевидно, что наиболее вероятным интермедиатом является растворимое соединение Pb(III). Все имеющиеся литературные данные, которые рассматривают механизм электроосаждения диоксида свинца из кислых растворов [11], можно подразделить на две группы. В более ранних работах приводится схема осаждения, которая включает несколько стадий: H₂O + OH⁻ + H⁺ + e → OH_{ads} (1) Pb²⁺ + OH_{ads} + OH⁻ → Pb(OH)_{2,ads} (2) Pb²⁺ + OH_{ads} + OH⁻ → Pb(OH)_{2,ads} + e (3) Pb(OH)_{2,ads} → PbO₂ + 2H⁺ (4) и предполагается, что продукты реакций (2) и (3) нерастворимы и адсорбируются на электроде. В более поздних работах [8, 12, 17], показано существование растворимых интермедиатов, генерируемых в процессе осаждения диоксида свинца. Однако, только в работе [8] рассматривается химическая природа интермедиата, в которой для установления состава и структуры интермедиата было проведено квантово-химическое моделирование реакций с участием ионов Pb(II) и Pb(III). Квантово-химические расчеты показали, что в водном растворе

термодинамически наиболее вероятным является существование ионов свинца(II) в виде аквагидрокомплексов $Pb(OH)(H_2O)_4^+$ и $Pb(OH)_2(H_2O)_2$, которые, окисляясь гидроксил радикалами, образуют интермедиаты Pb(III) состава $Pb^{III}(OH)_2(H_2O)_4^{\bullet+}$, $Pb^{III}(OH)_3(H_2O)_2^{\bullet}$. Основываясь на полученных нами экспериментальных данных, и учитывая результаты квантово-химических расчетов [8], электроосаждение диоксида свинца можно представить схемой: $H_2O \text{ @ } OH_{ads} + H^+ + e \text{ @ } Pb^{II}OH(H_2O)_4^+ + OH^{\bullet}_{ads} \text{ @ } Pb^{III}(OH)_2(H_2O)_4^{\bullet+}_{ads}$ или $Pb^{II}OH(H_2O)_4^+ + OH^{\bullet}_{ads} \text{ @ } Pb^{III}(OH)_3(H_2O)_2^{\bullet}_{ads}$ $Pb^{III}(OH)_2(H_2O)_4^{\bullet+} \text{ @ } PbO_2 + 4H_2O + 2H^+ + e$ Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют сделать следующие выводы: 1. На циклической вольтамперограмме при многократном циклировании перед пиком осаждения PbO_2 возникает пик A_1 , который соответствует формированию интермедиата. 2. Исчезновение пика A_1 на ЦВА с увеличением скорости развертки потенциала, а также характер графических зависимостей $i_{A1} - V^{1/2}$, $i_{A1} - n^{1/2}$ свидетельствуют о формировании интермедиата на поверхности электрода. 3. При катодном сканировании потенциала на ЦВА наблюдаются три пика K_1 , K_2 , K_3 , причем пик K_3 соответствует восстановлению PbO_2 , осажденному на электродной поверхности. Катодный пик K_3 уменьшается с увеличением скорости развертки потенциала, и, по-видимому, ток пика K_3 обусловлен как восстановлением PbO_2 , так и восстановлением интермедиата, концентрация которого уменьшается с увеличением скорости развертки потенциала. 4. Процесс осаждения PbO_2 состоит из нескольких стадий. Первая стадия включает образование адсорбированных гидроксил радикалов. На второй стадии гидроксил радикалы взаимодействуют с ионами свинца (II) с образованием адсорбированного интермедиата, который на следующей стадии десорбируется и окисляется электрохимически до PbO_2 .