

УДК 541.6+544.1

КАТОДНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ В ВОДНЫХ ФОСФАТ-МОЛИБДАТНЫХ РАСТВОРАХ ХИТОЗАНА КАК СПОСОБ УСИЛЕНИЯ ГИДРИДООБРАЗУЮЩИХ И ГИДРИДОАККУМУЛИРУЮЩИХ СВОЙСТВ ТИТАНА

С. С. Попова¹, Хуссейн Али Хуссейн², И. И. Фролова¹, В. Ф. Абдуллин¹✉

¹Энгельский технологический институт (филиал)
ФГБОУ ВО «СГТУ имени Гагарина Ю. А.»

Россия, 413100, Энгельс, Саратовская обл., площадь Свободы, 17

²ФГБОУ «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.»
Россия, 410054, Саратов, ул. Политехническая, 77

✉ E-mail: tepeti@mail.ru

Поступила в редакцию: 19.11.2019 / Принята: 10.03.2020 / Опубликовано: 30.06.2020

Исследовано электрохимическое поведение Тi электрода в водных растворах состава $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{хитозан}$ методами кривых потенциал – время ($E-t$) при катодной поляризации в гальваностатическом режиме, бестоковой хронопотенциометрии, оптической микроскопии, рентгеноспектрального анализа и определения шероховатости путем измерения краевого угла смачивания.

Установлено, что на Тi электроде при катодной обработке в водных растворах состава $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{хитозан}$ протекают процессы окисления титана адсорбирующимися анионами Мо (VI) и внедрения катионов натрия и водорода в кристаллическую решетку титана через формирующийся на поверхности слой полимера хитозана, интеркалированного полимолибдат и полифосфатмолибдат ионами с образованием соединений состава $\text{Na}_{6+x}\text{Ti}_n\text{Mo}_{7-n}\text{O}_{24}$ (хитозан) и $\text{Na}_{7+y}\text{Ti}_2(\text{MoO}_4)_y(\text{PO}_4)_{3+y}$ (хитозан). Адсорбция полианионов и формирование слоя указанного состава происходит уже в отсутствие тока.

Ключевые слова: титан, молибдат натрия, фосфорная кислота, хитозан, катодное внедрение, модифицированные полиоксоанионами полимерные пленки.

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

Cathodic Modification in Aqueous Phosphate-Molibdate Solutions of Chitosan as a Way of Enhancing Hydride-Forming and Hydride-Accumulating Properties of Titanium

Svetlana S. Popova¹, <https://orcid.org/0000-0002-7877-671X>, tep@techn.sstu.ru
Hussein Ali Hussein², <https://orcid.org/0000-0003-0395-3256>, hussein-2010@mail.ru
Irina I. Frolova¹, <https://orcid.org/0000-0001-8909-6472>, tepsstu@mail.ru
Valerii F. Abdullin¹✉, <https://orcid.org/0000-0002-2099-1169>, abvallius@mail.ru

¹Engels' Technology Institute, Branch of Saratov State Technical University
17 pl. Svobody, Engels, Saratovskaya obl. 413100, Russia

²Yuri Gagarin State Technical University of Saratov
77 Polytechnicheskaya St., Saratov 410054, Russia

Received: 19 November 2019 / Accepted: 10 March 2020 / Published: 30 June 2020

The electrochemical behavior of Ti electrode in aqueous solutions containing $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{chitosan}$ was investigated by methods of potential – time ($E-t$) curves at cathodic polarisation in galvanostatic mode, currentless chronopotentiometry, optic microscopy, Xray spectral analysis of surface and determining roughness by measuring the wetting angle.

It was found that on Ti electrode in the time of cathodic treatment in aqueous solutions including $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{chitosan}$ oxidation of titanium by the adsorbing anions Mo(VI) and the incorporation of sodium and hydrogen cations into cristallic titanium lattice through the forming on the surface the layer of chitosan polymer intercalated by polymolibdate and polyphosphatmolibdate ions with the forming of the substances $\text{Na}_{6+x}\text{Ti}_n\text{Mo}_{7-n}\text{O}_{24}$ (chitosan) and $\text{Na}_{7+y}\text{Ti}_2(\text{MoO}_4)_y(\text{PO}_4)_{3+y}$ (chitosan) took place. The adsorption of polyanions and the formation of the layer of the indicated composition occurred already without current.

Keywords: titanium, chitosan, polymolybdates of sodium, phosphoric acid, cathodic incorporation, intercalation, adsorption, modified by polyoxianions polymeric layers.

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-2-99-111>

ВВЕДЕНИЕ

Создание эффективных комбинированных систем хранения водорода является одной из наиболее актуальных проблем водородной энергетики [1–3]. В этой связи большой научный и практический интерес представляет метод, основанный на использовании технологии направленного изменения концентрации дефектов в структуре металла или сплава и, соответственно, управление кинетикой сорбции водорода и сорбционной емкостью сорбирующего материала по водороду [4].

Весьма перспективными для этих целей могут оказаться титан, его сплавы, а также оксиды, оксофосфаты, оксофосфатмолибдаты, достаточно легко образующие на поверхности и в растворе гетеровалентные и гетероядерные полимолекулярные комплексы карбонной волокновой структуры [5–7].

Стандартный окислительно-восстановительный потенциал реакции разряда/ионизации титана (Ti) по водородной шкале равен 1.21 В. Несмотря на большую термодинамическую нестабильность, по сравнению, например, с железом (Fe) или цинком (Zn), титан более коррозионностоек благодаря большой склонности к пассивации. В большинстве водных растворов пассивация титана начинается при потенциале ≈ -0.3 В (по водородной шкале), а при 0.03 В и выше Ti полностью запассивирован [8, 9].

Титан и его сплавы всегда окислены, более того, содержат кислород в объеме [10]. Толщина оксидных слоев на Ti в зависимости от условий может меняться от 10–12 Å до сотен ангстрем и больше. Согласно емкостным измерениям [7–9] пассивность Ti определяется более тонким (барьерным) слоем на внутренней границе Me/оксид. Толщина его не превышает нескольких атомных слоев. Защитные свойства этого слоя опреде-

ляются не столько химической стойкостью, сколько торможением ионного (анодного) тока, т. е. степенью и характером его дефектности [10–14]. Оксиды нестехиометрического состава TiO_{2-x} проявляют полупроводниковые свойства. Пленки TiO_2 со структурой рутила и анатаза не обладают электронной проводимостью [9].

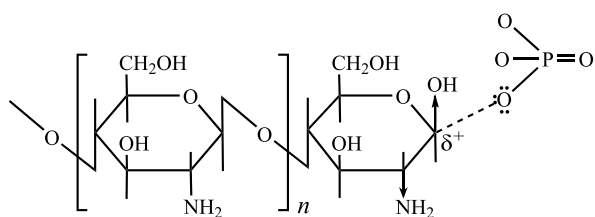
Сплав Ti с Mo (31–35 мас.%) имеет предел прочности 863 МПа, текучести 765 МПа, выносливости 284, удлинения 16_x и обладает уникальной устойчивостью в кислотах HCl и H_2SO_4 . Введение молибдена и водорода в Ti–Al сплав расширяет область существования β -фазы. Сплавы системы Ti–Mo, Ti–Al–Mo широко применяются в различных конструкциях в химической промышленности [8].

Важно отметить, что молибден, имея более низкое перенапряжение водорода, может выступать на начальном этапе активного состояния поверхности Ti как катодная добавка и облегчать переход сплава Ti–Mo в пассивное состояние, на что указывает сдвиг потенциала в положительную сторону [10].

Атомы Mo как электрохимически более положительного металла, имеют тенденцию к накоплению на поверхности [12–18]. Направленное воздействие на поверхностные и объемные свойства металла, концентрацию дефектов в его структуре, сорбционную емкость по водороду возможно путём электрохимического модифицирования состава, структуры и свойств поверхности по методу катодного внедрения, что является весьма перспективным и актуальным.

В этой связи большой интерес представляют сопутствующие электродные процессы в пленках электроактивных полимеров [14] с сопряженными двойными связями, так называемых «синтетических металлов», к которым можно отнести полимер хи-

хитозан – природный аминополисахарид – производное N-ацетил-D-глюкозамина, состоящее из n мономерных единиц 2-амино-2-дезоксид-D-глюкозы, соединенных между собой β -(1 → 4)-D-гликозидными связями, способный к образованию прочных комплексов с неорганическими кислотами (например, фосфорной), растворимых в воде [19, 20].



Фосфатный комплекс хитозана
Chitosan phosphate complex

Наряду с уникальностью свойств и простотой получения образуются хитозаном полиэлектролитные комплексы способны менять свое фазовое состояние при незначительном изменении внешних воздействий [20].

Настоящая работа посвящена исследованию природы и свойств формирующегося на поверхности титанового электрода при катодной поляризации вблизи бестокового потенциала слоя продуктов электрохимических превращений на межфазной границе в водных растворах фосфорной кислоты, содержащих молибдат натрия и хитозан.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Формирование поверхностных полимолибдатфосфатных слоев на титановом электроде марки ВТ-6 осуществляли в гальваностатическом режиме в диапазоне плотностей тока от 0.001 до 10 мА/см² и в потенциостатическом режиме при потенциале –2.6 В. В связи с тем, что бестоковый потенциал ($E_{б/т}$) рабочего электрода изменяется во времени ($E_{б/т} = f(t)$), электроды выдерживали в исследуемых растворах Na₂MoO₄·2H₂O (0.01 моль/л) и его смесей с H₃PO₄ (1 моль/л) без и с добавками хитозана (1 и 4 г/л) в течение 15–90 мин. Электрохимическую обра-

ботку проводили с помощью потенциостата-гальваностата марки Р-8S (ООО «Элинс», г. Черноголовка, Московская обл.). Во всех опытах потенциал электрода в исследуемых растворах измеряли относительно стандартного хлоридсеребряного электрода сравнения ($E_{Cl^-/AgCl,Ag}^0 = 0.222$ В). Проводилось три параллельных опыта.

При электролизе растворов молибдатов происходит адсорбция продуктов неполного восстановления на поверхности катода и блокировка его поверхности, что согласуется с литературными данными [13–15]. Согласно проведенным ранее исследованиям процесс в области потенциалов от $E_{б/т}$ до –1.5 В протекает с низкой скоростью и сопровождается при длительном электролизе значительным выделением водорода. Таким образом, выход по току для реакции электровосстановления молибдат-ионов зависит не только от рН и плотности тока, но и от времени электролиза. Поэтому, помимо влияния плотности тока, длительности электролиза, рН раствора, исследовалось влияние концентрации и степени дисперсности хитозана, которую варьировали путем изменения времени диспергирования чешуйчатых кристаллов хитозана в пределах 10–60 мин. Диспергирование хитозана осуществляли на электромельнице «Philips» (Нидерланды).

Состояние поверхности модифицированных электродов, элементный состав и структуру образующихся фаз исследовали с помощью методов оптической микроскопии в прямом и отраженном свете (микроскоп AxioYmagerA2m, Германия), сканирующей электронной микроскопии с использованием автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа MIRA 2 LMU (Tescan, Чехия), оснащенного системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350. Разрешающая способность микроскопа достигает 1 нм, а чувствительность детектора INCA Energy – 133 эВ/10 мм², что позволяет анализировать химические элементы от бериллия до плутония. Исследования проводились в режиме вакуума поряд-

ка 10^{-2} Па. Структуру образующихся фаз исследовали методом РФА с помощью дифрактометра ДРОН-4 (НПП «Буревестник», С.-Петербург) с использованием рентгеновской трубки с медным анодом ($\text{Cu K}\alpha$ излучение). Для анализа дифрактограмм использовалась база данных PCPDFWIN, v. 2.02, 1999 (Международный Центр по дифракционным данным (JCPDS)).

В работе также использовался метод бестоковой хронопотенциометрии и измерение краевого угла смачивания. Краевой угол смачивания (Θ) определяли методом капли [21].

Все исследования проведены при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Перед опытом поверхность титанового электрода подвергалась обезжириванию этанолом и механической полировке наждачной бумагой и влажным стеклянным порошком (после двойной декантации), нанесенным на фильтровальную бумагу. Наличие примесей в составе титанового электрода определяли путем микронзондового анализа.

Реактивы, использованные в работе: $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки «ч» ГОСТ 10931-71, H_3PO_4 марки «чда» ГОСТ 6552-80, хитозан чешуйчатый производства ООО «Хитозановые технологии» (г. Энгельс, Саратовская область), молекулярная масса 120 кДа, размер чешуек 0.1–3.0 мм. Все растворы готовили на бидистиллированной воде.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Особенности поведения молибдат-ионов обусловлены тем, что в растворе имеет место равновесие [5, 13, 17]:



При pH 3 преобладают гептамолибдат-ионы; при pH 9 – мономолибдат-ионы; при pH 6 – и те и другие. Таким образом, с введением фосфорной кислоты (в количестве 1 моль/л) в растворе должны преобладать ионы $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, в которых молибден находится в октаэдрическом окружении с высоким положительным зарядом на центральном атоме: для MoO_4^{2-} – +1.53, для MoO_3 – +1.56.

Это значительно облегчает его электрохимическую адсорбцию и встраивание продуктов восстановления в кристаллическую решетку поверхностного слоя, формирующегося на титановом катоде уже в момент погружения в раствор при разомкнутой цепи. На это указывает изменение $E_{6/T}$ (рис. 1). С введением фосфорной кислоты в растворе возможно образование полимолибдат-фосфатов щелочного металла (натрия), которые в кристаллическом состоянии, по данным РФА и ИКС [13–15], являются твердыми растворами замещения $\text{Na}_{1-y}\text{Me}_2^{\text{IV}}(\text{MoO}_4)_y(\text{PO}_4)_{3-y}$

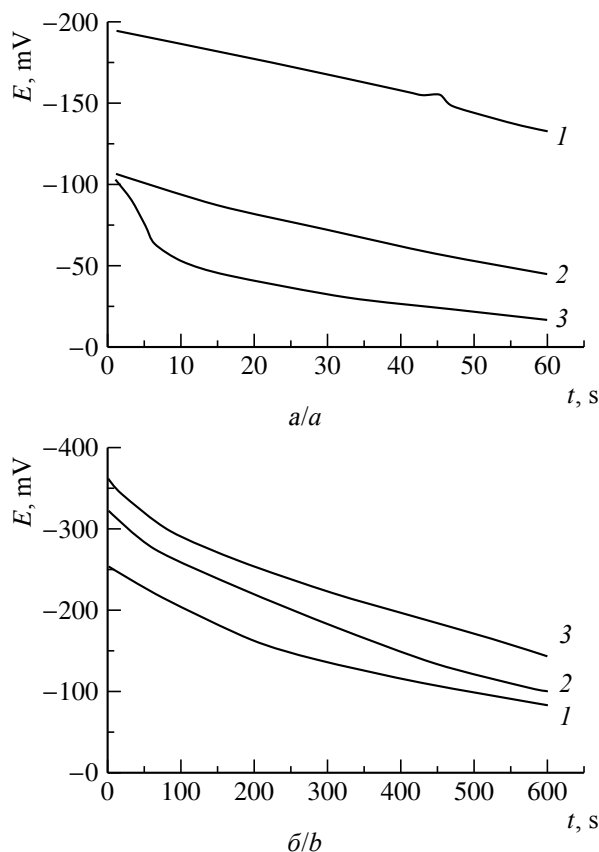


Рис. 1. Бестоковые хронопотенциограммы Ti электрода до (а) и после (б) катодной поляризации плотностью тока 1.00 mA/cm^2 в водных растворах: 1 – Na_2MoO_4 (0.01 моль/л), 2 – Na_2MoO_4 (0.01 моль/л) + H_3PO_4 (1 моль/л), 3 – Na_2MoO_4 (0.01 М) + H_3PO_4 (1 М) + хитозан (1 г/л, $t_{\text{дисперг}} = 10$ мин)

Fig. 1. Currentless chronopotentiograms of Ti electrode, before (a) and after (b) cathodic polarization at current density of 1.00 mA/cm^2 in aqueous solutions of: 1 – Na_2MoO_4 (0.01 M), 2 – Na_2MoO_4 (0.01 M) + H_3PO_4 (1M), 3 – Na_2MoO_4 (0.01 M) + H_3PO_4 (1M) + chitosan (1 g/l, $t_{\text{grind}} = 10$ min)

в области $0 \leq y \leq 0.6$. Эта область составов обусловлена размером щелочного катиона и существенным различием длин связей молибден – кислород и фосфор – кислород. Такие слои должны обладать высокими ионообменными свойствами. Фосфаты титана сами по себе в кислой области pH проявляют высокий селективный эффект относительно одновалентных катионов [3]. Согласно данным РФА и ИКС [14, 16], вплоть до температуры 600°C они сохраняют аморфную структуру и по химическому составу отвечают формуле $\text{Ti}(\text{OH})_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Образование Na-фазы на поверхности формирующегося слоя фосфатов ведет к расширению межслоевого пространства и облегчает процесс диффузии катионов из раствора в твердую фазу: при переводе фосфатов титана из водородной формы в солевую межслоевое расстояние увеличивается от 7.6 до 11 Å. Кристалличность возрастает при обработке в 1M растворе фосфорной кислоты вследствие замещения гидроксильных лигандов или молекул координированной воды на фосфатные группы, что согласуется с литературными данными [13, 14].

Величина бестокового потенциала в момент погружения титанового электрода в раствор $\text{Na}_2\text{MoO}_4(0.01)$ М составляет 0.20 В, с введением H_3PO_4 и хитозана смещается до -0.10 ± 0.01 В (рис. 1, а). После катодной поляризации в заданных условиях $E_{\delta/\text{T}}$ в момент размыкания цепи составил соответственно -0.38 , -0.32 , -0.26 В (рис. 1, б). К моменту установления стационарного состояния величина $E_{\delta/\text{T}}$ смещается в область значений -0.18 – -0.09 В. При этом наиболее высокое отрицательное значение $E_{\delta/\text{T}}$ зафиксировано в растворе, содержащем хитозан (см. рис. 1, б, кривая 3). Это позволяет говорить о том, что с введением хитозана в раствор и его адсорбцией на поверхности в виде фосфатных комплексов [18, 20] происходит структурирование формирующегося слоя продуктов, что может облегчать процесс переноса катионов (Na^+ , H_3O^+) и накопление их в материале электрода.

На рис. 2, а представлены гальваностатические кривые потенциал – время для Ti электрода в электролите состава: $\text{Na}_2\text{MoO}_4(0.01\text{M}) + \text{H}_3\text{PO}_4(1\text{M}) + \text{хитозан}(1\text{ г/л})$, при

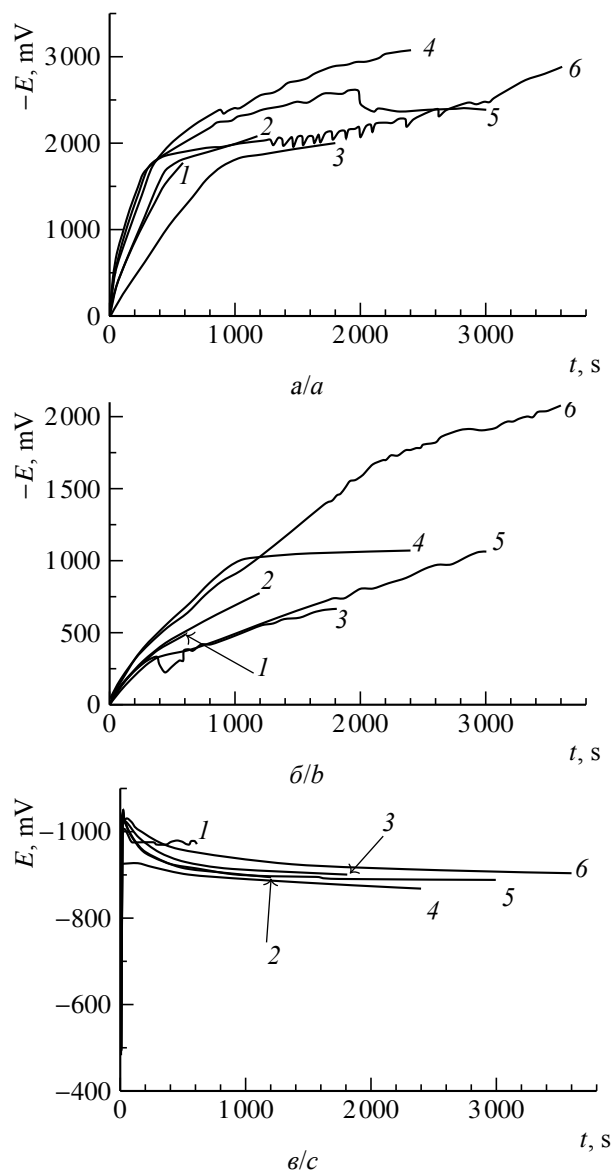


Рис. 2. Гальваностатические кривые титанового электрода при катодных плотностях тока, mA/cm^2 : а – 0.01, б – 0.05, в – 1.00 и различном времени поляризации, мин: 1–10, 2–20, 3–30, 4–40, 5–50, 6–60 в растворе состава: $\text{Na}_2\text{MoO}_4(0.01\text{M}) + \text{H}_3\text{PO}_4(1\text{M}) + \text{хитозан}(1\text{ г/л})$, $t_{\text{дисперг}} = 10$ мин)

Fig. 2. Galvanostatic curves of a titanium electrode at cathode current densities, mA/cm^2 : а – 0.01, б – 0.05, в – 1.00, and different polarization times, min: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 30, 4 – 40, 5 – 50, 6 – 60 in the solution containing $\text{Na}_2\text{MoO}_4(0.01\text{M}) + \text{H}_3\text{PO}_4(1\text{M}) + \text{chitosan}(1\text{ г/л})$, $t_{\text{grind}} = 10$ min)

плотности тока 0.01 mA/cm^2 и различном времени поляризации: 10, 20, 30, 40, 50, 60 мин. Влияние времени поляризации резко снижается при переходе в область более высоких плотностей тока: 1 mA/cm^2 (рис. 2, б) и более (рис. 2, в). На электроде раньше устанавливается стационарное состояние, определяемое скоростью роста слоя продукта реакции в толщину. Начинает преобладать волокнообразная структура. Хорошо просматривается рост волокон в толщину (рис. 3). На определяющую роль поверхностных взаимодействий указывает появление пика потенциала на гальваностатических $E-t$ кривых (см. рис. 2, в). Величина $\Delta E_{\text{кр}} = E_{\text{макс}} - E_{\text{плоск}}$ составляет $\approx 100 \text{ мВ}$.

При увеличении концентрации хитозана до 4 г/л (время перетиравания 40 мин) при плотности тока 1 mA/cm^2 обнаруженный эффект структурирования сохраняется: волокнообразная структура формирующегося слоя продукта хорошо просматривается на микрофотографиях (рис. 4). Размеры волокон, как и кинетика процесса (рис. 4) и величина

бестокового потенциала модифицированного электрода (рис. 5), сильно зависят не только от состава электролита, но и от времени контакта электрода с раствором электролита еще до замыкания цепи. При этом важную роль играет степень дисперсности частиц хитозана: при увеличении длительности диспергирования до 30 мин катодные $E-t$ кривые смещаются в область более отрицательных потенциалов (рис. 6, кривые 1–3).

Поляризующее действие тока ослабевает в случае $t_{\text{перет}} \geq 40 \text{ мин}$: пик потенциала процесса фазообразования стабилизируется в области $-0.9 \pm 0.05 \text{ В}$. Хотя длительное диспергирование приводит и к утолщению волокон, и к упорядочиванию в расположении волокон относительно друг друга, однако, как видно из рис. 4, 5, определяющую роль играет пленкообразующий эффект полимера хитозана. Это согласуется и с малой зависимостью шероховатости поверхности электрода от условий обработки: краевой угол смачивания во всех случаях лежал в пределах значений 50 ± 6 (табл. 1, 2).

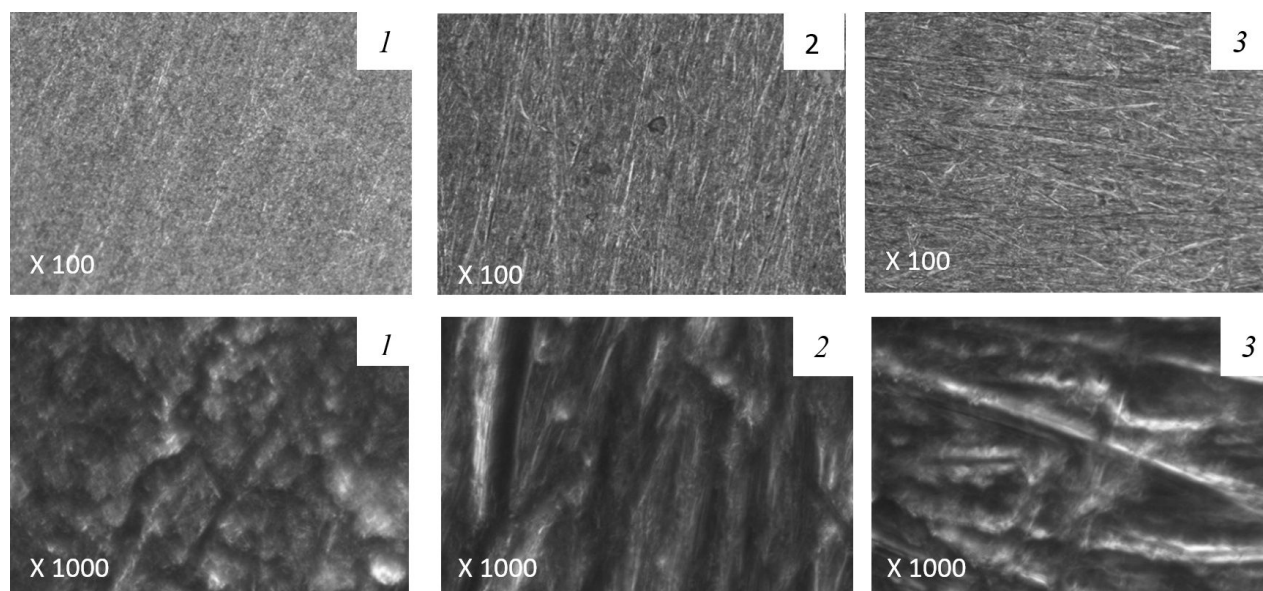


Рис. 3. Морфология поверхности титанового электрода после катодной обработки в водном растворе состава: Na_2MoO_4 (0.01 M) + H_3PO_4 (1 M) + хитозан (1 г/л , время диспергирования 10 мин) при длительности поляризации 40 мин и плотностях тока, mA/cm^2 : 1 – 0.01, 2 – 0.05, 3 – 1.00

Fig. 3. Surface morphology of the Ti electrode after cathodic treatment in the aqueous solution containing Na_2MoO_4 (0.01 M) + H_3PO_4 (1 M) + chitosan (1 g/l , time of grinding 10 min) at polarization duration of 40 min and current densities, mA/cm^2 : 1 – 0.01, 2 – 0.05, 3 – 1.00

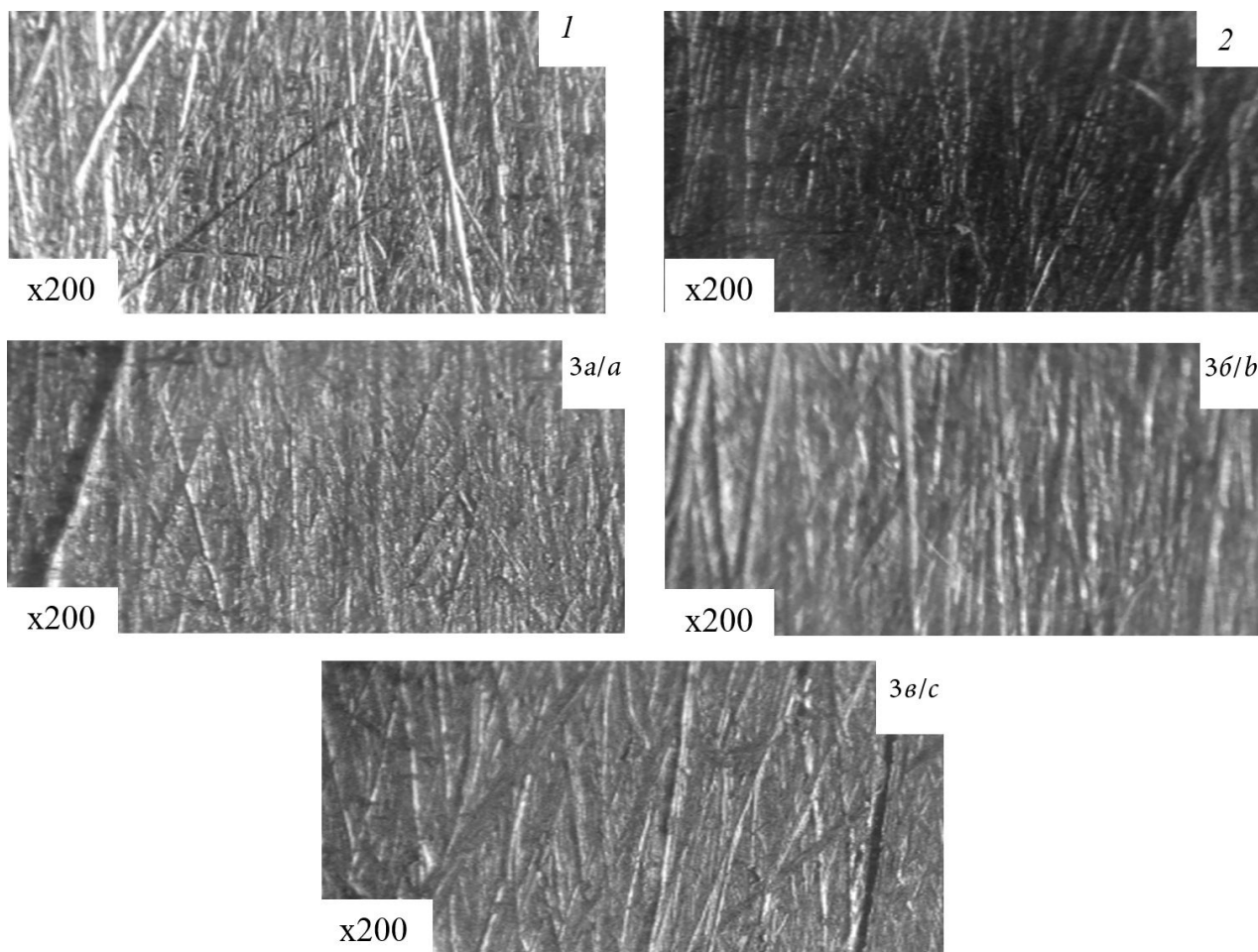


Рис. 4. Морфология поверхности Тi электрода после катодной поляризации плотностью тока 1 мА/см² в течение 20 мин в растворах состава: 1 – Na₂MoO₄ (0.01M), 2 – Na₂MoO₄ (0.01M) + H₃PO₄ (1M), 3 – Na₂MoO₄ (0.01M) + H₃PO₄ (1M) + хитозан (4 г/л, время диспергирования, мин: а – 20, б – 30, в – 40)

Fig. 4. Surface morphology of the Ti electrode after cathodic polarization at current density 1 mA/cm² during 20 min in the solutions containing 1 – Na₂MoO₄ (0.01M), 2 – Na₂MoO₄ (0.01M) + H₃PO₄ (1M), 3 – Na₂MoO₄ (0.01M) + H₃PO₄ (1M) + chitosan (4 g/l, at the time of grinding, min: a – 20, b – 30, c – 40)

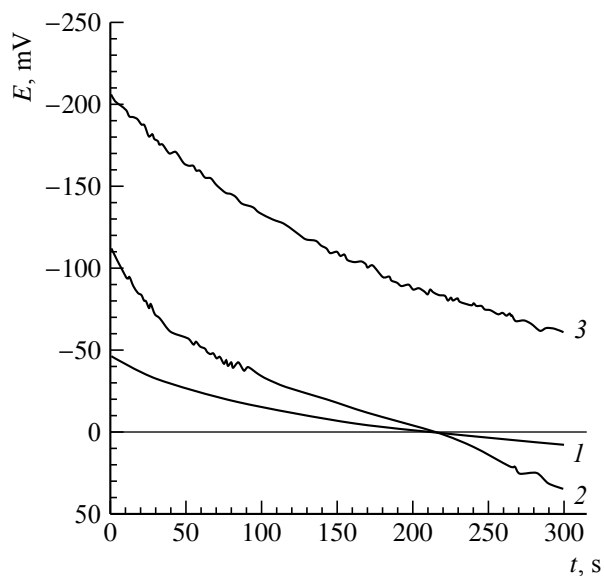


Рис. 5. Бестоковые хронопотенциограммы Тi электрода до катодной поляризации в водных растворах: 1 – Na₂MoO₄ (0.01 моль/л), 2 – Na₂MoO₄ (0.01 моль/л) + H₃PO₄ (1 моль/л), 3 – Na₂MoO₄ (0.01) M + H₃PO₄ (1M) + хитозан (4 г/л, t_{дисперг} = 30 мин)

Fig. 5. Currentless chronopotentiograms of Ti electrode, before cathodic treatment in aqueous solutions of: 1 – Na₂MoO₄ (0.01 M), 2 – Na₂MoO₄ (0.01 M) + H₃PO₄ (1M), 3 – Na₂MoO₄ (0.01 M) + H₃PO₄ (1M) + chitosan (4 g/l, t_{grind} = 60 min)

Таблица 1 / Table 1

Влияние времени диспергирования хитозана на краевой угол смачивания поверхности Тi электрода после обработки в растворе состава Na_2MoO_4 (0.01M) + H_3PO_4 (1M) + хитозан (1 г/л) при плотности тока $i_k = 1 \text{ mA/cm}^2$ и времени поляризации 20 мин

The effect of the time of chitosan grinding on the wetting angle of the surface of Ti electrode after treatment in the solution: Na_2MoO_4 (0.01 M) + H_3PO_4 (1M) + chitosan (1 g/l) at cathodic current density $i_k = 1 \text{ mA/cm}^2$ and the polarization time of 20 min

Время перетиравания хитозана, мин	10	20	30	40
Краевой угол смачивания, θ°	45	44.4	58.2	48.4

Таблица 2 / Table 2

Влияние времени диспергирования на краевой угол смачивания поверхности Тi электрода после обработки в растворе состава Na_2MoO_4 (0.01M) + H_3PO_4 (1M) + хитозан (4 г/л) при плотности тока $i_k = 1 \text{ mA/cm}^2$ и времени поляризации 20 мин

The effect of the time of chitosan grinding on the wetting angle of the surface of Ti electrode after treatment in the solution: Na_2MoO_4 (0.01 M) + H_3PO_4 (1M) + chitosan (4 g/l) at cathodic current density $i_k = 1 \text{ mA/cm}^2$ and the polarization time of 20 min

Время перетиравания хитозана, мин	20	30	40
Краевой угол смачивания, θ°	56.5	55.9	41.6

Что касается влияния состава электролита, то, как показывает сопоставление морфологии поверхности (см. рис. 3, 5), определяющую роль в формировании поверхностного слоя играет структура молибдат-ионов в растворе и их взаимодействие с H_3PO_4 с образованием комплексов.

С увеличением концентрации хитозана до 4 г/л и времени электролиза слой продуктов на поверхности Тi электрода меняет свою окраску от голубого к бежевому и далее коричневному цвету с голубыми вкраплениями, а $E_{\text{б/т}}$ смещается в область более отрицательных значений до $-0.46 \pm -0.02 \text{ В}$ (рис. 6).

Упорядочение структуры образующегося на поверхности Тi электрода слоя продуктов и усиление пленкообразующего эффекта хитозана при увеличении его концентрации в растворе Na_2MoO_4 , содержащем H_3PO_4 , приводят согласно данным бестоковой хро-

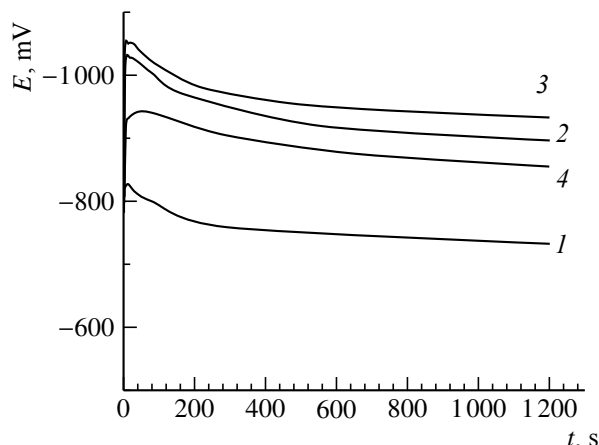


Рис. 6. Гальваностатические кривые Тi электрода при катодной плотности тока 1 mA/cm^2 , в водном растворе состава Na_2MoO_4 (0.01M) + H_3PO_4 (1M) + хитозан (4 г/л) и различном времени диспергирования хитозана, мин: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 30, 4 – 40

Fig. 6. Galvanostatic curves of the Ti electrode at cathodic current density 1 mA/cm^2 , in the aqueous solution of the composition Na_2MoO_4 (0.01 M) + H_3PO_4 (1M) + chitosan (4 g/l) and different time of chitosan grinding, min: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 30, 4 – 40

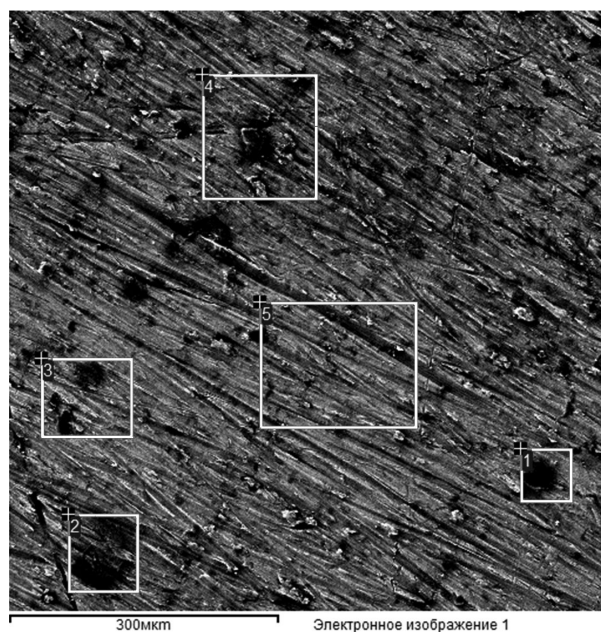


Рис. 7. Определение локального химического состава поверхностного слоя титанового электрода, обработанного в электролите, содержащем Na_2MoO_4 (0.01) M + H_3PO_4 (1M) + хитозан (4 г/л, $t_{\text{дисперг}} = 60$ мин) при плотности тока 1.00 mA/cm^2

Fig. 7. Determination of the local chemical composition of the surface layer of a titanium electrode treated in an electrolyte Na_2MoO_4 (0.01 M) + H_3PO_4 (1M) + chitosan (4 g/l, $t_{\text{grind}} = 60$ min) at current density of 1 mA/cm^2

нопотенциометрии (см. рис. 1, б и рис. 6) к смещению потенциала Ti электрода в отрицательную сторону, что может быть связано с накоплением в структуре электрода натрия и водорода.

Это согласуется с данными рентгено-спектрального анализа и сканирующей электронной микроскопии (рис. 7, табл. 3, 4), а также с результатами рентгенофазового анализа (рис. 8).

Таблица 3 / Table 3

Элементный состав исходного титанового электрода
Chemical composition of the source titanium electrode

Спектр	O	Al	Si	Ti
Макс.	14.71	0.44	0.15	90.31
Мин.	9.25	0.32	0.15	84.95

Таблица 4 / Table 4

Элементный состав поверхностного слоя титанового электрода, обработанного в электролите состава Na₂MoO₄(0.01) M + H₃PO₄ (1M) + хитозан (4 г/л, t_{дисперг} = 60 мин) при плотности тока 1.00 mA/cm²

Chemical composition of the surface layer of the titanium electrode treated in the electrolyte Na₂MoO₄ (0.01 M) + H₃PO₄ (1M) + chitosan (4 g/l, t_{grind} = 60 min) at current density of 1 mA/cm²

Спектр	O	Na	Al	Si	P	Ti	Fe	Mo
Макс.	43.71	0.30	0.34	0.28	4.19	59.67	0.34	0.49
Мин.	37.14	0.25	0.20	0.28	2.41	51.00	0.26	0.46

Наблюдаемое образование осадков, близких по цвету к «молибденовой сини» с преобладанием черного фона, указывает на то, что они состоят из смеси оксидов с преобладанием структур состава Mo₃O₈ и Mo₄O₁₁.

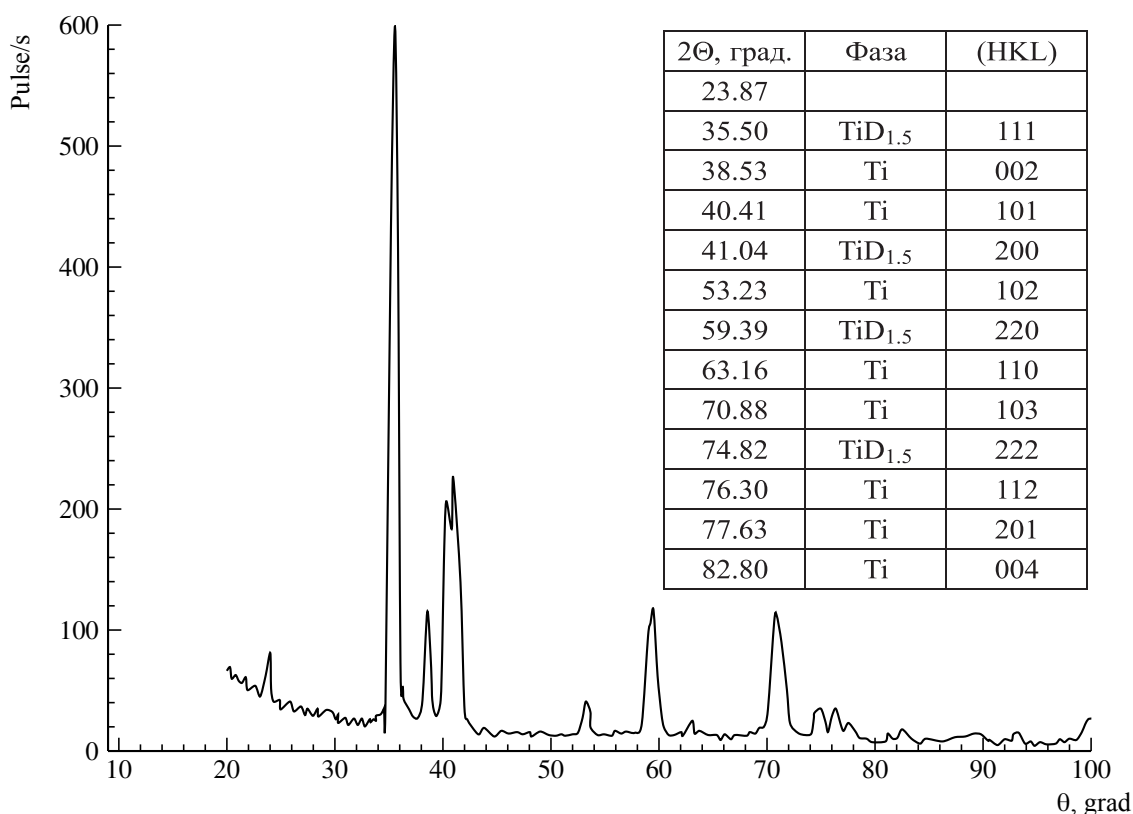


Рис. 8. Результаты рентгенофазового анализа титанового электрода, обработанного в потенциостатическом режиме при E = -2.6 В в электролите состава Na₂MoO₄(0.01) M + H₃PO₄ (1M) + хитозан (4 г/л, t_{дисперг} = 60 мин)

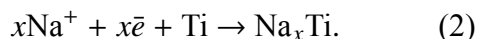
Fig. 8. The results of the X-ray phase analysis of the titanium electrode treated by potentiostatic mode at E = -2.6 V in the electrolyte: Na₂MoO₄ (0.01 M) + H₃PO₄ (1M) + chitosan (4 g/l, t_{grind} = 60 min)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

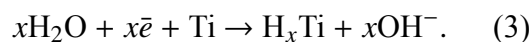
Обобщая обнаруженные эффекты катодного поведения титана в водном растворе H_3PO_4 , содержащем молибдат-ионы и фосфатные комплексы хитозана [22–26], и основываясь на литературных данных, можно заключить, что в диапазоне плотностей катодного тока $0.01\text{--}10 \text{ mA/cm}^2$ восстановление полимолибдат-ионов происходит через стадию адсорбции и последующее образование на поверхности, помимо оксидов титана, оксидов молибдена промежуточной валентности $\text{Mo (VI)} \rightarrow \text{Mo (IV)} \rightarrow \text{Mo (II)}$ и молибден-титаната $\text{MoO} \cdot \text{TiO}_2$, фосфат-молибдатов, имеющих каркасное строение, обеспечивающее свободное перемещение катионов щелочного металла и водорода. Присутствующие в растворе протонированные катионы H_4PO_4^+ [23] участвуют в формировании полимерных гетероядерных образований с молибдат-ионами полиэлектrolитной структуры. Фосфат-молибдаты щелочного металла в кристаллическом состоянии являются твердыми растворами замещения $\text{Na}_{7+y}\text{Ti}_2(\text{MoO}_4)_y(\text{PO}_4)_{3+y}$ в области $0 \leq y \leq 0.6$.

Введение хитозана в раствор смеси Na_2MoO_4 и H_3PO_4 сопровождается ярко выраженным пленкообразующим и структурирующим эффектом.

Накапливающиеся у поверхности электрода в условиях катодной поляризации катионы Na^+ и H_3O^+ под действием градиента концентрации мигрируют через слой продуктов электрохимической адсорбции в глубь электрода и на границе с металлическим титаном участвуют в реакции образования фазы внедрения по вакансионному механизму:



При потенциалах отрицательнее -1 В в водных растворах возможно образование гидридов титана и накопление водорода в объеме электрода:



На это указывает подщелачивание растворов в приповерхностном слое раствора.

По данным ЯМР, распределение водорода в ГЦК решетке молибден-титанового сплава состава $\text{Mo}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{H}_x$ характеризуется 5 типами тетраэдрических $[\text{Mo}_x\text{Ti}_{4-x}]$ и 7 типами октаэдрических «огранок водорода» $[\text{Mo}_x\text{Ti}_{6-x}]$ с максимальным содержанием $[\text{Mo}_2\text{Ti}_2]$ и $[\text{Mo}_3\text{Ti}_3]$ соответственно [15]. Установленное нами существование двух областей поляризации – области низких ($\leq 0.5 \text{ mA/cm}^2$) и высоких плотностей тока ($\geq 2.5 \text{ mA/cm}^2$) – подтверждает протекание на электроде в адсорбированном слое двух различных процессов с участием полиядерных комплексов $[\text{NaMo}_7\text{O}_{24}]^{5-}$. Продуктом поверхностной адсорбции полиядерных комплексов могут быть двойные соли типа $\text{Na}_6\text{Ti}_n\text{Mo}_{7-n}\text{O}_{24}$ и $\text{Na}_{1-y}\text{Ti}_2(\text{MoO}_4)_y(\text{PO}_4)_{3-y}$ [12–15], которые облегчают перенос катионов в глубь титан-электрода и накопление их на межфазной границе.

Обнаруженный эффект активирующего влияния фосфатного комплекса хитозана на электрохимическое поведение полифосфатмолибдатных комплексов на металлических электродах через стадию электрохимической адсорбции полиэлектrolитных комплексов из раствора и формирование защитного оксид-фосфат-молибдатного слоя обеспечивает образование и накопление водорода в гидридообразующих металлах и сплавах электрохимическим способом при комнатной температуре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петрий О. А., Левин Э. Е. Водородаккумуляционные материалы в электрохимических системах // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева). 2006. Т. 50, № 6. С. 115.

2. Яртысь Е. А., Лотоцкий М. В. Обзор методов хранения водорода // Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов : VIII Междунар. конф. (Судак – Крым – Украина, 14–20 сентября

2003 г.). Киев : Ассоциация Водородной Энергетики в Украине, 2003. С. 1108–1109.

3. Солонин Ю. М. Текстурированные слои из активированных кристаллов MoO_3 для сенсоров водорода // Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов : VIII Междунар. конф. (Судак – Крым – Украина, 14–20 сентября 2003 г.). Киев : Ассоциация Водородной Энергетики в Украине, 2003. С. 1086–1087.

4. Vlasov N. M., Solovey A. L., Fedik I. I., Chernikov A. S. Hydrogen Storage Alloys and their hydrogen Reversible Sorption Capability // International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology. Sarov : Scientific Technical Centre “TATA”, 2003. P. 37. DOI: <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.13360.35843>

5. Ненищеску К. Д. Общая химия. М. : Мир, 1968. 800 с.

6. Rao C. N. R., Raveau B. Transition Metal. Oxides. Structura, Properties and Synthesis of Ceramic Oxides. New York : J. Wiley – VCH, 1997. 337 p.

7. Tejuca L. G., Sierro J. L. G. Perovskites and Applications of Perovskite – tipe Oxides. New York : Dekker, 1993. 382 p.

8. Томашов Н. Д. Коррозионностойкие титановые сплавы // Итоги науки и техники. Серия : Коррозия и защита от коррозии. 1978. Т. 6. С. 53.

9. Covington L. G. Titanium Science and technology. New York : London Plenum Press, 1973. Vol. 4. P. 23–95.

10. Брынза А. П., Данилова Л. М. Катодное выделение водорода на титане и сплавах системы Ti-O // Электрохимия. 1973. Т. 10, № 3. С. 352–355.

11. Wiecek B. The effect of the pH on electrodeposition of molybdenum oxide film // Pol. J. Chem. 2008. Vol. 82, № 3. P. 621.

12. Стадник О. А., Иванова Н. Д., Болдырев Е. И., Железнова Л. И. Состав электрохимически синтезированных оксидных соединений молибдена // Укр. хим. журн. 2009. Т. 75, № 11/12. С. 55.

13. Текуцкая Е. Е., Кравцов В. И. Адсорбция и электрохимическое поведение комплексов молибдена (VI) на поверхности твердого электрода // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1998. Т. 64, № 7. С. 8.

14. Алпатов Н. М., Казаринов В. Е., Леви М. Д., Овсянникова Е. В. Сравнение электрохимического поведения гетерополикислот, находящихся в растворе и иммобилизованных в пленке проводящего полимера // Электрохимия. 1994. Т. 30, № 7. С. 859.

15. Тарасов В. П., Привалов В. И., Куракосян Г. А., Падурец Л. Н., Шилов А. Л. Распределение водорода в сплаве $\text{Mo}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{Nx}$ по данным ЯМР // Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов : XI Междунар. конф. (Ялта – Крым – Украина, 25–31 августа 2009 г.). Киев : Ассоциация Водородной Энергетики в Украине, 2009. С. 52–53.

16. Padurets L. N., Dobrokhotova Z. V., Shilov A. L. Transformations in titanium dihydride phase // Int. J. Hydrogen Energy. 1999. Т. 24, № 2–3. P. 153–156.

17. Мюллер А., Пои С. Нанообъекты на основе оксидов металлов : реакционная способность, строительные блоки для полимерных структур и структурное многообразие // Успехи химии. 2002. Т. 71, № 12. С. 1107.

18. Кузнецов В. В., Калинин А. А. Электрохимические свойства композитных материалов на основе платины, модифицированной соединениями молибдена // Электрохимия. 2007. Т. 43, № 7. С. 815.

19. Mahler H. R., Cordes E. H. Basic Biological Chemistry. New York : Happer & Row Publ., 1968. 527 p.

20. Краюхина М. А., Самойлова Н. А., Ямсков И. А. Полиэлектролитные комплексы хитозана : формирование, свойства и применение // Успехи химии. 2008. Т. 77, № 9. С. 854.

21. Емельяненко А. М. Смачиваемость межфазных границ как индикатор их свойств и состояния // Физико-химия поверхности и защита материалов. 2008. Т. 44, № 5. С. 453.

22. Шевелева И. В., Земскова Л. А., Войт А. В., Курявый В. Г. Волокнистые хитозан-углеродные материалы // Химические волокна. 2008. № 2. С. 44.

23. Westheimer F. H. Why Nature Chose Phosphates // Science. 1987. Vol. 235, № 4793. P. 1173–1178. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.2434996>

24. Vaghari H., Jafarizadeh-Malmiri H., Berenjian A., Anarjan N. Recent advances in application of chitosan in fuel cells // Sustainable Chem. Processes. 2013. Vol. 1, № 2. P. 16.

25. Silva L. D., Bergel M. A., Feron D., Basseguy R. Hydrogen production by electrolysis of a phosphate solution on a stainless steel cathode // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. Vol. 35, № 16. P. 8561–8568.

26. Ma J., Sahai Y. Chitosan biopolymer for fuel cell applications // Carbohydr. Polym. 2013. Vol. 92, № 2. P. 955–975.

REFERENCES

1. Petry O. A., Levin E. E. Hydrogen storage materials in electrochemical systems. *Mendeleev Chemistry Journal*, 2006, vol. 50, no. 6, pp. 1152 (in Russian).

2. Yartys E. A., Lototsky M. V. Overview of hydrogen storage methods. D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko,

T. N. Veziroglu, eds. *Hydrogen materials science and chemistry of carbon materials. ICHMS'2003 : VIII International Conference* (Sudak, Crimea, Ukraine, September 14–20, 2003). Kiev, IAHE, 2003, pp. 1108–1109.

3. Solonin Yu. M. Activated Textured MoO₃ for hydrogen sensors. D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko, T. N. Veziroglu, eds. *Hydrogen materials science and chemistry of carbon materials. ICHMS'2003: VIII International Conference*. (Sudak, Crimea, Ukraine, September 14–20, 2003). Kiev, IAHE, 2003, pp. 14–20.
4. Vlasov N. M., Solovey A. L., Fedik I. I., Chernikov A. S. Hydrogen Storage Alloys and their hydrogen Reversible Sorption Capability. *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology*. Sarov, Scientific Technical Centre "TATA", 2003. P. 37. DOI: <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.13360.35843>
5. Nenitsesku K. D. *Obshchaya khimiya* [General chemistry]. Moscow, Mir Publ., 1968. 800 p. (in Russian).
6. Rao C. N. R., Raveau B. *Transition Metal Oxides. Structure, Properties and Synthesis of Ceramic Oxides*. New York, J. Wiley – VCH, 1997. 337 p.
7. Tejuca L. G., Sierro J. L. G. *Perovskites and Applications of Perovskite – tipe Oxides*. New York, Dekker, 1993. 382 p.
8. Tomashov N. D. Corrosion-resistant titanium alloys. Corrosion and corrosion protection. *Itogi Nauki i Tekhniki*, 1978, vol. 6, pp. 53 (in Russian).
9. Covington L. G. *Titanium Science and Technology*. New York, London, Plenum Press, 1973, vol. 4, pp. 23–95.
10. Brynza A. P., Danilova L. M. Cathodic hydrogen evolution on titanium and Ti–O system alloys. *Russian Journal of Electrochemistry*, 1973, vol. 10, no. 3, pp. 352–355 (in Russian).
11. Wiecek B. The effect of the pH on electrodeposition of molybdenum oxide film. *Pol. J. Chem.*, 2008, vol. 82, no. 3, pp. 621.
12. Stadnik O. A., Ivanova N. D., Boldyrev E. I., Zheleznova L. I. The composition of the electrochemically synthesized oxide compounds of molybdenum. *Ukr. Chem. J.*, 2009, vol. 75, no. 11/12, pp. 55 (in Russian).
13. Tekutskaya E. E., Kravtsov V. I. Adsorption and electrochemical behavior of molybdenum complexes (VI) on the surface of a solid electrode. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial Laboratory/ Diagnostics of Material], 1998, vol. 64, no. 7, pp. 8 (in Russian).
14. Alpatova N. M., Kazarinov V. E., Levi M. D., Ovsyannikova E. V. Comparative of the electrochemical behavior of heteropoly acids in solution and immobilized in a film of a conductive polymer. *Electrochemistry*, 1994, vol. 30, no. 7, pp. 859 (in Russian).
15. Tarasov V. P., Privalov V. I., Kirakosyan G. A., Padurets L. N., Shilov A. L. Hydrogen distribution in the Mo_{0.5}Ti_{0.5}H_x alloys as probed by NMR. D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko, T. N. Veziroglu, eds. *Hydrogen materials science and chemistry of carbon materials. ICHMS'2009: XI International Conference* (Sudak, Crimea, Ukraine, September 14–20, 2009). Kiev, IAHE, pp. 52–53.
16. Padurets L. N., Dobrokhotova Z. V., Shilov A. L. Transformations in titanium dihydride phase. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1999, vol. 24, no. 2–3, pp. 153–156.
17. Muller A., Roy S. Nano-objects based on metal oxides: Reactionary ability, building blocks for polymer structures and structural diversity. *Uspekhi Khimii* [Russian Chemical Reviews], 2002, vol. 71, no. 12, pp. 1107 (in Russian).
18. Kuznetsov V. V., Kalinkina A. A. Electrochemical properties of composite materials based on platinum modified with molybdenum compounds. *Electrochemistry*, 2007, vol. 43, no. 7, pp. 815 (in Russian).
19. Mahler H. R., Cordes E. H. *Basic Biological Chemistry Edition*. New York, Happer & Row Publ., 1968. 567 p.
20. Krayukhina M. A., Samoiloa N. A., Yamskov I. A. Polyelectrolyte complexes of chitosan: formation, properties and application. *Uspekhi Khimii* [Russian Chemical Reviews], 2008, vol. 77, no. 9, pp. 854 (in Russian).
21. Emelianenko A. M. Wettability of interphase boundaries as an indicator of their properties and condition. *Journal fizikohimija poverhnosti i zashhita materialov* [Protection of Material and Physical Chemistry of Surface], 2008, vol. 44, no. 5, pp. 453 (in Russian).
22. Sheveleva I. V., Zemskova L. A., Voit A. V., Kuryavy V. G. Fibrous chitosan-carbon materials. *Fibre Chemistry*, 2008, no. 2, pp. 44 (in Russian).
23. Westheimer F. H. Why Nature Chose Phosphates. *Science*, 1987, vol. 235, no. 4793, pp. 1173–1178. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.2434996>
24. Vaghari H., Jafarizadeh-Malmiri H., Berenjian A., Anarjan N. Recent advances in application of chitosan in fuel cells. *Sustainable Chem. Processes*, 2013, vol. 1, no. 2, pp. 16.
25. Silva L. D., Bergel M. A., Feron D., Basseguy R. Hydrogen production by electrolysis of a phosphate solution on a stainless steel cathode. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, vol. 35, no. 16, pp. 8561–8568.
26. Ma J., Sahai Y. Chitosan biopolymer for fuel cell applications. *Carbohydr. Polym.*, 2013, vol. 92, no. 2, pp. 955–975.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Попова Светлана Степановна – доктор химических наук, профессор, Энгельский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.». Служебный тел.: +7 (961) 642-79-89, e-mail: tepsstu@mail.ru

Хуссейн Али Хуссейн – аспирант, ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.». Служебный тел.: +7 (905) 324-79-40, e-mail: hussein-2010@mail.ru

Фролова Ирина Ильинична – кандидат технических наук, ведущий инженер, Энгельский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.». Служебный тел.: +7 (905) 327-41-40, e-mail: tepsstu@mail.ru

Абдуллин Валерий Филарисович – кандидат технических наук, доцент, Энгельский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.». Служебный тел.: +7 (927) 159-81-49, e-mail: abvallius@mail.ru

Библиографическое описание статьи

Попова С. С., Хуссейн Али Хуссейн, Фролова И. И., Абдуллин В. Ф. Катодное модифицирование в водных фосфат-молибдатных растворах хитозана как способ усиления гидридообразующих и гидридоаккумулирующих свойств титана // Электрохимическая энергетика. 2020. Т. 20, № 2. С. 99–111. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-2-99-111>

For citation

Popova S. S., Hussein Ali Hussein, Frolova I. I., Abdullin V. F. Cathodic Modification in Aqueous Phosphate-Molibdate Solutions of Chitosan as a Way of Enhancing Hydride-Forming and Hydride-Accumulating Properties of Titanium. *Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 2, pp. 99–111 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-2-99-111>