

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ ПРИ КАТОДНОЙ ОБРАБОТКЕ В ХИТОЗАНСОДЕРЖАЩИХ ВОДНЫХ ФОСФАТ- МОЛИБДАТНЫХ РАСТВОРАХ

Х. А. Хуссейн, С. С. Попова, И. И. Фролова, М. И. Лопухова

ХУССЕЙН АЛИ ХУССЕЙН – сотрудник кафедры «Химия и химическая технология», Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А. E-mail: hussein-2010@mail.ru.

СВЕТЛАНА СТЕПАНОВНА ПОПОВА – сотрудник кафедры «Технологии и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств», Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.». E-mail: popova.s.c@mail.ru.

ИРИНА ИЛЬИНИЧНА ФРОЛОВА – сотрудник кафедры «Технологии и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств», Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.». E-mail: tepsstu@mail.ru.

МАРИНА ИВАНОВНА ЛОПУХОВА – сотрудник кафедры «Экономика и гуманитарные науки», Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.». E-mail: mloruhova@yandex.ru.

410054, Саратов, ул. Политехническая, д. 77. Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.

413100, Энгельс, Саратовская обл., ул. Площадь Свободы, д. 17. Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.».

Исследованы морфология поверхности алюминиевого электрода, элементный состав поверхностного слоя до и после катодной обработки в гальваностатическом режиме. Установлено, что в области катодных плотностей тока менее $0,1 \text{ mA/cm}^2$ на алюминиевом катоде происходит преимущественно адсорбция полимолибдат- и полифосфатмолибдат-ионов, сопровождающаяся образованием в адсорбированном слое полимерных цепочек из оксидов молибдена промежуточной валентности $\text{Mo (VI)} \rightarrow \text{Mo (IV)} \rightarrow \text{Mo (II)}$, двойных оксидов, алюминатов, полиоксофосфат-молибдатов алюминия, обеспечивающих свободное перемещение катионов щелочного металла и водорода. Формирование слоя гетеро-полиоксофосфатмолибдатов, согласно данным бестоковой хронопотенциометрии, вторичной ионной масс-спектрометрии и сканирующей электронной микроскопии, протекает уже в отсутствие тока. Определяющую роль в формировании морфологии модифицирующего слоя и его элементного состава играет введение фосфорной кислоты в раствор молибдата натрия. При $0,5 \text{ mA/cm}^2$ и более высоких плотностях катодного тока протекает преимущественно процесс выделения водорода как по реакции разряда ионов водорода и молекул воды, так и за счет химического взаимодействия алюминия и образующегося, вследствие протекания процесса внедрения, сплава алюминия с натрием с молекулами воды и фосфорной кислоты. На это указывает подщелачивание приэлектродного слоя раствора. Скорость интеркалирования ионов водорода и натрия в структуру полиоксофосфат-молибдатного слоя резко возрастает с увеличением плотности тока до значений $5 \dots 10 \text{ mA/cm}^2$, когда на электроде устанавливается потенциал от $-1,3 \dots -3,0 \text{ В}$. Этому способствует не только волокнистая структура формирующегося слоя полигетерооксофосфатмолибдатов алюминия и натрия, но и образование в растворе протонированных катионов и анионов фосфорной кислоты, которые облегчают взаимодействие хитозана с поверхностью электрода, вследствие перехода в фосфатный

комплекс, и обеспечивают усиление пленкообразующего эффекта и упорядочение структуры модифицирующего слоя. На это указывает снижение краевого угла смачивания.

Ключевые слова: молибдат натрия, фосфорная кислота, оксиды, фосфатмолибдаты, алюминий, водород, хитозан, электрохимическое модифицирование, катодная и бестоковая хронопотенциометрия, оптическая и сканирующая микроскопия, вторичная ионная масс-спектрометрия.

ELECTROCHEMICAL MODIFICATION OF THE ALUMINUM SURFACE BY CATHODIC TREATMENT IN CHITOSAN-CONTAINING AQUEOUS PHOSPHATE-MOLYBDATE SOLUTIONS

H.A. Hussein^a, S.S. Popova^b, I.I. Frolova^b, M.I. Lopukhova^b

^aDepartment of Chemistry and Chemical Technology of Materials, Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, 77 Politechnicheskaya st., Saratov, Russia, 410054.

^bDepartment of Technologies and Equipment of Chemical, Oil and Gas and Food Productions, Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, 17 Liberty Place st., Engels, Russia, 413100.

The state the morphology of the surface of the aluminum electrode, the elemental composition of the surface layer before and after cathodic treatment in the galvanostatic mode are investigated. It was found that in the range cathodic current densities less than 0,1 mA / cm² on the aluminum cathode mainly adsorption of polymolybdate and polyphosphate molybdate ions occurs, accompanied by the formation in the adsorbed layer of polymer chains from molybdenum oxides of intermediate valence Mo (VI) → Mo (IV) → Mo (II) double oxides, aluminates, aluminum polyoxophosphate molybdates, providing free movement of alkali metal and hydrogen cations. According to the data of currentless chronopotentiometry secondary ionic mass-spectrometry and scanning electron microscopy, the formation of a layer of heteropolyoxophosphate molybdates occurs already in the absence of current. The decisive role in the formation of the morphology modifying layer and its elemental composition is played by the introduction of phosphoric acid sodium molybdate solution. At 0,5 mA/cm² and higher cathodic current densities, the process of hydrogen evolution predominantly occurs both by the reaction of the discharge of hydrogen ions and water molecules, and due to the chemical interaction of aluminum and the resulting alloy of aluminum with sodium with water molecules and phosphoric acid. This is indicated by alkalization of the near-electrode layer of the solution. The rate of hydrogen and sodium intercalation ions into the structure of the polyoxophosphate molybdate layer increases sharply with an increase in the current density to a value of 5... 10 mA/cm², when a potential of -1,3 ... -3,0 V is established on the electrode. This is facilitated not only by the fibrous structure of the forming layer of aluminum and sodium polyheterooxophosphate-molybdates, but also the formation of protonated cations and anions of phosphoric acid in solution, which facilitate the interaction of chitosan with the surface of the electrode, due to the transition to the phosphate complex, and provide an enhancement of the film-forming effect and ordering of the structure of the modifying layer. This is indicated by a decrease in the angle of contact.

Key words: sodium molybdate, phosphoric acid, oxides, phosphate molybdates, aluminum, hydrogen, chitosan, electrochemical modification, cathodic and currentless chronopotenzometry, optical and scanning electronic microscopy, secondary ionic mass-spectrometry.

Введение

Согласно термодинамическим расчетам [1, 2] оксиды типа Al₂O₃, TiO₂ и Me₂O₃ (Me: Cr, Mo, W), не способны к восстановлению при катодной по-

ляризации в водных растворах. Внедрение катионов водорода и щелочного металла, обусловленное повышенной проницаемостью межфазных границ, способствует дисперсионному упрочнению поверхностного слоя и, соответственно, улучшению

электрических характеристик межфазной границы [2, 3] в процессе интеркалирования – деинтеркалирования водорода и щелочных металлов. Таким образом, оксиды переходных металлов (TiO_2 , WO_3 , MoO_3), как и Al_2O_3 , а также их производные могут использоваться не только в качестве эффективных катодных материалов [4–6], но и как альтернативные материалы для генерирования и хранения водорода [7–11]. Модифицирование поверхности электрода (алюминия) атомами других элементов сопровождается раздвижением металл-кислородных слоев и образованием поверхностной структуры шпинельного типа [2, 5], в которой ионы металла, в частности, алюминия, в тетраэдрических промежутках замещаются ионами внедряющегося металла. Канальное (туннельное) строение модифицированного оксида должно способствовать сорбции или внедрению частиц различной природы [2, 5, 12–15].

Целью работы было установить закономерности электрохимического формирования на гидрообразующем металле алюминии при катодной обработке в кислых фосфатмолибдатных водных растворах, содержащих биополимер хитозан в качестве пленкообразующего компонента ионопроводящих структур, обеспечивающих генерирование и хранение водорода.

Известно, что хитозан способен образовывать в водных растворах кислот (фосфорной, уксусной и других) полиэлектролитные нековалентные комплексы [13–17], фазовое состояние которых меняется при незначительных внешних воздействиях, в частности, через распределение функциональных групп (амино- и ацетамидных) вдоль полимерной цепи [17]. Благодаря особенностям химического строения хитозан хорошо растворяется в водных кислых средах, что облегчает его переработку в различные полимерные формы: пленки, волокна, мембраны. Кислоты выступают в качестве своеобразных «сшивающих» реагентов. Это позволяет использовать хитозан для получения волокнистых покрытий, содержащих полимолибдаты [15, 16].

Методика эксперимента

Рабочие электроды с площадью поверхности 1 см^2 изготавливали из алюминия (Al 99,99), перед опытом подвергали механической полировке дисперсным стеклянным порошком двойной декантации и обезжириванию этанолом. 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, Саратов-

ской области), молекулярная масса 120 кДа, размер чешуек 0,1–3,0 мм. Все растворы готовили на бидистиллированной воде.

Методика приготовления раствора включала следующие операции: хитозан (предварительно перетертый) растворяли в фосфорной кислоте (1 М) при температуре $40 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Температуру поддерживали при помощи лабораторного регистрирующего термостата U-15. В мерную колбу, наполовину наполненную бидистиллированной водой, прибавляли тонкой струйкой приготовленный раствор хитозана в фосфорной кислоте (1 М). Затем в оставшемся объеме воды растворяли Na_2MoO_4 (0,01 М) и добавляли в колбу. На каждом этапе раствор тщательно перемешивали.

Исследования электрохимических процессов в системе Al / Na_2MoO_4 (0,01 М) + H_3PO_4 (1 М) + хитозан проводили на потенциостате – гальваностате марки Р-8S (ООО «Элинс»), в гальваностатическом режиме в диапазоне катодных плотностей тока 0,01...10 мА/см².

Потенциал электрода в исследуемых растворах измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения ($E_{\text{Cl}/\text{AgCl}, \text{Ag}}^- = 0,222 \text{ В}$) [18].

Поверхность модифицированных электродов исследовали с помощью методов оптической микроскопии в прямом и отраженном свете (микроскоп MINIMED 5021 и Axio Ymager A2m, производство фирмы ZEISS, Германия), бестоковой хронопотенциометрии и измерения краевого угла смачивания (методом капли). Исследование морфологии и химического элементного состава поверхностного слоя проводили с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа MIRA 2 LMU, производство фирмы Tescan, оснащенного системой энергодисперсионного микроанализа INCAEnergy 350. Разрешающая способность микроскопа достигает 1 нм, а чувствительность детектора INCAEnergy – 133 эВ/10мм², что позволяет анализировать химические элементы от бериллия до плутония. Исследования проводили в режиме вакуума порядка 10^{-2} Па. Кроме того, был проведен ВИМС-анализ поверхностного слоя на Al-электроде после модифицирования в модельном водном растворе NaH_2PO_4 методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС).

Определение pH рабочих растворов проводилось с помощью pH метра «pH МЕТЕР pH – 410». Погрешность измерения прибора $\pm 0,01$ pH. Для измерения pH_s приэлектродного слоя использовался микросурьмяный электрод. Измерение потенциала микросурьмяного электрода проводилось относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения с помощью потенциостата Р-8. Вели-

чина pH_s оценивалась с помощью предварительно полученной калибровочной кривой E, pH .

Все исследования проведены при температуре $20 \pm 2^\circ C$. Каждый опыт повторяли 3 раза и определяли среднестатистическое значение измеряемых величин.

Результаты и их обсуждение

Главным фактором, определяющим свойства алюминия, модифицируемого в водных растворах, является анионный состав электролита. Последний влияет на соотношение оксида алюминия, молекул воды и анионов в составе модифицирующего слоя в виде $nAl_2O_{3-x} \cdot mAn^{z-} \cdot pOH \cdot qH_2O$, где x, n и m определяются природой электролита. Среди оксианионов типа MO_4^{n-} (M: Cr, Mo, W, S, P, C), анионы фосфорной кислоты обладают наиболее высокой сорбируемостью [13, 19–22]. Фосфат-ионы имеют искаженную тетраэдрическую форму структурной ячейки [20, 24]. Это обуславливает высокую способность их к деформации и поляризации. Адсорбируемость анионов фосфорной кислоты сильно зависит от pH. При $pH < 2$ она составляет $4,4 \cdot 10^{-10}$ М/см² (рН рабочего раствора состава Na_2MoO_4 (0,01 М) + H_3PO_4 (1 М) = 1,77). Если учесть известную зависимость реакции диссоциации фосфорной кислоты и ее анионов от кислотности среды [24]:



то оказывается, что концентрация анионов $H_2PO_4^-$ в исследованных нами растворах наиболее высока как в объеме, так и на поверхности. Наблюдаемое при катодной поляризации некоторое увеличение адсорбируемости ионов $H_2PO_4^-$ можно объяснить их переориентацией водородными атомами к поверхности металла. Большую роль при этом играет количество поверхностных вакансий и знак заряда на дефектах структуры, по которым внедряющиеся катионы движутся вглубь к границе с металлом электрода [3, 12, 24]. Сопоставляя теоретически рассчитанные и экспериментальные данные о строении гидрофосфатов I- и III-валентных катионов, авторы [20, 22, 24] отмечают следующие особенности таких соединений:

- октаэдрическое окружение катионов M^{III} , в частности Al^{3+} ;

- октаэдры $M^{III}O_6$ (AlO_6), будучи объединены через мостиковые гидроксильные группы, образуют бесконечные цепочки;

- в зависимости от количественного соотношения M^I - и M^{III} -катионов цепочки связаны фосфатными тетраэдрами или удерживаются за счёт водородных связей и взаимодействий $M^I \dots O$, образуя каркасные, слоистые или цепочечные структуры.

Результаты проведенного методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) анализа поверхности Al-электрода после электрохимической обработки его в водном растворе NaH_2PO_4 , (рис. 1), показали наличие в модифицирующем слое частиц состава: $AlOH, AlO, NaOH, AlONa, PO, P$.

С учетом размерного фактора согласно [20], в образовании структур типа $Na_4Al(OH)(PO_4)_2, Na_3Al(OH)(HPO_4)(PO_4)$ может участвовать только катион натрия.

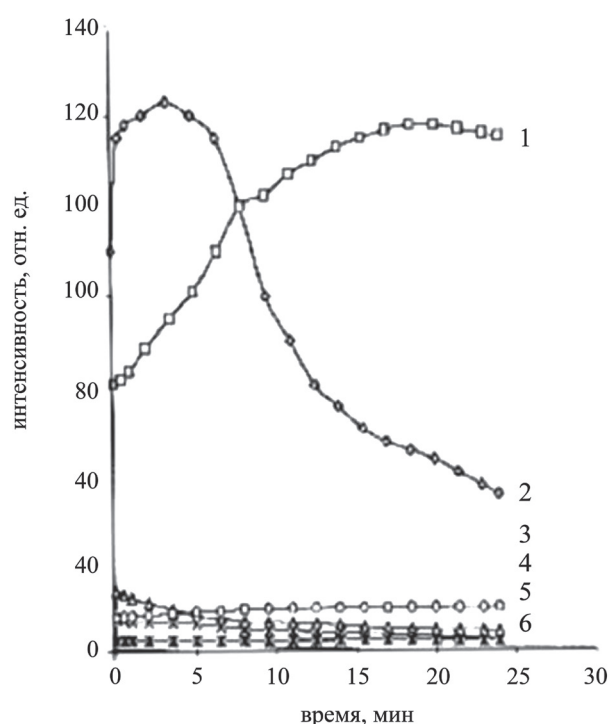


Рис. 1. Результаты вторичной ионной масс-спектрометрии поверхности Al электрода после электрохимической обработки в водном растворе NaH_2PO_4 :

1) $AlOH$; 2) $NaOH$; 3) AlO ; 4) $AlONa$; 5) PO ; 6) P

При введении фосфорной кислоты в раствор молибдата натрия равновесие реакции образования полиядерных комплексов [23, 24]



сильно смещается вправо и концентрация моноядерных комплексов $MoO_4^{2-}, HMoO_4^-, H_2MoO_4$ (соответственно $NaMoO_4^-$ и Na_2MoO_4) не превышает 1–3 %. Присутствующие в растворе протонирован-

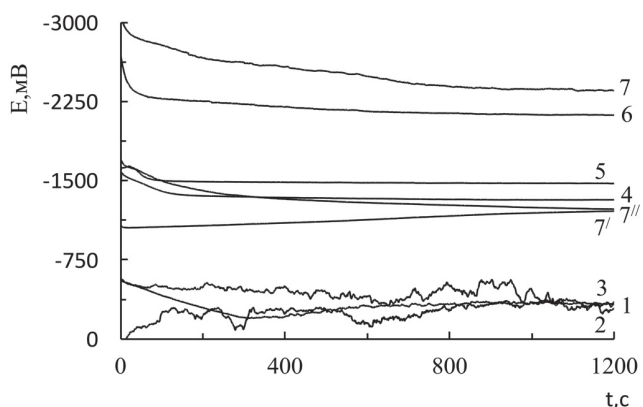


Рис. 2. Катодные хронопотенциограммы Al в растворе Na_2MoO_4 (0,01 М), при i (мА/см²):
 1 – 0,01; 2 – 0,05; 3 – 0,1; 4 – 0,5; 5 – 1,0; 6 – 5,0;
 7 – 10,0; 7' – в растворе смеси Na_2MoO_4 (0,01 М) с H_3PO_4 (1 М); 7'' – то же с добавкой хитозана (4 г/л, $t_{\text{перет}} = 10$ мин)

ные катионы H_4PO_4^+ и анионы $(\text{OH})_2\text{PO}_2^-$ участвуют в образовании гетероядерных соединений полифосфатмолибдатов натрия. Влияние величины плотности тока на ход катодных хронопотенциограмм при формировании поверхностных полимолибдатфосфатных слоев на алюминиевом электроде в гальваностатическом режиме в диапазоне плотностей тока от 0,01 до 10 мА/см² показано на рис. 2.

Как видно из рисунка 2 (кривые 7', 7''), введение хитозана в раствор смеси Na_2MoO_4 (0,01 М) + H_3PO_4 (1 М) практически не сказывается на величине поляризации в области формирования слоя гетероядерного полиоксофосфатмолибдатного комплекса алюминия. Определяющую роль в формировании поляризующего эффекта играет молибдат натрия (кривые 7, 7', 7'' рис. 2). Поляризующий эффект в растворе Na_2MoO_4 без добавки H_3PO_4 зна-

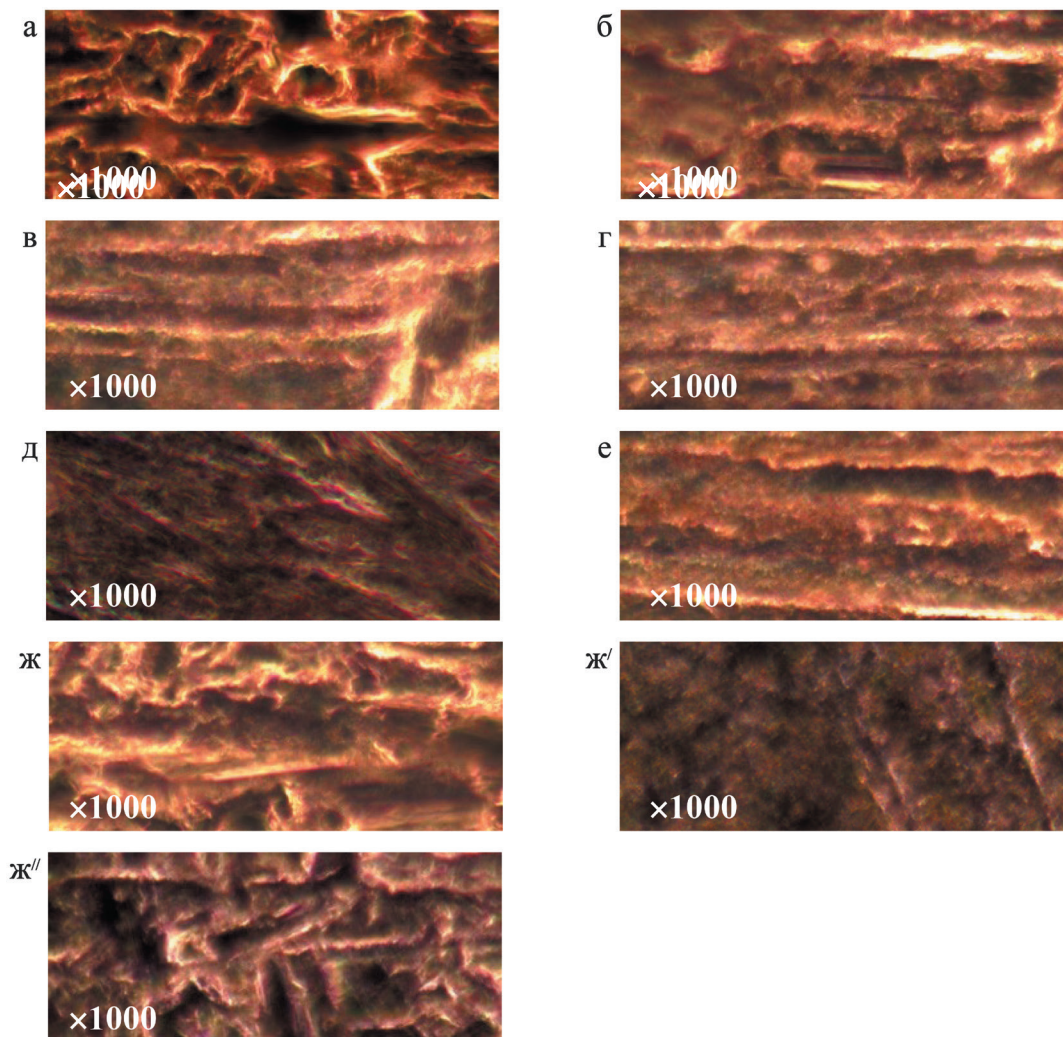


Рис. 3. Микрофотографии поверхности Al после катодной обработки в течение 20 мин в растворе Na_2MoO_4 (0,01 М) при i (мА/см²):
 а) 0,01; б) 0,05; в) 0,1; г) 0,5; д) 1,0; е) 5,0; ж) 10,0; ж' – в растворе Na_2MoO_4 (0,01 М) + H_3PO_4 (1 М); ж'' – то же с добавкой хитозана (4 г/л, $t_{\text{перет}} = 10$ мин)

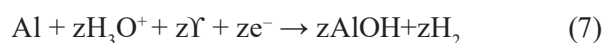
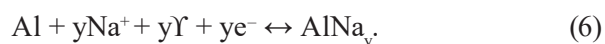
чительно возрастает: потенциал задержки на $E_{6/T}$ -кривых смещается в область более отрицательных значений примерно в 2 раза. При переходе в область плотностей 0,1 и ниже скорость процесса ограничена скоростью переноса катионов Na^+ и H_3O^+ в формирующемся слое гетерополиоксофосфатмолибдата натрия вследствие структурных изменений сопровождающих формирование слоя. Происходящие при этом изменения в морфологии поверхности электрода можно видеть на рис. 3.

С увеличением плотности поляризующего тока волокна утолщаются. При введении фосфорной кислоты четко проявляется кольцеобразная структура волокон, характерная для покрытий из полифосфатмолибдатов [20, 24]. С введением хитозана (рис. 3, третий ряд) размеры полимерных цепей значительно увеличиваются и тем больше, чем выше плотность тока. Влияние хитозана можно объяснить его способностью удерживать в своей структуре как растворитель, так и растворенные в нем вещества [14]. Модифицированный таким образом хитозан проявляет более высокую способность к волокну- и пленкообразованию [15, 16]. Возрастает и его сорбционные свойства [17].

Как показывают циклические потенциодинамические кривые (рис. 4) при плотностях тока выше 5–10 mA/cm^2 на электроде обратимо протекает преимущественно процесс выделения водорода со скоростью до 200 mA/cm^2 и выше.

Циклирование модифицированных электродов в потенциодинамическом режиме показало, что в «водородной» области потенциалов от $E_{6/T}$ до $-3,0$ В процесс протекает обратимо: в течение 50 циклов при скорости развертки потенциала 40 мВ/с величина тока растет от ~ 5 до ~ 150 mA/cm^2 ,

причем величина изменения Δi при изменении направления развертки не превышает 5–10 mA/cm^2 во всем исследуемом диапазоне потенциалов. По мере насыщения дефектов структуры модифицирующего слоя катионами натрия и водорода последние перемещаются вглубь и на межфазной границе вступают во взаимодействие с металлом предположительно по реакции:



где Y – структурные вакансии.

Результаты бестоковой хронопотенциометрии модифицированных электродов после катодной поляризации в гальваностатическом режиме (рис. 5) согласуются с данными циклической хроновольтамперометрии (рис. 4) в «водородной области», когда на электроде протекает преимущественно процесс катодного восстановления катионов (H_3O^+ , Na^+).

Согласно результатам элементного анализа методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 6, таблица) и литературным данным [20, 22, 24, 25], образующиеся полифосфатмолибдаты щелочного металла натрия можно представить в виде $Na_{2y}Al_2(MoO_4)_y(PO_4)_{3-y}$. В области $0 \leq y \leq 0,6$ соединение такого состава является твердым раствором замещения.

Накапливающиеся у поверхности электрода катионы Na^+ под действием градиента концентрации мигрируют через слой продуктов адсорбции

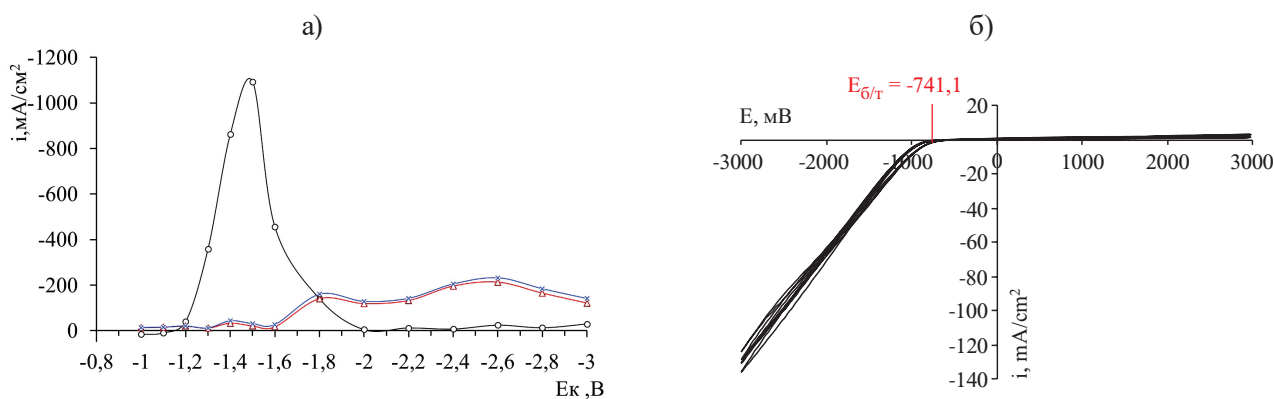
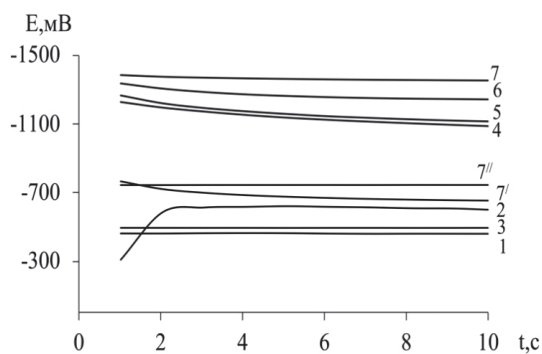


Рис. 4(а). Влияние состава электролита на ход потенциодинамических поляризационных кривых Al электрода при скорости развертки потенциала 4 мВ/с:

(○) $MoNa_2O_4$; (Δ) в смеси H_3PO_4 ; (X) при добавлении хитозана (4 г/л, $t_{перет} = 40$ мин)

Рис. 4(б). Циклические потенциодинамические кривые при скорости развертки потенциала $V_p = 40$ мВ/с для Al в растворе смеси: $[Na_2MoO_4 (0,01M) + H_3PO_4 (1M) + хитозан (4 г/л), t_{перет} = 40$ мин] после катодной обработки в том же растворе при $E_k = -2,6$ В и в течение 60 мин



Таблица

Элементный состав (а.е.м.) модифицированного поверхностного слоя на Al после катодной обработки в растворе Na_2MoO_4 (0,01 M) + H_3PO_4 (1 M), при $i_k = -10 \text{ mA/cm}^2$, $t = 60 \text{ мин}$

Спектр	O	Na	Al	P	Mo
1	36,01	0,12	52,24	9,30	2,32
2	30,77	0,15	58,91	7,53	2,65
3	40,59	0,15	45,24	11,18	2,83
4	38,94	0,14	47,85	10,77	2,30
Среднее	36,58	0,14	51,06	9,70	2,53

Рис. 5. Бестоковые хронопотенциограммы Al после катодной обработки Al в растворе Na_2MoO_4 (0,01 M), при $i_k(\text{mA/cm}^2)$:

1 – 0,01; 2 – 0,05; 3 – 0,1; 4 – 0,5; 5 – 1,0; 6 – 5,0; 7 – 10,0; 7' – в растворе Na_2MoO_4 (0,01 M) с H_3PO_4 (1 M); 7'' – то же с добавкой хитозана (4 г/л, $t_{\text{перем}} = 10 \text{ мин}$)

гетерополиоксофосфатмолибдатных комплексов вглубь электрода и на границе с металлом (алюминием) участвуют в реакции образования фаз вне-

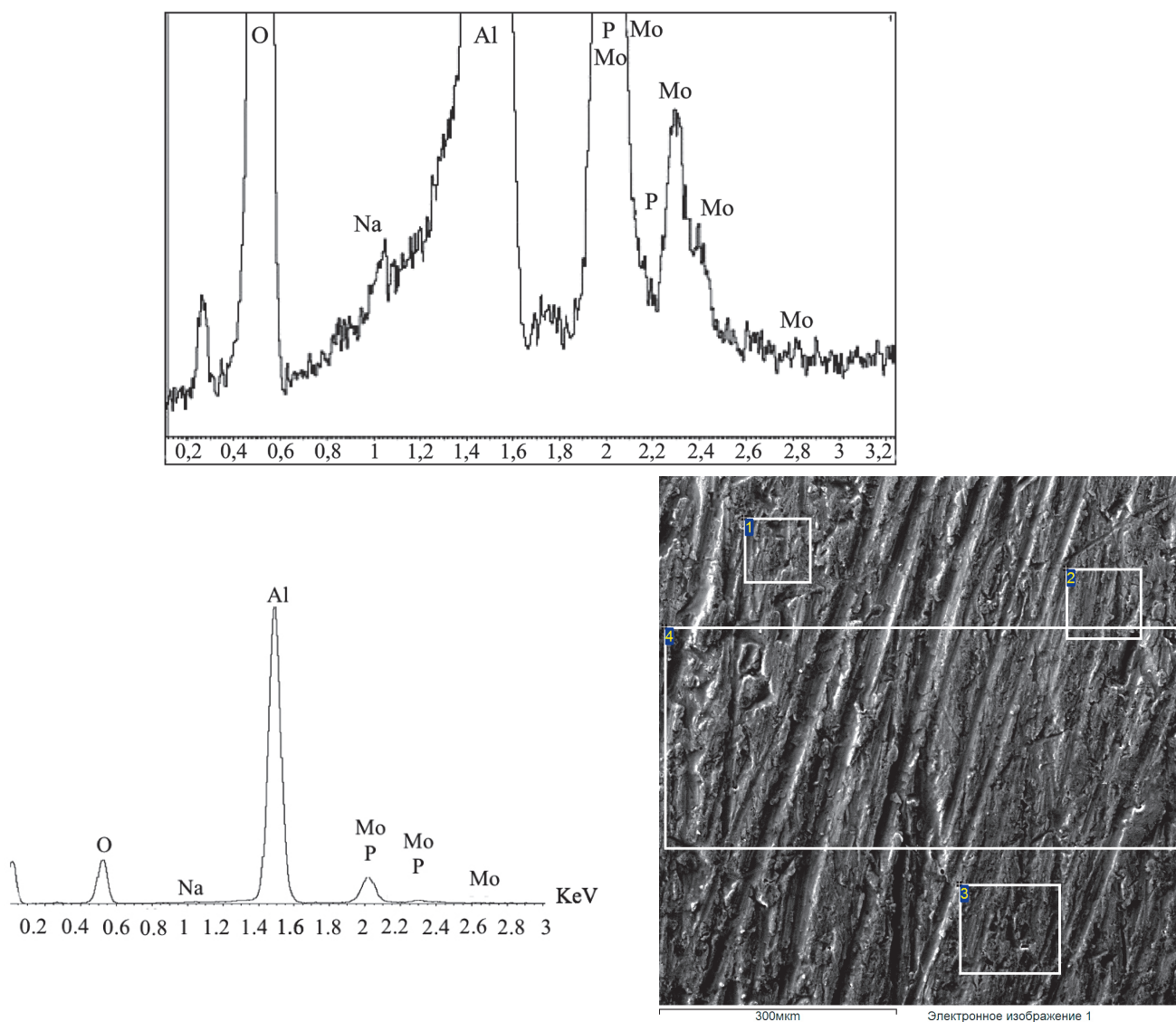
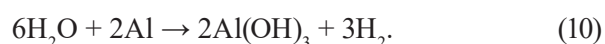


Рис. 6. Микрофотография поверхности и спектр характеристического рентгеновского излучения по энергии Al после катодной обработки в растворе Na_2MoO_4 (0,01 M) + H_3PO_4 (1 M) при $i_k = -10 \text{ mA/cm}^2$ в течение $t = 60 \text{ мин}$

дрения по вакансионному механизму [3, 5, 11, 12, 20, 25]:



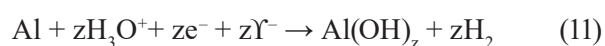
При потенциалах отрицательнее -1 В в водных растворах исследуемого состава нельзя отрицать участия в катодном процессе молекул H_2O :



Согласно ходу бестоковых хронопотенциограмм (рис. 5), введение хитозана в водный раствор гетерополиоксофосфатмолибдатных комплексов практически не влияет на процесс электровосстановления молибдата натрия (рис. 5). При выбранной длительности процесса катодного модифицирования поверхности Al электрода определяющую роль играет введение H_3PO_4 в раствор Na_2MoO_4 , что согласуется с литературными данными [19, 20, 24]. Как уже отмечалось выше, предлагаемое строение гетерополиоксофосфатмолибдатов I- и III-валентных катионов обусловлено следующими особенностями таких соединений:

– октаэдрическое окружение катионов M^{III} , в частности Al^{III} ;

– октаэдры $\text{M}^{\text{III}}\text{O}_6$ (AlO_6) будучи объединены через мостиковые гидроксильные группы, образуют бесконечные цепочки;



– в зависимости от количественного соотношения M^{I} - и M^{III} -катионов цепочки связаны фосфатными тетраэдрами или удерживаются за счёт водородных связей и взаимодействий $\text{M}^{\text{I}} \dots \text{O}$, образуя каркасные, слоистые или цепочечные структуры.

С учетом размерного фактора согласно [20], только катион натрия может участвовать в образовании структур $\text{Na}_4\text{Al}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2$, $\text{Na}_3\text{Al}(\text{OH})(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)$. Практически с введением хитозана на величину $E_{6,T}$ мало влияет и увеличение плотности тока выше $0,1$ mA/cm^2 (рис. 5). Анализ гальваностатических хронопотенциограмм позволяет сделать вывод, что при $i < 0,1$ mA/cm^2 меняется механизм процесса электровосстановления полимолибдат-ионов. Согласно литературным данным [2, 11–13], при низких плотностях тока на электроде формируется натрий-молибдат-фосфатный хитозановый слой с пленкообразующим эффектом, что просматривается на микрофотографиях модифицированных образцов (рис. 3, 6).

Значение краевого угла смачивания (θ) поверхности Al электрода после катодной обработки при плотностях тока 1 mA/cm^2 и выше, в растворе Na_2MoO_4 ($0,01$ М) составляет $\sim 75^\circ$, с добавлением H_3PO_4 (1 М) снижается до $\sim 66^\circ$. С введением хитозана в раствор структура поверхностного слоя упорядочивается, величина θ снижается до $(42 \pm 5)^\circ$. Увеличение степени дисперсности (времени перетирания от 10 до 40 мин) практически не сказывается на степени шероховатости поверхности: величина краевого угла смачивания – изменяется от 47 до 37° .

Заключение

Обобщение результатов эксперимента позволяет сделать заключение, что на Al-катоде в диапазоне плотностей тока $0,01$ – 10 mA/cm^2 происходит адсорбция полимолибдат-ионов и фосфорной кислоты. Поверхностные образования из полифосфатоксомолибдатов алюминия, обеспечивают свободное перемещение катионов щелочного металла и водорода вглубь электрода и возможность их накопления в виде твердых растворов AlH_x , AlNa_x и интерметаллидов NaAlH_4 [3, 5, 6, 20, 21].

Литература

1. Куликов И.С. Термодинамика оксидов: Справ. изд. М.: «Металлургия», 1986. 344 с.
2. Крылов О.В., Киселев В.Ф. Химия. 1981. 288 с.
3. Первов В.С., Зотова А.Е. Неорганические материалы. 2013. Т. 49. N. 4. С. 563–568. DOI: 10.7868/S0002337X13040118.
4. Malysenko S.P., Borzenko V.I., Dunikov D.O., Nazarova O.V. Thermal Engineering. 2012. Т. 59. №6. P. 468–478. DOI: 10.1134/S0040601512060055.
5. Надольский Д.С., Зиннатуллина Л.Р., Медведева Н.А. Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9. №2. С. 106–125. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-2-106-125.
6. Luo Z., Song K., Li G., Yang L. Journal of Electrochemical Science and Technology. 2020. Т. 11. №4. P. 323–329. DOI: 10.33961/jecst.2020.00983.
7. Desai S.R., Wu H., Rohlfing C.M., Wang L.S. The Journal of chemical physics. 1997. Т. 106. №4. P. 1309–1317. DOI: 10.1063/1.474085.
8. Wang H., Leung D.Y.C., Leung M.K.H. Applied energy. 2012. Т. 90. №1. P. 100–105. DOI: 10.1016/j.apenergy.2011.02.018.
9. Wang C.C., Chou Y.C., Yen C.Y. Procedia Engineering. 2012. Т. 36. С. 105–113. DOI: 10.1016/j.proeng.2012.03.017.
10. Попова С.С., Алексеева Л.А., Кабанов Б.Н. Электрохимия. 1982. Т. XVIII. С. 251–255.
11. Чижик С.П., Григорьева Л.К., Куклин Р.Н. Доклады Академии наук СССР. 1991. Т. 321. №6. С. 1221–1224.

12. Звягинцева А.В. Ученые записки Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского. Биология. Химия. 2013. Т. 26. N. 4(65). С. 259–269.
13. Каменчук Я.А., Зеличенко Е.А., Гузев В.В. Перспективные материалы. 2009. N. 6. С. 66–71.
14. Krayukhina M.A., Samoiloa N.A., Yamskov I.A. Russian Chemical Reviews. 2008. Т. 77. №9. P. 799–813. DOI:10.1070/RC2008v077n09ABEN003750.
15. Кулиш Е.И., Чернова В.В., Колесов С.В. Материаловедение. 2008. N. 11. С. 32–36.
16. Попова С.С., Коваленко О.Г., Курчавова В.В., Белоусов К. Перспективные материалы. 2013. N. 11. С. 35–41.
17. Нудьга Л.А., Петрова В.А., Гофман И.В., Абалов И.В., Волчек Б.З., Власова Е.Н., Баклагина Ю.Г. Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81. N. 11. С. 1877–1881.
18. Справочник химика. Т. 3. Химическое равновесие и кинетика свойств растворов. Электродные процессы. Издательство «Химия» Ленинградское отделение. 1964. 1006 с.
19. Вахидов Р.С., Бакиров М.Н. Электрохимия. 1975. Т. 11. N. 2. С. 282–285.
20. Комиссарова Л.Н., Жижин М.Т., Филаретов А.А. Успехи химии. 2002. Т. 71. №8. С. 707–740.
21. Кабанов Б.Н., Киселева В.Г., Томашова Н.Н., Шварцман И.С. Электрохимия. 1973. Т. 9. С. 381–384.
22. Kulkova S.E., Egorushkin V.E., Bazhanov D.I., Ereemeev S.V., Kulkov S.S. Computational materials science. 2006. Vol. 36. № 1–2. P. 102–105. DOI: 10.1016/j.com-matsci.2005.01.015.
23. Текуцкая Е.Е., Кравцов В.И. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1998. Т. 64. №7. С. 8–12.
24. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. Т. 2. М.: изд-во «Мир». 1972. 871с.
25. Борисов С.В., Подберезская Н.В. Стабильные катионные каркасы в структурах фторидов и оксидов. Изд-во «Наука», Сибирское отд-ние. 1984. 65 с.