

УДК 546.78'311-022:544.654.2

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СИСТЕМЫ НИКЕЛЬ/ОКСИДНАЯ ВОЛЬФРАМОВАЯ БРОНЗА ПРИ ЦИКЛИЧЕСКОЙ РАЗВЕРТКЕ ПОТЕНЦИАЛА

© 2019 г. А. В. Косов^{a,*}, О. Л. Семерикова^a, С. В. Вакарин^{a,**}, Ю. П. Зайков^a^aИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: alexander.kosoff@yandex.ru

**e-mail: s.vakarin@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 12.08.2018

После доработки 30.09.2018

Принята к публикации 04.10.2018

Методом циклической вольтамперометрии изучено электрохимическое поведение никеля в поливольфраматных расплавах $K_2WO_4-Na_2WO_4$ (1 : 1) — 35 мол. % WO_3 и $K_2WO_4-Na_2WO_4$ (1 : 1) — 50 мол. % WO_3 . На основании сопоставления полученных циклических вольтамперограмм с данными методов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) и рентгенофазового анализа (РФА), сделаны выводы о последовательности процессов, протекающих на никелевой подложке. Предложены уравнения реакций формирования продуктов электролиза.

Ключевые слова: электрокристаллизация, циклическая вольтамперометрия, расплав, оксидная вольфрамовая бронза, никель.

DOI: 10.1134/S0235010619040091

ВВЕДЕНИЕ

Перспективным классом наносистем являются гибридные материалы — композиты, характеризующиеся химическим взаимодействием различных по своей природе компонентов, в результате которых формируется новая пространственная структура, синергетически наследующая определенные функции прекурсоров [1]. Такие гибридные материалы могут обладать уникальным комплексом физико-химических свойств. Особый интерес с этой точки зрения представляют гибридные наносистемы на основе оксидных вольфрамовых бронз (ОВБ) и никеля.

Оксидные вольфрамовые бронзы — нестехиометрические соединения с общей формулой M_xWO_3 (M — щелочной металл, $0 < x < 1$) [2–6]. В работе [7] была показана высокая эффективность нанокристаллических ОВБ в качестве катализатора для процесса обессеривания нефтепродуктов. Своими каталитическими свойствами известен и никель [8–10]. Его чаще всего применяют в процессах гидрирования и восстановления водородом, а также в реакциях окисления кислородом воздуха [11]. И хотя его активность ниже, чем у металлов платиновой группы, никель значительно дешевле последних. Гибридный наноматериал, сочетающий свойства никеля и ОВБ, по всей видимости, будет более универсальным и экономически выгодным катализатором для ряда технологических процессов в органическом синтезе и нефтепереработке.

Электроосаждение ОВБ из поливольфраматных расплавов на никелевой подложке — один из наиболее перспективных способов получения гибридной наносистемы Ni/ОВБ вследствие высокой скорости процесса, его низкой себестоимости, возможности эффективного управления структурой осадка. В настоящее время механизм процесса электрокристаллизации ОВБ на никеле не изучен. Целью этой работы является анализ процессов, протекающих на никелевой подложке в поливольфраматном

расплаве при циклической развертке потенциала, определение условий формирования гибридной системы Ni/OVB.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили в расплавах $K_2WO_4-Na_2WO_4$ (1 : 1) – 35 мол. % WO_3 и $K_2WO_4-Na_2WO_4$ (1 : 1) – 50 мол. % WO_3 при температуре 700°C в атмосфере воздуха. Контейнером для расплава служил платиновый тигель. В качестве рабочего электрода использовали никелевую пластинку $4 \times 15 \times 0.2$ мм, которую полностью погружали в расплав на никелевом токоподводе. Противоеlectродом служила свернутая в спираль платиновая проволока диаметром 1 мм, электродом сравнения – полупогруженная платиновая фольга площадью 1 см². Перед экспериментом электроды тщательно промывали этиловым спиртом. Полученные образцы отмывали от соли в 10 мас. % растворе NaOH, затем в дистиллированной воде и этиловом спирте.

Для регистрации циклических вольтамперограмм (ЦВА) использовали потенциостат-гальваностат Autolab PGSTAT302N (Metrohm, Netherlands) с программным обеспечением Nova 1.9. Для интерпретации результатов проводили дополнительный эксперимент, в котором электрод с осадком вынимали из расплава в некоторый момент времени, соответствующий одной из точек на одновременно регистрируемой ЦВА кривой. Морфологию и элементный состав осадков исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на JSM-5900 LV (Jeol, Japan), оснащенный блоком микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) INCA Energy 250. Фазовый состав определяли при помощи рентгеновской установки RIGAKU D/MAX-2200VL/PC (Rigaku Corporation, Japan) в CuK_α излучении.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены циклические вольтамперограммы, полученные в расплавах $K_2WO_4-Na_2WO_4$ (1 : 1) – 35 мол. % WO_3 (рис. 1а) и $K_2WO_4-Na_2WO_4$ (1 : 1) – 50 мол. % WO_3 (рис. 1б), их сопоставление представлено на рис. 1в. Видно, что на кривой, полученной в расплаве, содержащем 35 мол. % WO_3 , имеется катодный пик при потенциале (E) около 0.9 В, слабовыраженная нуклеационная петля [12–16] при $E = 1.1$ В и экстремум тока в анодной области при $E \approx 0.4$ В. На ЦВА кривой, зарегистрированной в расплаве с 50 мол. % WO_3 , катодный пик отсутствует, формируется большая нуклеационная петля в области потенциалов от 0.8 до 1.1 В, в анодной области при $E \approx 0.4$ В имеется перегиб (полуволна).

Проанализируем сначала процессы, происходящие на никелевом электроде в ходе циклической развертки потенциала, в расплаве, содержащем 35 мол. % WO_3 . Внешний вид и СЭМ изображения образцов, отобранных в точках 1–8 ЦВА кривой (рис. 1а), приведены на рис. 2. Данные РФА свидетельствуют о том, что в точках 1, 2, 7 и 8 (нумерация точек соответствует нумерации образцов) на никелевой подложке образовался вольфрамат никеля. Однако морфология этого осадка несколько различна. Образцы 1 и 2 покрыты сплошным слоем кристалликов $NiWO_4$ неправильной формы. На образце 7 кристаллы имеют огранку и расположены группами. Осадок на образце 8 состоит из более крупных ограненных кристаллов, покрывающих подложку почти сплошным слоем. На микрофотографиях образцов 3 и 4 видна только никелевая подложка с развитой поверхностью. СЭМ и МРСА образцов 5 и 6 показали наличие губчатого осадка WO_3 (рис. 3) и микрокристаллов ОВБ (рис. 4). Анализ ОВБ, полученных в ходе потенциостатического электролиза при потенциале 1 В, позволил установить, что образуется тетрагональная бронза, изоструктурная $K_{0.475}WO_3$.

Рассмотрим теперь характеристики образцов, изъятых в точках 1*–9* (рис. 1б) из расплава, содержащего 50 мол. % WO_3 . На образцах 1*, 2*, 9* (рис. 5) поверхность ни-

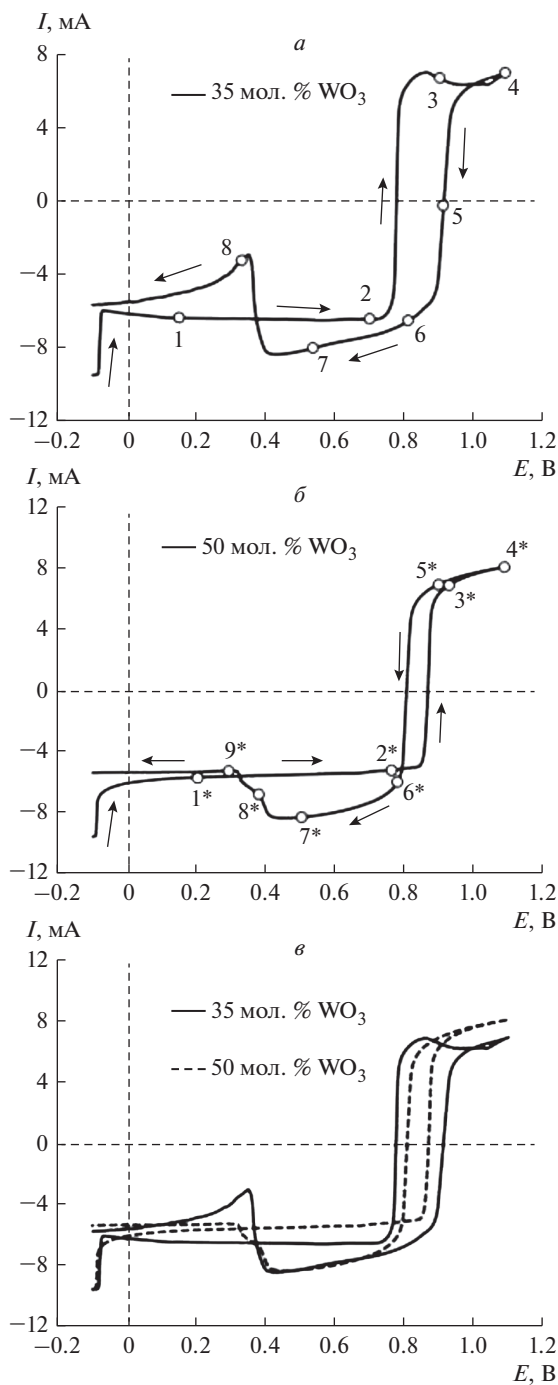


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, полученные в поливольфраматных расплавах на Ni подложке при 700°C: *a* – расплав $\text{K}_2\text{WO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$ (1 : 1) – 35 мол. % WO_3 ; *б* – расплав $\text{K}_2\text{WO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$ (1 : 1) – 50 мол. % WO_3 ; *в* – сопоставление кривых, представленных на рис. 1а и б. Скорость развертки 20 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$. В точках 1–8 образцы вынимали для РФА и СЭМ исследований. В этой работе знаки измеренных токов и потенциалов изменены на противоположные, катодный ток считали положительным.

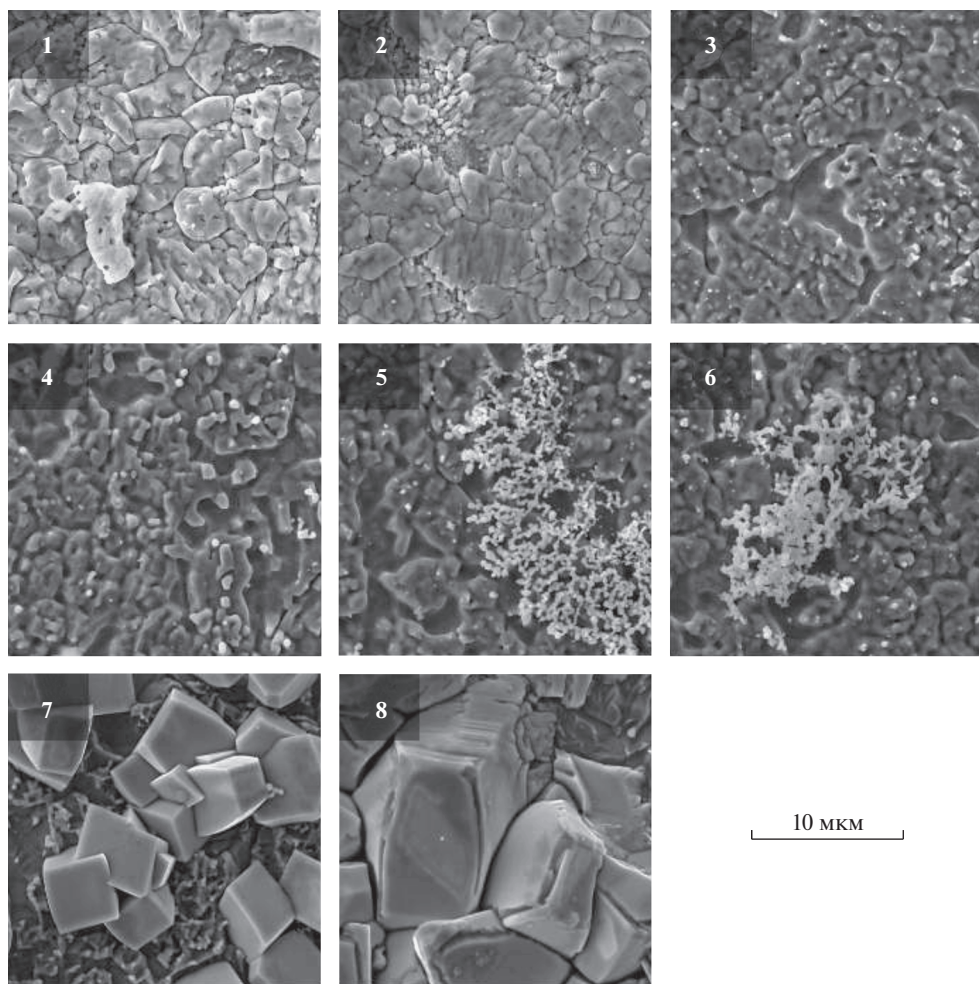


Рис. 2. СЭМ изображения ($\times 10000$) осадков, полученных из расплава $K_2WO_4-Na_2WO_4$ (1 : 1) – WO_3 (35 мол. %) на никелевой подложке. Номера образцов соответствуют точкам на ЦВА кривой, представленной на рис. 1а. Фазовый состав осадков: 1, 2, 7, 8 – Ni, $NiWO_4$; 3–6 – Ni.

келевого электрода покрыта только вольфрамом никеля. В осадках 3*–8* кристаллы $Na_xK_yWO_3$ расположены поверх слоя $NiWO_4$. Самое большое количество ОВБ, как и ожидалось, обнаружено на образце 5*; при отмывке большая часть этих кристаллов осыпалась (рис. 6). В осадках 6* и 7* кристаллы ОВБ имеют признаки анодного растворения, этого, однако, не наблюдается на образце 8*. РФА бронз, полученных в ходе потенциостатического электролиза при потенциале 0.9 и 1.1 В, позволил установить, что образуется тетрагональная бронза, изоструктурная $Na_{0.28}WO_3$.

Совокупность полученных данных позволяет объяснить ход ЦВА кривых, связав его с процессами, протекающими на никелевом электроде. В анодной области в обоих расплавах на Ni подложке образуется вольфрамат никеля по реакции



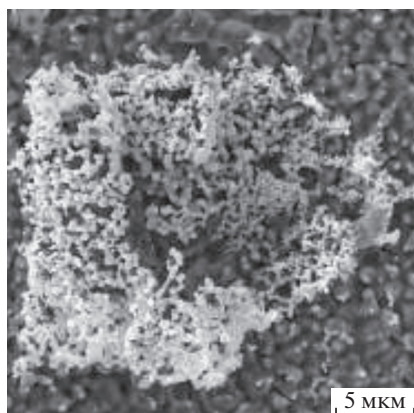


Рис. 3. СЭМ изображение губчатого WO_3 на Ni подложке (образец 5).

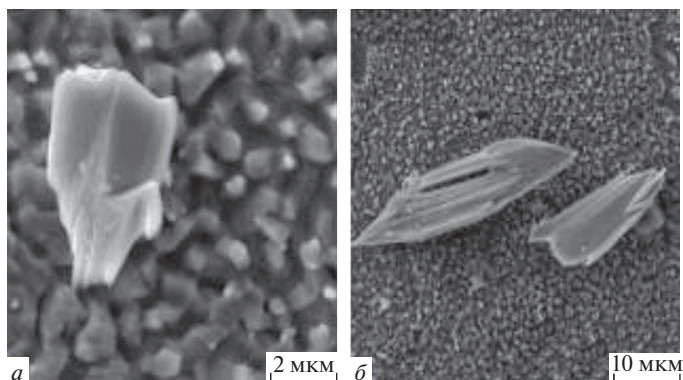


Рис. 4. СЭМ изображения кристалликов ОВБ на никелевой подложке: а — образец 4; б — образец 5.

Учитывая наличие полимерных анионных форм, ее можно записать в общем виде:

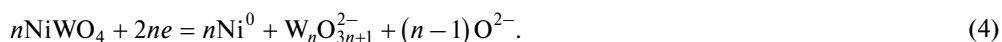


где n — степень полимеризации. Пассивация подложки продуктом реакции (1) вызывает резкий спад тока в самом начале ЦВА кривой. Образовавшийся сплошной слой вольфрамата никеля замедляет доставку анионов $\text{W}_n\text{O}_{3n+1}^{2-}$ к электроду, скорость реакции (1) заметно снижается и на кривых наблюдается плато (см. участки 1–2, 1*–2* на рис. 1).

В расплаве, содержащем 35 мол. % триоксида вольфрама, при переходе в катодную область (участок 2–3) вольфрамат никеля начинает растворяться:



или в общей форме



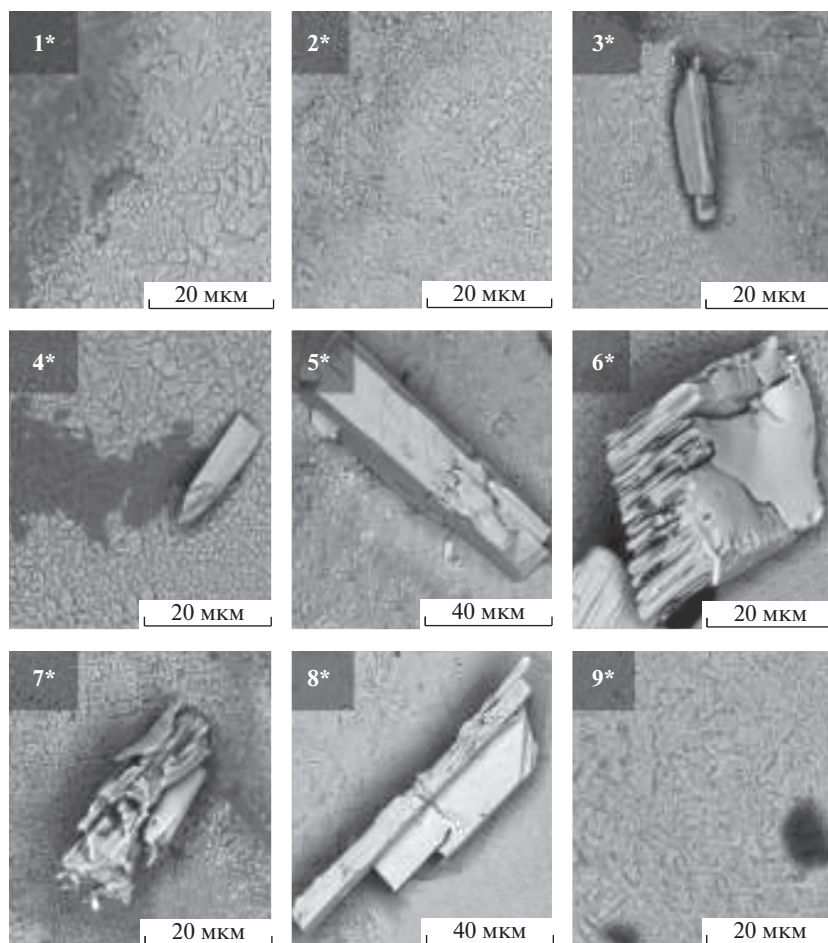


Рис. 5. СЭМ изображения осадков, полученных из расплава $K_2WO_4 - Na_2WO_4$ (1 : 1) – 50 мол. % WO_3 на никелевой подложке. Номера образцов соответствуют точкам на ЦВА кривой, представленной на рис. 1б. Фазовый состав всех образцов – Ni, $NiWO_4$.

Осаждение никеля на подложку приводит к формированию развитой поверхности электрода. Точка 3 соответствует максимальной скорости растворения вольфрамата никеля. Спад тока после катодного пика (участок 3–4) обусловлен уменьшением количества растворяющегося вещества. Нуклеационная петля (окрестность точки 4) связана с зарождением и ростом микрокристаллов ОВБ. Последующее уменьшение тока вызвано уменьшением скорости роста кристаллов после реверса потенциала (участок 4–5) и их растворением в анодной области (участок 5–6). Кроме того, на участке 5–6 в результате разряда поливольфраматных ионов на подложке также образуется губчатый осадок WO_3 :



После точки 6, потенциал которой соответствует равновесному потенциалу $NiWO_4$, формируется вольфрамат никеля по реакции (1). Анодный пик (в окрестности точки 7)

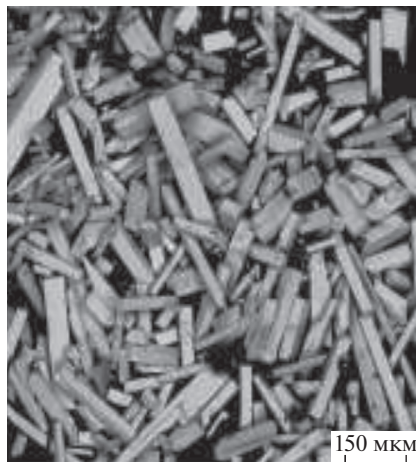


Рис. 6. СЭМ изображение порошка ОВБ, осыпавшегося с образца 5*.

обусловлен пассивацией электрода кристаллами NiWO_4 , практически полностью покрывающими поверхность электрода.

В расплаве, содержащем 50 мол. % триоксида вольфрама, переход в катодную область (участок 2*–3*) обусловлен образованием ОВБ по механизму нуклеации/роста. Реакцию в общем виде можно представить следующим образом [17]:



где М – Na или K. Изменение тока на участке 2*–6* (нуклеационная петля) связано с зарождением, ростом и растворением бронзы. Наблюдаемый в анодной области широкий пик (окрестность точки 7*) с последующей полуволной (участок 8*–9*), по всей видимости, связан с наличием бронз различного состава, одна из которых растворяется в точке 7*, вторая – в точке 8*. Таким образом, природа анодных пиков в двух исследованных расплавах существенно отличается. Причиной стабильности слоя вольфрамата никеля в этом расплаве в течение всего цикла, по-видимому, является сдвиг потенциала образования ОВБ: в расплаве с 35 мол. % WO_3 потенциал выделения бронзы близок к 1 В, а в расплаве с 50 мол. % WO_3 ОВБ образуется уже при 0.89 В. Это позволяет получить в последнем случае тройную гибридную систему $\text{Ni}/\text{NiWO}_4/\text{ОВБ}$.

ВЫВОДЫ

Таким образом, было исследовано поведение системы ОВБ/Ni в ходе циклической развертки потенциала в расплавах $\text{K}_2\text{WO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$ (1 : 1) – 35 мол. % WO_3 и $\text{K}_2\text{WO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$ (1 : 1) – 50 мол. % WO_3 . Показано, что и в том, и в другом расплаве при наложении потенциала на никелевом электроде образуется слой вольфрамата никеля, пассивирующий подложку, в катодной области формируются кристаллы ОВБ по механизму нуклеации/роста. Однако, потенциал выделения бронзы в расплаве, содержащем 50 мол. % WO_3 , существенно положительнее, чем в расплаве с 35 мол. % WO_3 (0.89 и 1 В, соответственно), что обеспечивает стабильность вольфрамата никеля в расплаве с 50 мол. % триоксида вольфрама в течение всего цикла и увеличение количества и размера образовавшихся в катодной области кристаллов бронзы. Кроме того, природа анодных пиков на ЦВА кривых, полученных в этих расплавах, кардинально различает-

ся: в расплаве с 35 мол. % WO_3 анодный пик вызван формированием NiWO_4 и пассивацией им подложки, а в расплаве с 50 мол. % WO_3 – растворением ОББ. Предложены уравнения реакций для процессов, протекающих на никелевом электроде.

Результаты работы показывают возможность получения двойной гибридной системы ($\text{Ni}/\text{ОББ}$ или Ni/NiWO_4) в расплаве, содержащем 35 мол. % WO_3 , или тройной системы ($\text{Ni}/\text{NiWO}_4/\text{ОББ}$) в расплаве с 50 мол. % WO_3 .

Работа (частично) выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Состав вещества” ИВТЭ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Drisko G.L., Sanchez C. Hybridization in materials science – Evolution, current state, and future aspirations // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012. **2012**. P. 5097–5105.
2. Вакарин С.В. Ориентированный рост вольфрамовых бронз при электролизе расплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005.
3. Калиев К.А., Барабоскин А.Н. Электрокристаллизация оксидных бронз переходных металлов из расплавленных солей. Оксидные бронзы: сб. науч. тр. М.: Наука, 1982. С. 137–175.
4. Labble Ph. Tungsten oxides, tungsten bronzes and tungsten bronze – type structures // *Key Eng. Mater.* 1992. **68**. P. 293–339.
5. Zheng Z., Yan B., Zhang J., You Y., Lim C.T., Shen Z., Yu T. // *Adv. Mater.* 2008. № 2. P. 352–356.
<https://doi.org/10.1002/adma.200701514>
6. Zivkovic O., Yan C., Wagner M.J. Tetragonal alkali metal tungsten bronze and hexagonal tungstate nanorods synthesized by alkali reduction // *J. Mater. Chem.* 2009. **19**. P. 6029–6033.
7. Petrov L.A., Shishmakov A.B., Vakarin S.V., Semerikova O.L., Melyaeva A.A., Mikushina Yu.V., Zaykov Yu.P., Chupakhin O.N. Behavior of nanosized tungsten oxide bronzes produced by high-temperature electrolysis in model processes of desulfurization of petroleum products // *Russ. J. Inorgan. Chem.* 2014. **59**. P. 7–10.
8. Kuttilyel K.A., Sasaki K., Choi Y., Su D., Liu P., Adzic R.R. // *Nano Lett.* 2012. **12**. № 12. P. 6266–6271.
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl303362s>
9. Gong K., Su D., Adzic R.R. // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. **132**. № 41. P. 14364–14366.
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja1063873>
10. Chen W.-F., Sasaki K., Ma C., Frenkel A.I., Marinkovic N., Muckerman J.T., Zhu Y., Adzic R.R. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. **51**. № 25. P. 6131–6135.
<https://doi.org/10.1002/anie.201200699>
11. Augustine R.L. Heterogeneous catalysis for the synthetic chemist. CRC Press, N.Y., 1996. P. 248–249.
12. Fletcher S., Halliday C.S., Gates D., Westcott M., Lwin T., Nelson G. // *J. Electroanal. Chem.* 1983. **159**. № 2. P. 267–285.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(83\)80627-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(83)80627-5)
13. Velmurugan J., Noël J.-M., Nogala W., Mirkin M.V. Nucleation and growth of metal on nanoelectrodes // *Chem. Sci.* 2012. **3**. P. 3307–3314.
14. Isaev V.A., Grishenkova O.V., Kosov A.V., Semerikova O.L., Zaykov Yu.P. // *J. Solid State Electrochemistry*. 2017. **21**. № 3. P. 787–791.
<https://doi.org/10.1007/s10008-016-3425-y>
15. Isaev V.A., Grishenkova O.V., Zaykov Yu.P. Theory of cyclic voltammetry for electrochemical nucleation and growth // *J. Solid State Electrochem.* 2018. **22**. P. 2775–2778.

16. Isaev V.A., Grishenkova O.V., Kosov A.V., Semerikova O.L., Zaykov Yu. P. Simulation of the potentiodynamic and galvanostatic phase formation in the melts // Russ. Met. (Metally). 2017. № 2. P. 146–151.
17. Kosov A.V., Semerikova O.L., Vakarin S.V., Pankratov A.A., Plaksin S.V., Zaykov Yu. P. Formation of nanocrystalline tetragonal oxide tungsten bronzes on platinum // Russ. Met. (Metally). 2017. № 2. P. 158–162.

Electrochemical Behavior of the Nickel/Oxide Tungsten Bronze System during Cyclic Potential Sweep

A. V. Kosov¹, O. L. Semerikova¹, S. V. Vakarin¹, Yu. P. Zaykov¹

¹*Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia*

The electrochemical behavior of nickel in the K_2WO_4 – Na_2WO_4 (1 : 1) – WO_3 (35 mol. %) and K_2WO_4 – Na_2WO_4 (1 : 1) – WO_3 (50 mol. %) polytungstate melts was studied by the cyclic voltammetry. Based on a comparison of the obtained cyclic voltammograms with the data of SEM, EDS and XRD conclusions were drawn about the sequence of processes proceeding on the nickel substrate. Equations of the electrolysis products formation are proposed.

Keywords: electrocrystallization, cyclic voltammetry, melt, oxide tungsten bronze, nickel

REFERENCES

1. Drisko G.L., Sanchez C. Hybridization in materials science – Evolution, current state, and future aspirations // Eur. J. Inorg. Chem. 2012. **2012**. P. 5097–5105.
2. Vakarin S.V. Oriyentirovanny rost vol'framovykh bronz pri elektrolize rasplavov [Oriented growth of tungsten bronzes at the melts electrolysis]. UB RAS, Yekaterinburg, 2005 (in Russian).
3. Kaliev K.A., Baraboshkin A.N. Elektrokristallizatsiya oksidnykh bronz perekhodnykh metallov iz rasplavlennykh soley. Oksidnyye bronzy: sb. nauch. tr. [Electrocrystallization of transition metal oxide bronzes from molten salts. In: Oxide Bronzes]. Nauka, M., 1982. P. 137–175 (in Russian).
4. Labble Ph. Tungsten oxides, tungsten bronzes and tungsten bronze – type structures // Key Eng. Mater. 1992. **68**. P. 293–339.
5. Zheng Z., Yan B., Zhang J., You Y., Lim C.T., Shen Z., Yu T. // Adv. Mater. 2008. № 2. P. 352–356.
<https://doi.org/10.1002/adma.200701514>
6. Zivkovic O., Yan C., Wagner M.J. Tetragonal alkali metal tungsten bronze and hexagonal tungstate nanorods synthesized by alkalide reduction // J. Mater. Chem. 2009. **19**. P. 6029–6033.
7. Petrov L.A., Shishmakov A.B., Vakarin S.V., Semerikova O.L., Melyaeva A.A., Mikushina Yu.V., Zaykov Yu.P., Chupakhin O.N. Behavior of nanosized tungsten oxide bronzes produced by high-temperature electrolysis in model processes of desulfurization of petroleum products // Russ. J. Inorgan. Chem. 2014. **59**. P. 7–10.
8. Kuttiyiel K.A., Sasaki K., Choi Y., Su D., Liu P., Adzic R.R. // Nano Lett. 2012. **12**. № 12. P. 6266–6271.
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl303362s>
9. Gong K., Su D., Adzic R.R. // J. Am. Chem. Soc. 2010. **132**. № 41. P. 14364–14366.
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja1063873>
10. Chen W.-F., Sasaki K., Ma C., Frenkel A.I., Marinkovic N., Muckerman J.T., Zhu Y., Adzic R.R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. **51**. № 25. P. 6131–6135.
<https://doi.org/10.1002/anie.201200699>
11. Augustine R.L. Heterogeneous catalysis for the synthetic chemist. CRC Press, New York, 1996. P. 248–249.

12. Fletcher S., Halliday C.S., Gates D., Westcott M., Lwin T., Nelson G. // J. Electroanal. Chem. 1983. **159**. № 2. P. 267–285.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(83\)80627-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(83)80627-5)
13. Velmurugan J., Noël J.-M., Nogala W., Mirkin M.V. Nucleation and growth of metal on nano-electrodes // Chem. Sci. 2012. **3**. P. 3307–3314.
14. Isaev V.A., Grishenkova O.V., Kosov A.V., Semerikova O.L., Zaykov Yu.P. // J. Solid State Electrochemistry. 2017. **21**. № 3. P. 787–791.
<https://doi.org/10.1007/s10008-016-3425-y>
15. Isaev V.A., Grishenkova O.V., Zaykov Yu.P. Theory of cyclic voltammetry for electrochemical nucleation and growth // J. Solid State Electrochem. 2018. **22**. P. 2775–2778.
16. Isaev V.A., Grishenkova O.V., Kosov A.V., Semerikova O.L., Zaykov Yu.P. Simulation of the potentiodynamic and galvanostatic phase formation in the melts // Russ. Met. (Metally). 2017. № 2. P. 146–151.
17. Kosov A.V., Semerikova O.L., Vakarin S.V., Pankratov A.A., Plaksin S.V., Zaykov Yu.P. Formation of nanocrystalline tetragonal oxide tungsten bronzes on platinum // Russ. Met. (Metally). 2017. № 2. P. 158–162.