

Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 1. С. 32–48

Electrochemical Energetics, 2021, vol. 21, no. 1, pp. 32–48

Научная статья

УДК 541.135

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-1-32-48>

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ, ФОРМИРУЮЩИХСЯ НА ТИТАНЕ, ПРИ КАТОДНОЙ ОБРАБОТКЕ В ХИТОЗАНСОДЕРЖАЩИХ ВОДНО-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ РАСТВОРАХ ФОСФАТ-МОЛИБДАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

С. С. Попова¹, Хуссейн Али Хуссейн^{2✉}, Л. Н. Ольшанская², С. В. Арзамасцев²

¹*Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю. А.*

413100, г. Энгельс, Саратовская обл., Площадь Свободы, д. 17

²*Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А., 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77*

Попова Светлана Степановна, доктор химических наук, профессор, tep@techn.sstu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7877-671X>

Хуссейн Али Хуссейн[✉] – аспирант, husein-2010@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0395-3256>

Ольшанская Любовь Николаевна – доктор химических наук, профессор, ecos123@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8449-9368>

Арзамасцев Сергей Владимирович – доктор технических наук, доцент, bort740@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7752-6703>

Аннотация. Установлено, что при катодной обработке титана в водно-диметилсульфоксидных растворах молибдата натрия, содержащих фосфорную кислоту, при потенциале катодного внедрения натрия ($E_k = -2.6$ В) в потенциостатическом режиме состав формирующегося на поверхности электрода слоя зависит не только от состава раствора, но и от объемного соотношения водного раствора электролита и органического растворителя (диметилсульфоксида).

Ключевые слова: титан, диметилсульфоксид, фосфорная кислота, хитозан, катодное внедрение, аккумулятор водорода

Для цитирования: Попова С. С., Хуссейн Али Хуссейн, Ольшанская Л. Н., Арзамасцев С. В. Элементный состав поверхностных слоев, формирующихся на титане, при катодной обработке в хитозансодержащих водно-диметилсульфоксидных растворах фосфат-молибдатного электролита // Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 1. С. 32–48. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-1-32-48>

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

Article

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-1-32-48>

Elemental composition of the surface layers formed on titanium at the cathodic treatment in chitosan-containing aqueous-dimethyl sulfoxide solutions of phosphate-molybdate electrolyte

S. S. Popova¹, Hussein Ali Hussein^{2✉}, L. N. Olshanskaya², S. V. Arzamastsev²

¹*Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University of Saratov
17 Liberty Place, 413100 Engels, Russia*

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

Svetlana S. Popova, tep@techn.sstu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7877-671X>

Hussein Ali Hussein, husein2010@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0395-3256>

Lyubov' N. Olshanskaya, ecos123@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8449-9368>

Sergei V. Arzamastsev, bort740@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7752-6703>

Abstract. It was established that at the cathodic treatment of titanium in aqueous dimethyl sulfoxide solutions of sodium molybdate, containing phosphoric acid, at the potential of the cathodic incorporation of sodium ($E_c = -2.6$ V) in the potentiostatic mode, the composition formed on the electrode surface layer depended not only on the composition of the solution, but also on the volume ratio of the aqueous electrolyte solution and the organic solvent (dimethyl sulfoxide).

Keywords: titanium, dimethyl sulfoxide, phosphoric acid, chitosan, cathodic incorporation

For citation: Popova S. S., Hussein Ali Hussein, Olshanskaya L. N., Arzamastsev S. V. Elemental composition of the surface layers formed on titanium at the cathodic treatment in chitosan-containing aqueous-dimethyl sulfoxide solutions of phosphate-molybdate electrolyte. *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 1, pp. 32–48 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-1-32-48>

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

ВВЕДЕНИЕ

О возрастающей роли электрохимии в получении водородных источников энергии ученые говорят уже не одно столетие. Это связано с одним из неоспоримых достоинств водорода, таким как образование воды – при сгорании его в атмосфере нет опасности её загрязнения. Кроме того, сам водород можно получать из воды, запасы которой на Земле практически неисчерпаемы. Таким образом, на первый план выступают такие проблемы, как получение водорода, его хранение, транспортировка и использование, а также поиск снижения затрат на создание материалов и оборудования для хранения и транспортировки водорода [1–4]. Наиболее привлекательны в этом плане комбинированные системы получения и хранения водорода, основанные на использовании водородгенерирующих сплавов, позволяющих обеспечивать высокую компактность, безопасность и более низкие энергозатраты [1]. Появляется возможность воздействия на кинетику генерирования и сорбции водорода через изменение концентрации дефектов в структуре металла и (или) сплава за счет электрической, оптической, механической и других видов энергии, из которых наиболее приемлема электрическая. Это позволяет решить проблемы использования разрабатываемого материала в качестве генератора водорода и «контейнера» для его хранения [3]. И хотя производство электрической энергии из тепловой или атомной ограничено степенью превращения, которая согласно термодинами-

ческим законам не превышает 50–40%, эта проблема не является неразрешимой: увеличение степени превращения электрической энергии в «энергию водорода» возможно путем электролитической обработки материала [4–7], например по методу катодного внедрения [8–10] в потенциостатическом режиме. Этот эффект электрохимического механизма обработки можно успешно использовать для создания «аккумуляторов водорода» многократного использования.

В отличие от гидридов Li, Al и Mg гидриды переходных металлов III–V групп Периодической таблицы легко выделяют водород при нагревании и поглощают при охлаждении [11]. Такие гидриды весьма перспективны как аккумулирующие устройства многократного действия (табл. 1) [1, 2].

Исследование системы молибден – водород методом энергодисперсионной рентгеновской дифракции при комнатной температуре и давлении водорода до 30 ГПа показало [12], что при давлении ~4 ГПа происходит фазовое превращение молибдена с объемно-центрированной кубической (ОЦК) структурой в гидрид MoH_x с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) структурой. При увеличении давления водорода до 15 ГПа соотношение (H/Mo) равно 1.35 и далее не меняется. Циклическое изменение давления от высоких значений в сторону низких и обратно сопровождается обратимым изменением параметров решетки гидрида молибдена. При $P_{H_2} < 1$ ГПа гидрид молибдена переходит в объемно-центрированную кубическую фазу. При выборе гидридообразующих материалов необходимо

Таблица 1 / Table 1

Содержание водорода в ряде «аккумуляторов водорода»
The hydrogen content in a number of “hydrogen accumulation”

| Вещество | Плотность, г/см ³ | Содержание водорода | | |
|------------------------------------|------------------------------|---------------------|----------------------|---|
| | | % вес | г/см ³ | $N_H \cdot 10^{-22}$ атом/см ³ |
| H ₂ , газ (1 атм, 20°C) | $0.89 \cdot 10^{-4}$ | 100 | $0.89 \cdot 10^{-4}$ | $5.32 \cdot 10^{-4}$ |
| H ₂ O | 1.0 | 11.2 | 0.112 | 5.88 |
| LiH | 0.776 | 12.7 | 0.098 | 4.80 |
| MgH ₂ | 1.42 | 7.66 | 0.109 | 6.49 |
| AlH ₃ | 1.32 | 10.1 | 0.133 | 7.95 |
| LiAlH ₄ | 1.04 | 10.6 | 0.11 | 6.3 |
| TiH ₂ | 3.78 | 4.0 | 0.15 | 9.1 |
| LaNi ₅ H ₇ | 6.22 | 1.60 | 0.10 | 6.0 |

учитывать и требования экономического характера – относительно низкую стоимость гидридов и достаточно развитое производство гидрируемого металла. В этой связи большой интерес представляют многокомпонентные гидридообразующие системы на основе бинарных гидридов металлов VI–VIII групп, в кристаллических решетках которых ионы водорода располагаются в октаэдрических междоузлиях. Они проявляют свойства типичных металлических веществ: водород ведет себя подобно металлу – отдает электрон в зону металла (~0.5 электрона/атом H) [11].

В отличие от гидрида титана TiH_x с гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой ($P_{H_2} = 1$ атм) сплав титана с молибденом Mo_xTi_{1-x} с ОЦК решеткой при насыщении водородом ($P_{H_2} = 1$ атм) переходит в гидрид с ОЦК решеткой. Согласно данным ЯМР спектроскопии для ГЦК решетки сплава Mo_{0.5}Ti_{0.5}H_x реализуются 5 типов тетраэдрических [Mo_xTi_{4-x}] и семь октаэдрических [Mo_xTi_{6-x}] огранок водорода с максимальным содержанием [Mo₂Ti₂] и [Mo₃Ti₃], для которых характерно обратимое перераспределение водорода [12].

Цель настоящей работы – исследование влияния электрохимического модифицирования поверхности титанового электрода в водно-органическом растворе молибда-

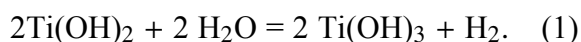
та натрия, содержащем фосфорную кислоту и хитозан при потенциалах катодного внедрения натрия на процесс гидридообразования.

ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Титан отличается от большинства металлов способностью растворять кислород в значительных количествах и образовывать упорядоченные фазы Ti₆O, Ti₃O и Ti₂O (в области низких температур) [13]. В конденсированном состоянии для титана идентифицированы соединения TiO₂, Ti₃O₅, Ti₂O₃ и TiO. Монооксид титана имеет широкую область гомогенности. Кроме того, известны так называемые фазы Магнели состава Ti_nO_{2n-1} (Ti₄O₇, Ti₅O₉...), в которых *n* может иметь значение вплоть до 100 [11, 13]. Оксид Ti₃O₅ при низких температурах метастабилен. Интересно, что при комнатной температуре над системой Ti₃O₅–Ti₂O₃ давление P_{TiO} выше давления насыщенного пара TiO. Что касается TiO₂, то в модификации анатаза он метастабилен, переход его в рутил характеризуется малым изменением энергии ($\Delta G_{298} = -3800 + 0.07T$ Дж/моль) и может быть затруднен активационным кинетическим барьером [3]. В отличие от кристаллов TiO₂ с ромбической решеткой брукита тетрагональные кри-

сталлы рутила и анатаза построены так, что каждый ион Ti^{4+} окружен 6 ионами O^{2-} , образующими октаэдр, а каждый ион O^{2-} окружен тремя ионами Ti^{4+} . Двойные оксиды титана (титан – в октаэдрической координации) образуют бесконечную сетку-каркас с составом $[TiO_3]_n$ [11].

Титан «выделяет» водород из воды при кипячении ($Ti + 4H_2O = H_4TiO_4 + 2H_2$) и переходит в титановую кислоту H_4TiO_4 , которая известна также в метаформе (H_2TiO_3) или в виде β -титановой кислоты $TiO_2 \cdot nH_2O$; легко образует соли со щелочными и щелочно-земельными металлами ($Me_4^I TiO_4$, $Me_2^I TiO_3$, $Me^{II} TiO_3$). Гидроокись титана окисляется водой с выделением водорода:



Катионы Ti^{3+} – сильный восстановитель: $E^\circ_{Ti^{3+}/Ti^{4+}} = -0.04$ В (по водородной шкале). При химическом модифицировании Ti в растворах, содержащих фосфорную кислоту и соли натрия, образуется соединение состава $Ti(OH)_{1,2}(HPO_4)_{1,4} \cdot nH_2O$, происходит активное замещение ионов H^+ на Na^+ и значительное уменьшение рН [14]. Внедрение щелочного металла в структуру модифицированного материала изменяет его поверхностные свойства – уменьшается диаметр пор за счет появления узких мезопор, увеличивается удельная поверхность и общий объем пор. Сорбционная способность сильно зависит от степени кристалличности и практически остается в тех же

пределах после насыщения катионами Na^+ (табл. 2) [14].

Помимо титанатов щелочных ($Me_4^I TiO_4$) и щелочноземельных металлов ($Me_2^I TiO_3$) для титана характерно образование гетерополиоксидов $H_4[TiMo_{12}O_{40}]$ (производных H_4TiO_4) [11].

В последнее время возрос интерес к неорганическим гетероядерным соединениям, в основе пористой структуры которых лежит тетраэдрический фосфатный каркас, способный захватывать в свои полости катионы. Перенос катионов по каналам таких структур с большой скоростью возможен, если ширина кристаллографического канала больше удвоенной суммы радиусов подвижного катиона и кислорода. Более того, катионную проводимость можно существенно увеличить, варьируя параметры решетки за счет гетеровалентных замещений в подрешетках как щелочного металла, так и фосфора: $K_{3-x}P_{1-x}E_xO_4$ и $K_{34x}E_xPO_4$ [14–18].

При введении в подрешетку фосфора катиона E^{6+} электропроводность во всех исследованных системах возрастает и тем значительнее, чем выше содержание E^{6+} . Причиной увеличения ионной проводимости в твердых растворах Me_3PO_4 ($Me: Na \dots Cs$) при гетеровалентных замещениях является образование вакантных мест в подрешетке щелочного металла [18].

Обобщая рассмотренные данные можно ожидать значительного увеличения водород-аккумулирующего эффекта титана при катодной обработке его в электролите выбранного состава.

Таблица 2 / Table 2

Сорбционная способность фосфата титана $Ti(OH)_{1,2}(HPO_4)_{1,4} \cdot nH_2O$ [M] при различных кристаллических формах [14]

Sorption capacity of titanium phosphate $Ti(OH)_{1,2}(HPO_4)_{1,4} \cdot nH_2O$ [M] at different crystalline forms [14]

| Образец | Сорбционная способность | | | | | |
|------------------------|-------------------------|------|----------------------|------|------------------|------|
| | аморфного | | полукристаллического | | кристаллического | |
| | A, мг/г | S, % | A, мг/г | S, % | A, мг/г | S, % |
| Исходный | 25.8 | 29.1 | 34.1 | 38.8 | 66.4 | 75.1 |
| После обработки в NaCl | 26.5 | 29.9 | 34.6 | 39.2 | 67.4 | 76.5 |

Канальное (туннельное) строение оксида должно способствовать сорбции или внедрению частиц различной природы, в том числе анионов. Природа аниона, его структурный тип оказывают значительное влияние на адгезию выделяющегося металла с окисленной поверхностью металла основы. Фосфат-ионы имеют искаженную тетраэдрическую форму структурной ячейки – это обуславливает высокую способность их к деформации и поляризации и, соответственно, высокую степень химической адгезии электроосаждаемого металла [11]. В случае молибдат-ионов этот эффект усиливается вследствие их ярко выраженной способности к поликонденсации в кислой среде: в разбавленных растворах обнаружены полианионы $\text{Mo}_4\text{O}_{13}^{2-}$, $\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{6-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$; в концентрированных их полимерная цепь может увеличиваться за счет встраивания в нее новых молекул MoO_3 [11, 13, 16, 17].

При подкислении смеси двух простых солей, например $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$, или при смешивании кислот этих солей (взятых в определенных соотношениях) можно получить наиболее многочисленные и устойчивые гетерополисоединения ряда 12, 11, 8, $8^{1/2}$, 6, 5, 3, $2^{1/2}$.

Наблюдаемое при катодной поляризации некоторое увеличение адсорбируемости ионов H_2PO_4^- может быть вызвано переориентацией этих анионов водородными атомами к поверхности металла: $(\text{HO})_2\text{PO}_2^-$ могут адсорбироваться или через атомы водорода или через атомы кислорода [11, 19, 20]. В зависимости от соотношения (Z) концентраций H_3PO_4 (C_{H^+}) и молибдат-ионов (C_{Mo}) $C_{\text{H}^+}/C_{\text{Mo}}$ в растворе могут присутствовать различные формы полимолибдат-анионов: $[(\text{MoO}_3)_n \cdot \text{MoO}_4]^{2n-}$ вплоть до $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}]^{8-}$.

Таким образом, при обработке титана и его сплавов в подкисленных растворах однократнозамещенных фосфатов, освобождающиеся вследствие гидролиза молекулы фосфорной кислоты становятся дополнительным источником ионов водорода, электровосстановление которых приводит к повышению pH раствора и выпадению на поверхности

раздела металл/раствор вторичных и третичных фосфатов, способствующих образованию осадков гетероядерной полимерной структуры, облегчающей перенос катионов в зону реакции гидридообразования. Большую роль при этом играет количество поверхностных вакансий и дефектов структуры.

Полимолибдат-анионы способны внедряться в полимерные пленки хитозана [17] и оказывать каталитическое действие на их рост и их редокс-емкость. При этом редокс-потенциал высокообратим, что позволяет использовать такие композиты в качестве электродного материала для ХИТ. Благодаря способности образовывать с фосфорной кислотой нековалентные комплексы хитозан может улучшить защитные свойства формирующегося поверхностного слоя и сорбционные свойства материала [21, 22]. Само появление его в растворе электролита значительно увеличивает не только его протонную проводимость, но и энергетические характеристики системы.

При степени дезацетилирования (сд) $50 < \text{сд} < 80\%$ дополнительный вклад в межмолекулярные взаимодействия вносят водородные связи, образующиеся с участием ацетамидных групп хитозана.

Таким образом, выбор титана, молибдат-анионов в виде Na_2MoO_4 , фосфорной кислоты и хитозана в качестве объектов исследования позволяет предположить, что образующиеся при катодной обработке титана в водных растворах электролита состава ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{хитозан}$) при потенциалах внедрения натрия поверхностные слои должны обеспечить обратимое протекание процесса сорбции водорода, необходимую емкость и защитную стойкость «контейнера».

Для исследования кинетики и механизма процесса электрохимического накопления водорода в модифицированном Ti электроде, был использован водно-органический раствор электролита указанного выше состава на основе смеси воды и диметилсульфоксида [23, 24]. В этом случае вода

наряду с фосфорной кислотой является источником ионов водорода.

Выбор диметилсульфоксида (ДМСО) в качестве апротонного органического растворителя обусловлен тем, что он обладает наиболее высоким донорным числом ($DN = 29.8$), достаточно высокой вязкостью ($\eta = 2.47$ сП), диэлектрической проницаемостью ($\epsilon = 47.6$) и среди других апротонных органических растворителей проводимостью ($3.7 \cdot 10^{-8}$ см/см). Этот экологически чистый растворитель содержится в живых существах, используется в медицине и, что очень важно, обеспечивает наиболее высокий катодный ток (в два раза выше, чем пропиленкарбонат) на оксидсодержащих электродах [25–27]. ДМСО, подобно воде, подвергается автопротолизу, это должно оказывать значительное влияние на процессы сольватации и комплексообразования в растворе и на перенос ионов в зону реакции на границе электрод-раствор электролита. Катионы, образующиеся в процессе самодиссоциации растворителей, ведут себя по отношению к сильным кислотам (в частности, к фосфорной кислоте) как основания. Равновесие, устанавливающееся в процессе самодиссоциации растворителя, характеризуется константой автопротолиза ($pK_S = -\lg K_S = -1.8$) [20–28]. Молекулярный объем ДМСО в ~ 3 раза меньше по сравнению с водой, $W_S = 0.0178$ см³, энергия электронного перехода $E_t = 45.0$ (для H₂O $E_t = 63.0$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рабочие электроды из титана (ГОСТ 16071-72) в виде пластин толщиной 100 мкм с площадью рабочей поверхности 1 см² предварительно полировали влажным стеклянным порошком двойной декантации (или мелкозернистой наждачной бумагой), промывали бидистиллированной водой и сушили в вакуумном сушильном шкафу. Непосредственно перед опытом электроды ополаскивали в рабочем растворе и помещали в трехэлектродную электролитическую ячейку. Противоеlectродом служила пластина из стеклоуглерода ($S \approx 10$ см²). До и

после катодной поляризации в растворе заданного состава регистрировали бестоковый потенциал Тi электрода в течение 300 с до установления стационарного, не меняющегося во времени значения потенциала (рис. 1).

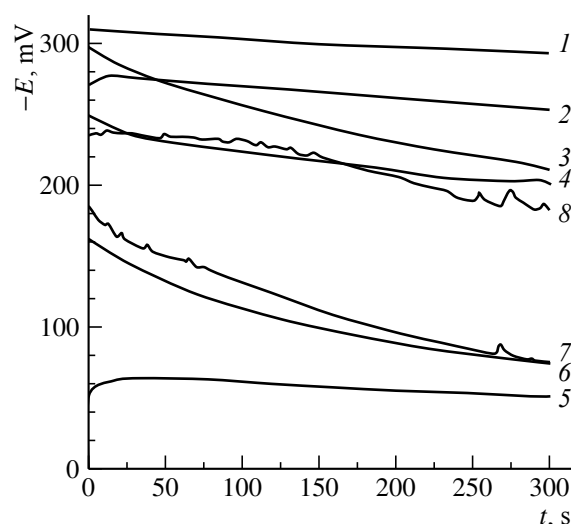


Рис. 1. Бестоковые хронопотенциограммы ($E_{б/т}, t$) для Тi электрода до катодной обработки в содержащих хитозан водно-диметилсульфоксидных растворах электролита состава Na₂MoO₄ (0.01M) + H₃PO₄ (1M) + хитозан (4 г/л, $t_{диспер} = 40$ мин) при различных объёмных соотношениях ($V_{вз}/V_{дмсо}$): 1 – 9/1, 2 – 8/2, 3 – 7/3, 4 – 6/4, 5 – 5/5, 6 – 3/7, 7 – 2/8, 8 – 1/9.

Fig. 1. Currentless chronopotentiograms ($E_{c/t}, t$) for Ti electrode before cathode treatment of Ti in chitosan containing aqueous-dimethyl sulfoxide solutions of electrolyte having the composition of Na₂MoO₄ (0.01) M + H₃PO₄ (1M) + chitosan (4 g/l, $t_{grind} = 40$ min) at various volume ratios ($V_{aq,e}/V_{dmsO}$): 1 – 9/1, 2 – 8/2, 3 – 7/3, 4 – 6/4, 5 – 5/5, 6 – 3/7, 7 – 2/8, 8 – 1/9

В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод ($E_{хсэ} = -0.224$ В) [29]. Электрохимические измерения производили на потенциостате марки Р-8S (ООО «Элинс», Россия), снабженном специальной программой для записи и обработки результатов измерений. Поляризацию рабочих электродов осуществляли в потенциостатическом режиме при потенциале -2.6 В (относительно хлорсеребряного электрода). Число параллельных опытов составляло от 3 до 6 повторов. Для построения графиков использовали среднестатистические значения измерений.

Масс-спектрометрический анализ образцов (рис. 2) проводили с помощью установки Научно-исследовательского института механики и физики Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, которая включала масс-спектрометр МИ-1305 и универсальную приставку с ионной пушкой плазменного источника положительных ионов рабочего газа (аргона) с энергией до 10 кэВ с минимальным диаметром пучка на мишени 10 мм и углом падения пучка к поверхности исследуемого образца 30° .

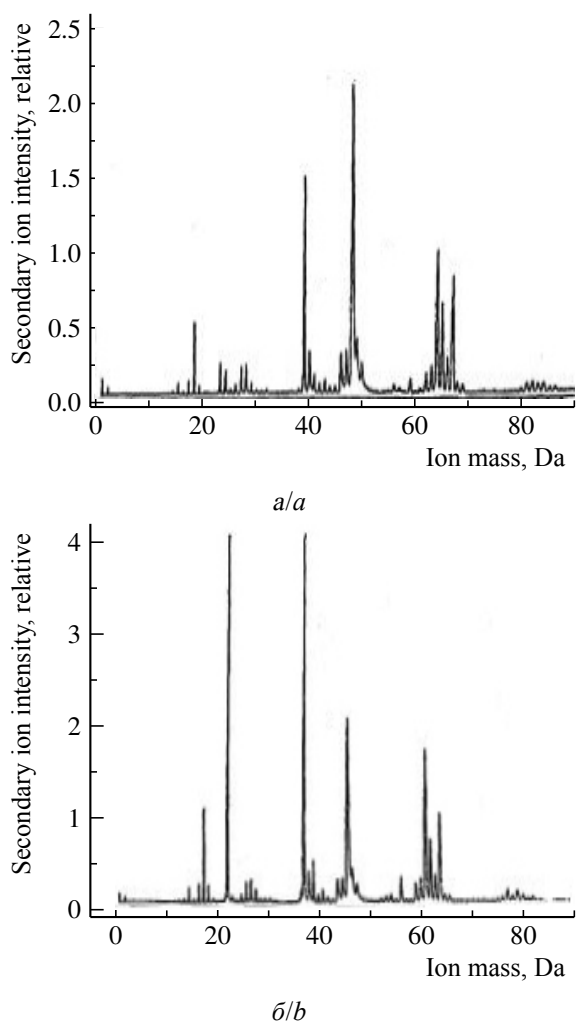


Рис. 2. Масс-спектры титана до (а) и после (б) модифицирования поверхности Тi электрода в водном фосфатсодержащем растворе Na_2MoO_4

Fig. 2. The mass spectrum of titanium before (a) and after (b) surface modification of the Ti electrode in aqueous phosphate-containing solution Na_2MoO_4

Необходимый вакуум в источнике ионов обеспечивался с помощью высоковакуумных магнито-разрядных насосов НОРД-250 и ТРИОН-150 (СССР) в течение 20–30 мин; установка работает в диапазоне атомных масс от 1 до 230 а.е.м.

После модифицирования поверхности Ti электрода в водном фосфатсодержащем растворе Na_2MoO_4 изменяется количественное соотношение элементов в поверхностном слое.

Для исследования морфологии исходной поверхности электрода (рис. 3) и определения элементного состава формирующегося уже в отсутствие катодной поляризации слоя (табл. 3) использовали метод сканирующей электронной микроскопии.

Таблица 3 / Table 3

Результаты анализа элементного состава исходной поверхности Ti электрода

The analysis results of the elemental composition of the Ti electrode source surface

| Спектр | O | Al | Si | Ti | Итого |
|--------|-------|------|------|------|--------|
| 1–5 | 11.61 | 0.36 | 0.15 | 88.0 | 100.00 |

Кроме того, морфология поверхности Ti электрода после катодной обработки в водно-диметилсульфоксидных растворах смеси Na_2MoO_4 и H_3PO_4 с добавкой хитозана для всех исследованных объёмных соотношений $V_{\text{вз}}/V_{\text{дмсо}}$ исследована с помощью оптического микроскопа системы ZEISS Imager AZM (Германия) (рис. 4). Все исследования проведены при комнатной температуре ($20 \pm 2^\circ\text{C}$).

Выбор концентрации фосфорной кислоты (1М) обусловлен полученными ранее данными [30] о плотности, электропроводности, вязкости H_3PO_4 при комнатной температуре ($20 \pm 2^\circ\text{C}$): при увеличении концентрации от 10 до 60% электропроводность возрастает от 85 до 232 мкСм/см, при этом значительно возрастает плотность раствора от 1.093 до 1.430 г/см³ и его динамическая вязкость от 0.0235 до 0.1689, что вызвано формированием в растворе полимолекулярных гетероионных структур [30].

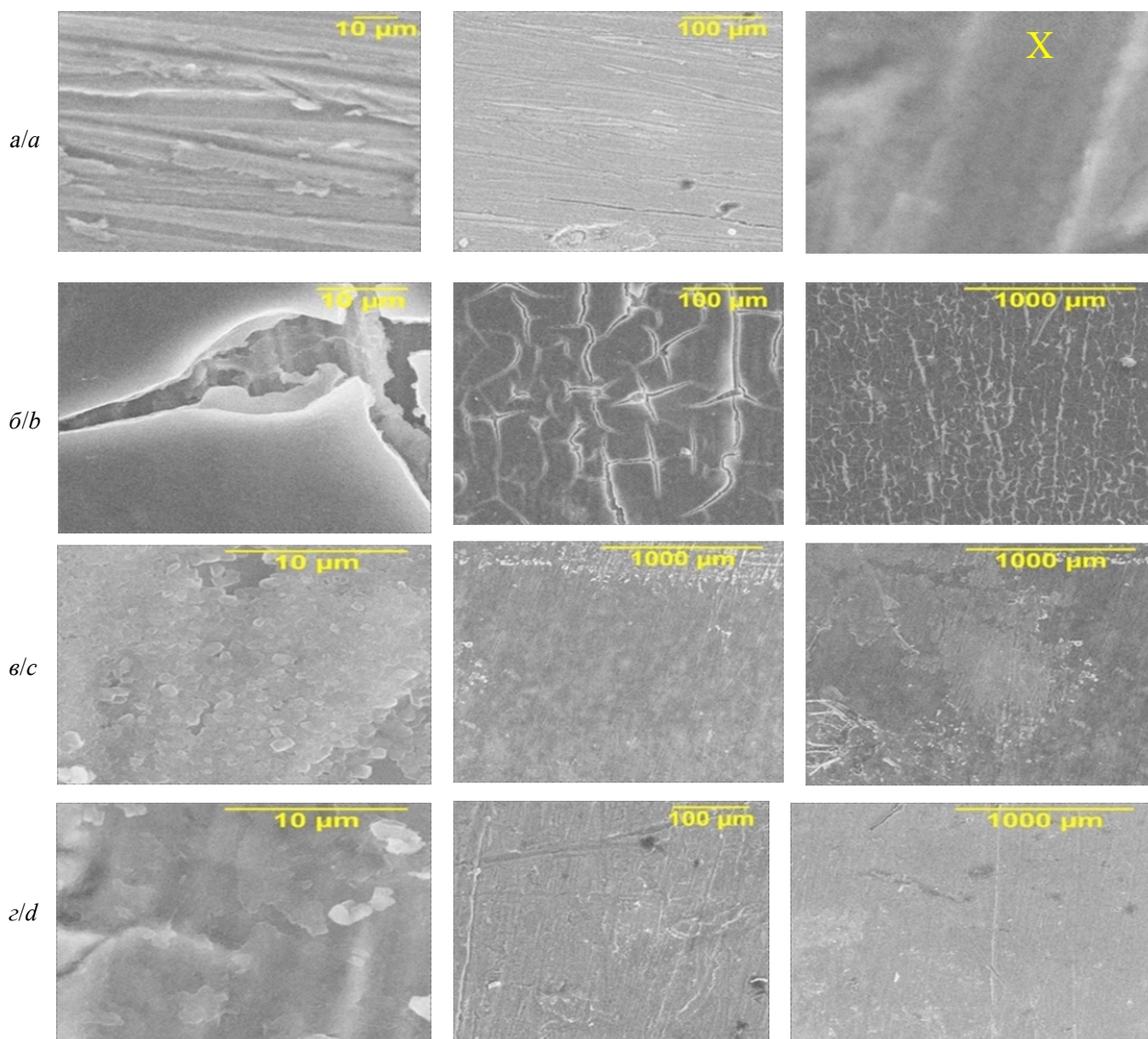


Рис. 3. Морфология поверхности Тi электрода после катодной обработки при $E_K = -2.6$ В в течение 1 ч в водно-диметилсульфоксидных растворах электролита состава (Na_2MoO_4 (0.01M) + H_3PO_4 (1M) + хитозан (4 г/л, $t_{\text{дисперг}} = 40$ мин)) при различных объёмных соотношениях ($V_{\text{B}_3}/V_{\text{ДМСО}}$): а – 9/1, б – 5/5, в – 3/7, z – 1/9

Fig. 3. The surface morphology after cathode treatment of Ti electrode at $E_c = -2.6$ V and $t = 1$ h in aqueous-dimethyl sulfoxide electrolyte solutions: (Na_2MoO_4 (0.01M) + H_3PO_4 (1M) + chitosan (4 g/l, $t_{\text{grind}} = 40$ min)) at various volume ratios ($V_{\text{aq.e}}/V_{\text{dmsO}}$): a – 9/1, b – 5/5, c – 3/7, d – 1/9

Величина бестокового потенциала Тi электрода после катодной обработки при потенциале -2.6 В в течение 1 ч в хитозансодержащем растворе электролита состава Na_2MoO_4 (0.01M) + H_3PO_4 (1M) + хитозан (4 г/л, $t_{\text{дисперг}} = 40$ мин) при различных объёмных соотношениях ($V_{\text{B}_3}/V_{\text{ДМСО}}$) в момент отключения поляризации (при $t = 1$ с) и спустя 300 с, как видно из данных, приведенных на (см. рис. 5, а, б), значительно сме-

щается в отрицательную сторону, а зависимость $E_{\text{б/т}}$ – соотношение $V_{\text{B}_3}/V_{\text{ДМСО}}$, показывает две задержки потенциала. Характерно, что в области соотношений 1/9 ... 4/6 как до, так и после катодной обработки задержка потенциала $E_{\text{б/т}}$ фиксируется примерно в одном и том же диапазоне значений: $\sim -300 \dots -220$ мВ (до) и $\sim -400 \dots -200$ мВ (после). В области соотношений 6/4 ... 9/1 после катодной обработки задерж-

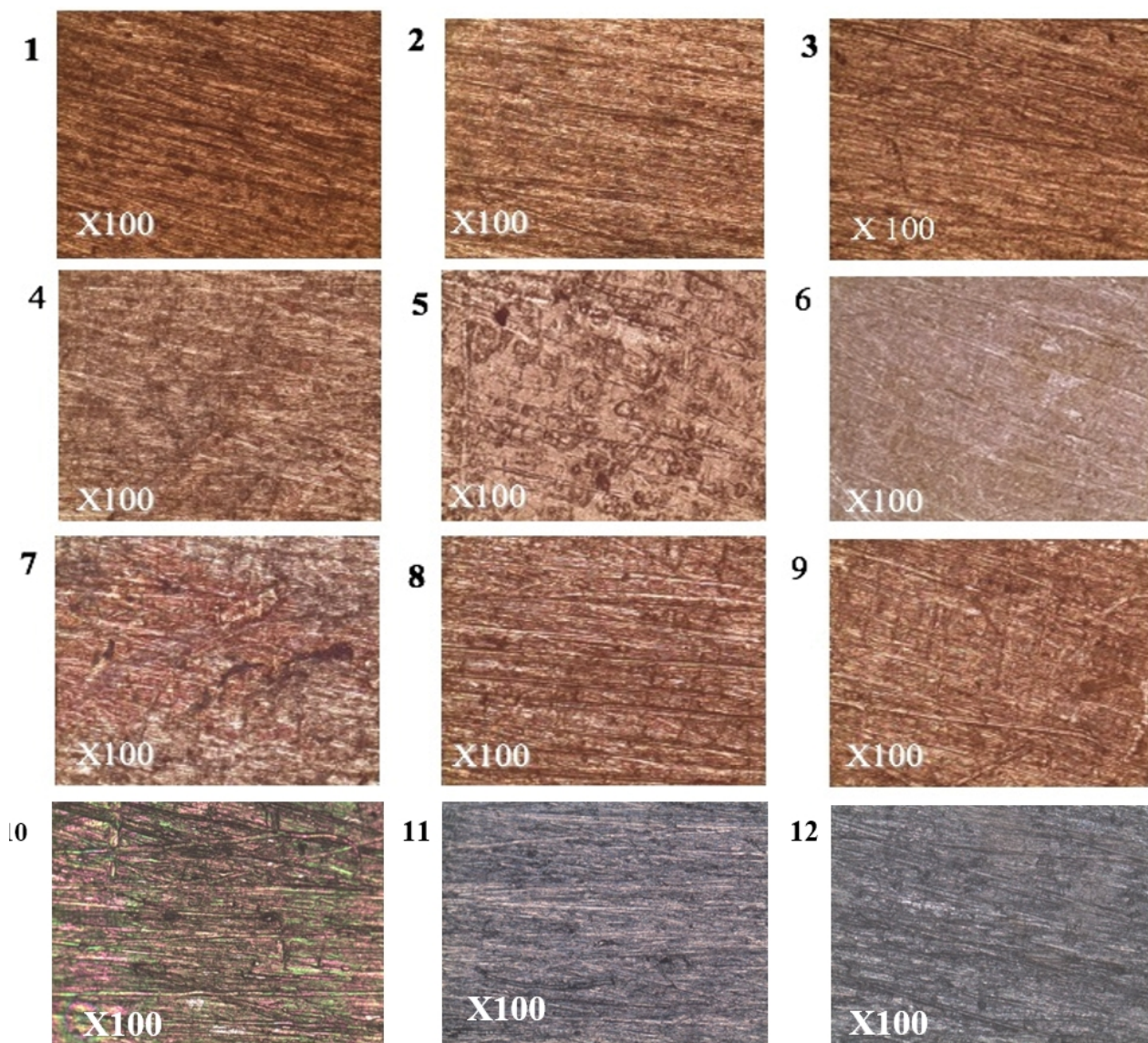


Рис. 4. Морфология поверхности Тi электрода после катодной обработки при $E_k = -2.6$ В в течение 1 ч в водно-диметилсульфоксидных растворах электролита: Na_2MoO_4 (0.01M) + H_3PO_4 (1M) + хитозан (4 г/л, $t_{\text{дисперг}}$) при различных объёмных соотношениях ($V_{\text{вэ}}/V_{\text{дмсо}}$): 1 – 9/1, 2 – 8/2, 3 – 7/3, 4 – 6/4, 5 – 5/5, 6 – 4/6, 7 – 3/7, 8 – 2/8, 9 – 1/9; без ДМСО: 10 – Na_2MoO_4 (0.01M); 11 – Na_2MoO_4 (0.01M) + H_3PO_4 (1M); 12 – то же с добавкой хитозана (микроскоп ZEISSImager.AZM)

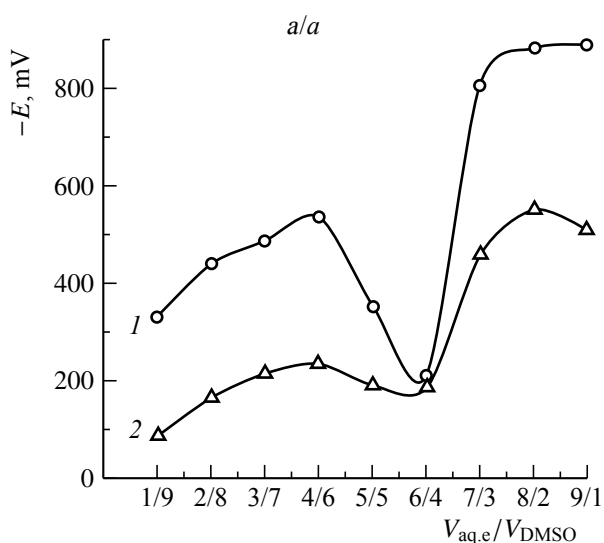
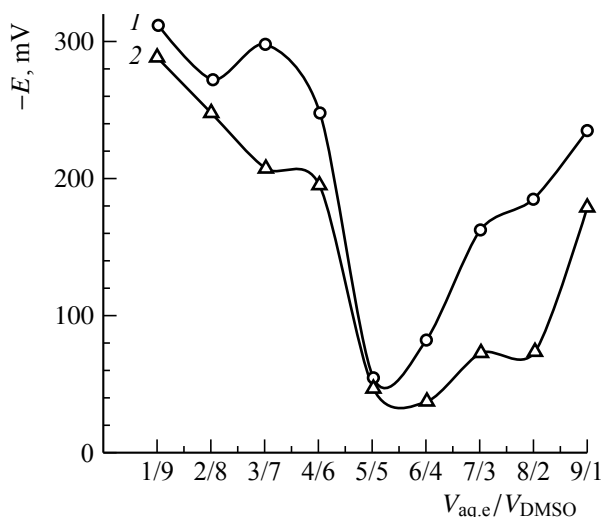
Fig. 4. The morphology surface of Ti electrode after cathode treatment at $E_c = -2.6$ V, $t = 1$ h in aqueous solution-dimethyl sulfoxide electrolyte solutions: (Na_2MoO_4 (0.01M) + H_3PO_4 (1M) + chitosan (4 g/l, $t_{\text{grind}} = 40$ min) at various volume ratios ($V_{\text{aq.e}}/V_{\text{dmsO}}$): 1 – 9/1, 2 – 8/2, 3 – 7/3, 4 – 6/4, 5 – 5/5, 6 – 4/6, 7 – 3/7, 8 – 2/8, 9 – 1/9; without DMSO: 10 – Na_2MoO_4 (0.01M); 11 – Na_2MoO_4 (0.01M) + H_3PO_4 (1M); 12 – the same case with the addition of chitosan, by microscope ZEISS Imager.AZM

ка потенциала смещается в диапазоне значений от $-50 \dots -100$ мВ до $-500 \dots -800$ мВ.

При этом на бестоковых хронопотенциограммах $E_{\text{б/т}} - t$ (см. рис. 5) можно выделить две области объёмных соотношений

$V_{\text{вэ}}/V_{\text{дмсо}}$, сильно различающихся характером поведения модифицируемого электрода. Обнаруженные эффекты указывают на формирования двух различающихся составом фаз. При этом плотность тока, фик-

сируемая на электроде, в процессе катодной обработки возрастает от единиц до сотен mA/cm^2 . Переход из одной области в другую происходит на границе $V_{\text{вэ}}/V_{\text{дмсо}} = 5/5 \dots 6/4$.



б/б

Рис. 5. Влияние объёмного соотношения водного фосфат-молибдатного раствора хитозана ($V_{\text{вэ}}$) и добавки диметилсульфоксида ($V_{\text{дмсо}}$) на величину $E_{\text{б/т}}$ Тi катода до (а) и после (б) катодной поляризации: 1 – в момент времени $t = 1$ с; 2 – $t = 300$ с

Fig. 5. The effect of the volume ratio of an aqueous phosphate-molybdate solution of chitosan ($V_{\text{aq,e}}$) and the addition of dimethyl sulfoxide (V_{dmsso}) on the value of $E_{\text{c,t}}$ Ti cathode before (a) and after (b): 1 – at the time of $t = 1$ s, 2 – $t = 300$ s

Две задержки потенциала $E_{\text{б/т}}$ и две области плотностей тока свидетельствуют о протекании двух процессов, скорость ко-

торых значительно возрастает при переходе от $V_{\text{вэ}}/V_{\text{дмсо}} = 1/9$ до $V_{\text{вэ}}/V_{\text{дмсо}} = 9/1$. Это можно объяснить значительным накоплением катионов натрия и водорода в составе формирующегося слоя оксофосфатмолибдатов титана на границе металл-модифицирующим слоем.

Анализ полученных потенциостатических кривых $i-t$ (рис. 6, а) в координатах $i-1/\sqrt{t}$ (рис. 6, б) позволил определить диффузионно-кинетические характеристики электрода: плотности тока внедрения $i(t=0)$, собственно внедрение, когда десольватированные ионы, разряжаясь, вступают в химическую связь с атомами поверхностного слоя металла электрода; константу внедрения $K_{\text{в}}$ и величину $C\sqrt{D}$, которая характеризует диффузию внедряющихся атомов в глубь электрода; этой стадии сопутствуют кристаллизационные явления, связанные с процессами на внутренней границе металл электрода/фаза внедрения (табл. 4).

Таблица 4 / Table 4

Значения $K_{\text{в}}$, $C\sqrt{D}$ для Тi электрода в водно-диметилсульфоксидном растворе фосфат-молибдатного электролита состава ($V_{\text{вэ}}$) Na_2MoO_4 (0.01M) + H_3PO_4 (1M) + хитозан (4 г/л, $t_{\text{дисперг}} = 40$ мин) при $E_{\text{к}} = -2.6$ В различных объёмных соотношениях раствора электролита ($V_{\text{вэ}}/V_{\text{дмсо}}$)

Values of K_{in} , $C\sqrt{D}$ for Ti electrode, $E_{\text{c}} = -2.6$ В, in the aqueous dimethyl-sulfoxide solutions of the electrolyte composition Na_2MoO_4 (0.01M) + H_3PO_4 (1M) + chitosan (4 g/l, $t_{\text{grind}} = 40$ min) at various volume ratios ($V_{\text{aq,e}}/V_{\text{dmsso}}$)

| $V_{\text{вэ}}/V_{\text{дмсо}}$ | $i(t=0)$, mA/cm^2 | $K_{\text{в}} = \frac{\Delta i}{\Delta(1/\sqrt{t})}$, $\text{mA}\cdot\text{cm}^2/\text{c}^{1/2}$ | $(c_0\sqrt{D})\cdot 10^6$, $\text{моль}/\text{cm}^2\cdot\text{c}^{-1/2}$ |
|---------------------------------|---------------------------------------|--|--|
| 9/1 | 143±13 | 36±3 | 1770 |
| 8/2 | 68±9 | 30±3 | 600 |
| 7/3 | 46±5 | 24±2 | 400 |
| 6/4 | 17±0.5 | 31±2 | 570 |
| 5/5 | 21±1.7 | 5.2±0.2 | 95.5 |
| 4/6 | 3±2 | 0.8±0.1 | 14.7 |
| 3/7 | 2±0.14 | 0.48±0.08 | 8.75 |
| 2/8 | 1±0.9 | 0.2±0.08 | 3.67 |
| 1/9 | 0.47±0.08 | 0.24±0.03 | 4.37 |

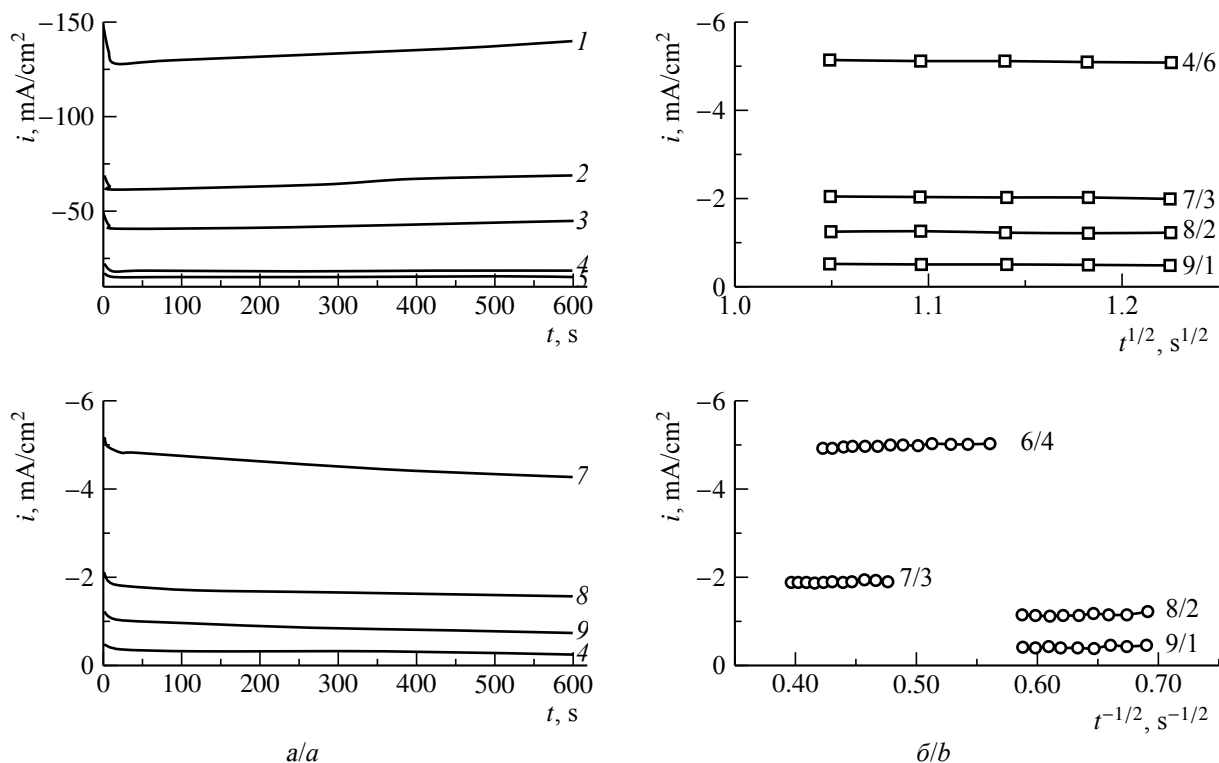


Рис. 6. Потенциостатические кривые i, t (а), зависимости $i-1/\sqrt{t}$ (б) для Ti катода при $E_k = -2.6$ В в водно-диметилсульфоксидных растворах электролита состава Na_2MoO_4 (0.01M) + H_3PO_4 (1M) + хитозан (4 г/л, $t_{\text{дисперг}} = 40$ мин) при объёмных соотношениях ($V_{\text{вз}}/V_{\text{дмсо}}$): 1 – 9/1, 2 – 8/2, 3 – 7/3, 4 – 6/4, 5 – 5/5, 6 – 4/6, 7 – 3/7, 8 – 2/8, 9 – 1/9

Fig. 6. Potentiostatic curves i, t (a), dependencies $i-1/\sqrt{t}$ for Ti cathode (b) at $E_c = -2.6$ V in the aqueous dimethylsulfoxide solutions of the electrolyte having the composition of Na_2MoO_4 (0.01M) + H_3PO_4 (1M) + chitosan (4 g/l, $t_{\text{grind}} = 40$ min) at various volume ratios ($V_{\text{aq.e}}/V_{\text{dmsso}}$): 1 – 9/1, 2 – 8/2, 3 – 7/3, 4 – 6/4, 5 – 5/5, 6 – 4/6, 7 – 3/7, 8 – 2/8, 9 – 1/9

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что понижение pH способствует конденсации молибдат-анионов [11, 12, 14, 16]. Количество их в полианионе $(\text{MoO}_4^{2-})_n$ может достигать $n = 12$ и более. При этом атомы Mo находятся в октаэдрической координации. Таким образом, в кислых растворах происходит изменение координационного числа центрального атома с последующей полимеризацией [11, 15].

Характер поведения оксианионов в растворе определяется размерами иона металла, его электронной структурой (октаэдрическая – d^2sp^3 , тетраэдрическая – d^3s), потенциалом ионизации, распределением электронной плотности, сродством к протону, энергией связи Me-O [11]. Соглас-

но квантово-химическим расчетам и данным РСА эффективный положительный заряд на атоме Mo в анионе MoO_4^{2-} и молекуле MoO_3 составляет соответственно +1.53 и +1.56, т. е. потенциальный барьер для взаимного перехода этих конфигураций невелик. Величины энергии Н-связи аниона MoO_4^{2-} и гетрополианиона $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$ в водных растворах составляют соответственно 26.4 кДж/моль и 16.7 кДж/моль, гидратные числа (в первой гидратной оболочке) – 2–4 и 8–12. Это указывает, что их связь с водой больше, чем связь $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$, т. е. эти анионы структурируют воду. При снижении pH происходит объединение октаэдров через мостиковые атомы кислорода (ОН или H_2O) с образованием полианионов типа $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$, в ко-

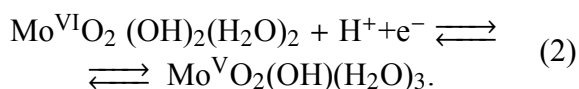
торых атомы Mo, как и в твердом состоянии, имеют октаэдрическое окружение [11, 12, 15, 16].

Добавление молибдат-ионов в раствор фосфорной кислоты меняет величину коэффициента диффузии фосфат ионов [11], что указывает на их взаимодействие. Максимальное число радикалов MoO₆, образующих окружение центрального иона PO₄³⁻ в гетерополианионе в кислой среде равно 12. Гетерополианион образуется в растворах при активном участии молекул воды, но внутри гетерополианиона вода отсутствует [11, 15–17].

Анализ совокупности рассмотренных данных приводит к выводу, что в водном растворе анионы MoO₄²⁻ образуют с молекулами H₂O более прочные связи, чем связь H₂O–H₂O. При этом правильный тетраэдр MoO₄²⁻ (*R*_{Mo–O} = 1.76 Å) искажается вследствие образования непрерывных цепей MoO₄²⁻ ... H₂O ... MoO₄²⁻ ... H₂O с расстоянием в направлении цепи *R*_{Mo–O} = 1.85 Å.

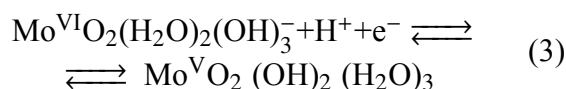
В кислых растворах при *C*_{Mo(VI)} = 3·10⁻⁴ моль/л и выше зафиксированы три предельных тока электровосстановления при *E*_{1/2} = -0.025, -0.310 и -0.705 В, причем величина первого *i*_{пред} не зависит от концентрации. Это характерно для предельного тока обратимой адсорбции [16, 31] в связи с предельным заполнением поверхности. При *E*_{1/2}² и *E*_{1/2}³ предельный ток имеет диффузионную природу (*D* = (1.38 ± 0.02) · 10⁻⁵ см²/с) для моноядерных комплексов MoO₂(OH)₂·(H₂O)₂. В области pH ~ 1 образуется значительное количество комплексов MoO₂(OH)₂·(H₂O)₃⁺, которые являются эффективными протонодонорами [11].

Найденное авторами [16] значение величины (Δ*E*_{1/2}/ΔpH) = (60 ± 2) мВ указывает на протекание одноэлектронной реакции с участием одного протона:

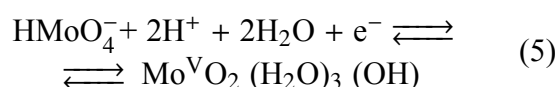
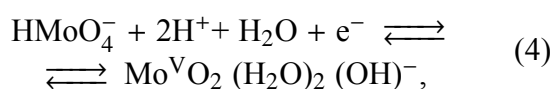


При pH = 2–3 (Δ*E*_{1/2}/ΔpH) = (100 ± 3) мВ возможно протекание реакции электровосстановления Mo^(VI) по уравнению

и образование поверхностных двухядерных комплексов, в которых Mo(V) соединен через кислородные мостики. Необходимо учитывать и возможность протекания реакций



и образование поверхностных двухядерных комплексов, в которых Mo(V) соединен через кислородные мостики. Необходимо учитывать и возможность протекания реакций



с переходом образующихся комплексов в раствор.

Из-за большого содержания молекул воды в структуре катодно осажденного слоя транспорт протонов происходит по водородным связям молекул воды в виде OH₃⁺. При высоких концентрациях разнополярных носителей заряда их совместное перемещение в объеме фазы продукта происходит по диффузионному механизму. Различие в подвижности e⁻ и OH₃⁺ приводит к возникновению диффузионного потенциала. Эффективный коэффициент совместной диффузии может достигать 10⁻⁸ см²/с (при *E* ≅ 0.1 В).

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

С введением в водный фосфатмолибдатный раствор добавки хитозана при изменении объемного соотношения *V*_{вз}/*V*_{дмсо} меняются кинетика процесса, морфология поверхности и элементный состав, меняется и пленкообразующий эффект хитозана (см. рис. 3). По мере увеличения содержания ДМСО в растворе пленкообразующий эффект сопровождается переходом от ячеистой к волокнутой структуре (см. рис. 4): вследствие определяющего влияния хемосорбции гетеровалентных полифосфатмолибдатов титана более легко протекает рост волокон в толщину и их уплотнение, что несомненно должно облегчить процесс

внедрения водорода и натрия в титан. Значительное смещение $E_{\delta/T}$ после отключения поляризующего тока в область более отрицательных значений (см. рис. 5) позволяет говорить об увеличении концентрации дефектов в модифицирующем слое и, соответственно, концентрации водорода в титане. Этому способствуют не только величина катодного потенциала, но и в не меньшей степени длительность поляризации, концентрация воды в растворе модифицирующего электролита и пленкообразующие свойства хитозана.

Это нашло подтверждение и в характере изменений, наблюдаемых в морфологии поверхностного слоя и в элементном составе образующего его вещества (см. табл. 3).

Стандартный окислительно-восстановительный потенциал реакции разряда/ионизации Ti по водородной шкале равен -1.21 В. Но в большинстве водных растворов при потенциале -0.3 В (по водородной шкале) начинается пассивация Ti, а при 0.03 В и выше Ti полностью запассивирован.

В растворах H_3PO_4 стационарный потенциал титана с увеличением pH изменяется от $+0.18$ В (pH = 0.8) до $+0.13$ В (pH = 0.5). Таким образом, $E_{\text{стац}} Ti$ значительно сдвинут от равновесного значения в положительную сторону. Пассивация титана происходит только в присутствии воды – за счет кислорода воды [7]. Другой особенностью пассивного Ti является возможность участия гидридов в образовании оксидных слоев. Существование оксидов и гидридов на поверхности Ti возможно в широкой области потенциалов: от -1.3 до $+0.65$ В. Согласно [13] структура пленки со стороны титана (на внутренней границе металл/оксид) соответствует составу TiH_2 -TiO-TiO₂(рутил)-TiO₂(анатаз). Защитные свойства этого слоя определяются не столько химической стойкостью, сколько торможением ионного (анодного) тока, т. е. степенью и характером дефектности.

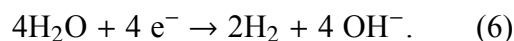
При гидрировании переходных металлов атомы водорода размещаются в тетра-

эдрических и/или октаэдрических междоузлиях металлической матрицы. Число междоузлий, пригодных для размещения атомов водорода, определяется типом решетки, радиусом H–H «блокирования», значение которого составляет 2.15 – 2.25 Å, и «активностью к гидрированию».

Известно, что при гидрировании бинарных сплавов переходных металлов атомы водорода занимают тетраэдрические и (или) октаэдрические междоузлия металлической матрицы. В гидридах титана TiH_x с гранцентрированной кубической решеткой (ГЦК) водород размещается только в тетраэдрических междоузлиях, а в сплаве Mo_xTi_{1-x} с объемно-центрированной кубической решеткой (ОЦК) при насыщении водородом распределение водорода по междоузлиям сопровождается образованием гидрида с ГЦК решеткой. Исследование сплавов состава $Mo_{0.5}Ti_{0.5}H_{1.94}$ (I) и $Mo_{0.5}Ti_{0.5}H_{2.0}$ (II) методом ЯМР показало, что по величине времени спин-спиновой релаксации они отличаются на порядок [31]. Это свидетельствует о наличии двух состояний водорода, причем содержание водорода в первом состоянии в 1–3 раза выше в связи с различием в кинетике диффузии водорода.

В области действия параболического закона при более высоких отрицательных потенциалах основное влияние на поведение электрода оказывает взаимодействие титана с донорными центрами атомов кислорода, возрастает ионная проводимость хемосорбированного слоя фосфат-молибдатов.

При катодной поляризации в водных растворах в реакции принимают участие не только ионы водорода, но и молекулы воды:



Согласно данным сканирующей электронной микроскопии в составе формирующегося модифицирующего слоя продукта присутствуют помимо фосфора, молибдена и значительные количества кислорода и титана (см. табл. 5). Таким образом, помимо внедрения водорода, происходит выход кис-

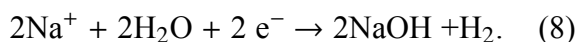
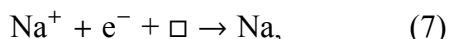
Таблица 5 / Table 5

Анализ элементного состава Ti электрода в растворе Na_2MoO_4 (0.01M) + H_3PO_4 (1M) + хитозан (4 г/л, $t_{\text{перет}} = 60$ мин), $E_{\text{к}} = -2.6$ В и при времени поляризации 90 мин

The analysis of the elemental composition of the Ti electrode in the solution: Na_2MoO_4 (0.01M) + H_3PO_4 (1M) + chitosan (4 g/l, $t_{\text{grind}} = 60$ min) at $E_{\text{c}} = -2.6$ V with a polarization time of 90 min

| Спектр | O | Na | Al | Si | P | Ti | Mo | Итого |
|--------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|
| 1-5 | 40.258 | 0.172 | 0.230 | 0.260 | 3.160 | 55.450 | 0.470 | 100.00 |

лорода из титана в формирующийся поверхностный слой и образование в его составе полигетеровалентных кислородсодержащих соединений различной степени восстановленности [16, 17]. Образующиеся в структуре вещества дефекты должны способствовать реакции внедрения не только протонодонорных частиц (H^+ , H_2O), но и присутствующих в растворе катионов натрия и, соответственно, накоплению водорода в титане:



ВЫВОДЫ

Ускорение процесса электрохимической сорбции водорода можно регулировать путем варьирования концентрации протонодонорного электролита в растворе и путем модифицирования поверхности электрода.

Методом катодного внедрения можно формировать интерметаллические соединения, способные к сорбции водорода, что влияет на кинетику и количество сорбируемого титановым катодом водорода.

Настоящее исследование доказало возможность использования для получения металлгидридных электродов на основе сплавов титана по методу катодного внедрения в качестве водородсодержащего агента раствора воды в диметилсульфоксиде ($\text{H}_2\text{O} + \text{DMCO}$).

Установлено, что изменение объемного соотношения $\text{H}_2\text{O} + \text{DMCO}$ в составе протонодонорного электролита существенно влияет на диффузионно-кинетические характеристики процесса сорбции водорода, на структуру титана и его физико-механические свойства. С помощью СЭМ анализа обнаружено образование на поверхности пленки продуктов, количество которых зависит от объема $V_{\text{ВЭ}}/V_{\text{DMCO}}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ажажа В. М., Тихоновский М. А., Шепелев А. Г., Курило Ю. П., Пономаренко Т. А., Виноградов Д. В. Материалы для хранения водорода: анализ тенденции развития на основе данных об информационных потоках // Вопросы атомной науки и техники Сер. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. 2006. № 1. С. 145–152.
2. Петрий О. А., Левин Э. Е. Водородаккумуляционные материалы в электрохимических системах // Рос. хим. журн. 2006. № 6. С. 115–119.
3. Тарасов Б. П. Металлогидридные системы обратимого хранения водорода // Альтернативная энергетика и экология. 2003. Спец. вып. : Безопасность и экономика водородного транспор-

та (IFSSENT2003) : сб. тезисов Второго междунар. симп. С. 38–39.

4. Тарасов В. П., Привалов В. И., Киракосян Г. А., Падурец Л. Н., Шилов А. Л. Распределение водорода в сплаве $\text{Mo}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{N}_x$ по данным ЯМР // Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов : труды XI Междунар. конф. (Ялта – Крым – Украина, 25–31 августа 2009 г.). Киев : Ассоциация Водородной Энергетики в Украине, 2009. С. 52–53.

5. Сирота Д. С., Пчельников А. П. Исследование гидроксида никеля электрохимическим методом // Защита металлов. 2004. Т. 40, № 1. С. 52–54.

6. Маршаков И. К., Гаврилова Н. В., Протасова И. В. Гидрирование малеиновой кислоты в при-

сутствии никеля // Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. Т. 8, № 3. С. 226–230.

7. Гаврилова Н. В., Кудряш В. И., Литейнов Ю. В., Харченко Е. Л., Шалимов Ю. Н. Оценка возможностей аналитических методов определения содержания водорода в металлах // Альтернативная энергетика и экология. 2008. № 8. С. 10–26.

8. Астахов И. И. Диффузионная кинетика электрохимического внедрения // Электрохимия. 1973. Т. 9, № 4. С. 521–525.

9. Чижевский С. П., Григорьева Л. К., Куклин Р. Н. Вакансионный механизм катодного внедрения катионов в металлическую поверхность // Доклады АН СССР. 1991. Т. 321, № 6. С. 1221–1224.

10. Астахов И. И., Графов Б. М., Кабанов Б. Н. Кинетика сложных электрохимических реакций. М.: Наука, 1981. 312 с.

11. Рупан Р., Четяну И. Неорганическая химия: в 2 т. Т. 2. Химия металлов. М.: Мир, 1972. 871 с.

12. Kuzovnikov M. A., Tkacz M., Meng H. Superstochiometric Molybdenum // J. Alloys Compounds. 2017. Vol. 694. P. 51–54.

13. Куликов И. С. Термодинамика оксидов: справочное издание. М.: Металлургия, 1986. 344 с.

14. Маслова М. В., Герасимова Л. Г. Влияние химического модифицирования на структуру и сорбционные свойства фосфатов титана // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84, вып. 1. С. 3–9.

15. Наран-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия. Будапешт: Изд-во АН Венгрии, 1969. 504 с.

16. Текуцкая Е. Е., Кравцов В. И. Адсорбция и электрохимическое поведение комплексов молибдена (VI) на поверхности твердого электрода и возможность их использования для определения As(V) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1998. Т. 64, № 7. С. 8–12.

17. Верницкая Т. В., Ефимов О. Н., Гаврилов А. Б. Синтез и исследование пленок проводящих полимеров, допированных полимолибдат-анионами // Электрохимия. 1994. Т. 30, № 9. С. 1123–1127.

18. Бурмакин Е. М., Коровенцова Е. С., Шехтан Г. Ш. Натрий-катионная проводимость в системах $\text{Na}_{4-x}\text{P}_2\text{-}x\text{O}_7$ ($x = \text{Sr, Me, W}$) // Электрохимия. 1998. Т. 34, № 6. С. 501–505.

19. Вахидов Р. С., Бакиров М. Н. Адсорбция анионов фосфорной кислоты на твердых электродах // Электрохимия. 1975. Т. 11, № 2. С. 282–285.

20. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. Харьков: Изд-во Харьк. гос. ун-та, 1959. 958 с.

21. Реут К. В., Долгопятова Н. В., Новиков В. Ю., Путинцев Н. М., Коновалова И. Н., Кучина Ю. А. Оптическая активность и спектрофотометрические характеристики растворов хитозана, полученного из камчатского краба и арктической креветки // Вест. Мурман. гос. техн. ун-та. 2013. Т. 16, № 3. С. 580–585.

22. Shujahadeen B. A., Hamsan M. H., Karim W. O., Kadir M. F. Z., Briza M. A., Abdullah O. G. High Proton Conducting Polymer Blend Electrolytes Based on Chitosan: Dextran with Constant Specific Capacitance and Energy Density // Journal Biomolecules. 2019. Vol. 9, № 7. P. 22. <https://doi.org/10.3390/biom9070267>

23. MacGregor W. S. The chemical and physical properties of DMSO // Annals of the New York Academy of Sciences. 1967. Vol. 141, № 1. P. 3–12.

24. Lu Z. Dielectric relaxation in dimethyl sulfoxide-water mixtures studied by microwave dielectric relaxation spectroscopy // J. Physical Chemistry. 2009. Vol. 113, № 44. P. 12207–12214.

25. Rasmussen D. H., Mackenzie A. P. Phase diagram for the system water-dimethyl sulphoxide // Nature. 1968. Vol. 220, № 5174. P. 1315–1317.

26. Майоров Е. Е., Константинова А. А., Шаламай Л. И., Цыганкова Г. А., Машек А. Ч., Пушкина С. В., Дагаев А. В. Исследования оптических спектров диметилсульфоксид (CH_3)₂SO // Изв. Тульск. гос. ун-та. Техн. науки. 2019. № 7. С. 212–223.

27. Vaisman I. I., Berkowitz M. L. Local structural order and molecular associations in water-DMSO mixtures. Molecular dynamics study // J. Am. Chem. Soc. 1992. Vol. 114, № 20. P. 7889–7896.

28. Гордон Д. Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1979. 712 с.

29. Сухотина А. М. Справочник по электрохимии. М.: Химия, 1981. 488 с.

30. Попова С. С., Коваленко О. Г., Курчавова В. В., Белоусов К. А. Катодное модифицирование поверхности титана в хитозансодержащих растворах молибдат-фосфатного электролита // Перспективные материалы. 2013. № 11. С. 35–41.

31. Крылов О. В., Киселев В. Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М.: Химия, 1981. 288 с.

REFERENCES

1. Azhazha V. M., Tikhonovsky M. A., Shepelev A. G., Kurilo Y. P., Ponomarenko T. A., Vinogradov D. V. Hydrogen storage materials: Analysis of trends in the progress based on the data retrieved from information flows. *Voprosy atomnoj nauki i*

tekhniki [Problems of Atomic Science and Technology], 2006, pp. 145–152 (in Russian).

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

3. Tarasov B. P. Metal hydride systems for the reversible storage of hydrogen. *Al'ternativnaya energetika i ekologiya. Spets. vyp. : Bezopasnost' i ekonomika vodorodnogo transporta : sbornik tezisev Vtorogo mezhdunar. simp.* [Alternative Energy and Ecology. Special iss. : Safety and Economics of Hydrogen Transport : Abstracts of the Second International Symposium (IFSSSENT-2003)], 2003, pp. 38–39 (in Russian).
4. Tarasov V. P., Privalov V. I., Kirakosyan G. A., Padurets L. N., Shilov A. L. Hydrogen distribution in the $\text{Mo}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{H}_x$ alloys. *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Materials. ICHMS-2009 : XI International Conference (Yalta, Crimea, Ukraine, August 25–31, 2009)*. Kiev, IAHE Publ., 2009, pp. 52–53 (in Russian).
5. Sirota D. S., Pchel'nikov A. P. Electrochemical study of nickel hydride. *Protection of Metals*, 2004, vol. 40, no. 1, pp. 52–54 (in Russian).
6. Marshakov I. K., Gavrilova N. V., Protasova I. V. Hydrogenation of maleic acid in the presence of nickel. *Condensed Matter and Interphases*, 2006, vol. 8, no. 3, pp. 226–230 (in Russian).
7. Gavrilova N. V., Kudryash V. I., Liteynov Yu. V., Kharchenko E. L., Shalimov Yu. N. Assessing the capabilities of analytical methods for determining the hydrogen content in metals. *Al'ternativnaya energetika i ekologiya* [Alternative Energy and Ecology], 2008, no. 8, pp. 10–26 (in Russian).
8. Astakhov I. I. Diffusion kinetics of electrochemical introduction. *Russian Journal of Electrochemistry*, 1073, vol. 9, no. 4, pp. 521–525 (in Russian).
9. Chizhik S. P., Grigoryeva L. K., Kuklin R. N. The vacancy mechanism of the cathodic introduction of cations into a metal surface. *Transactions (Doklady) of the USSR Academy of Science*, 1991, vol. 321, no. 6, pp. 1221–1224 (in Russian).
10. Astakhov I. I., Grafov B. M., Kabanov B. N. *Kinetika slozhnykh elektrokhimicheskikh reaktsiy* [Kinetics of Complex Electrochemical Reactions]. Moscow, Nauka Publ., 1981, pp. 200–239 (in Russian).
11. Ripan R., Chetyanu I. *Neorganicheskaya khimiya. khimiya metallov : v 2 t.* [Inorganic Chemistry. Chemistry of Metals : in 2 vols.] Moscow, Mir Publ., 1972, vol. 2, 871 p. (in Russian).
12. Kuzovnikov M. A., Tkacz M., Meng H. Superstochiometric Molybdenum. *J. Alloys Compounds*. 2017, vol. 694, pp. 51–54.
13. Kulikov I. S. *Termodinamika oksidov* [Thermodynamics of Oxides]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986. 344 p. (in Russian).
14. Maslova M. V., Gerasimova L. G. The effect of chemical modification on the structure and sorption properties of titanium phosphates. *Journal of Applied Chemistry*, 2011, vol. 84, iss. 1, pp. 3–9 (in Russian).
15. Naran-Szabo I. *Neorganicheskaya kristalokhimiya* [Inorganic Crystal Chemistry]. Budapest, Izdatel'stvo Akademii Nauk Vengrii, 1969. 504 p. (in Russian).
16. Tekutskaya E. E., Kravtsov V. I. Adsorption and electrochemical behavior of molybdenum (VI) complexes on the surface of a solid electrode and the possibility of their use for determining As (V). *Industrial Laboratory*, 1998, vol. 64, no. 7, pp. 428–431.
17. Vernitskaya T. V., Efimov O. N., Gavrilov A. B. Synthesis and study of films of conductive polymers doped with polymolybdate anions. *Russian Journal of Electrochemistry*, 1994, vol. 30, no. 9, pp. 1123–1127 (in Russian).
18. Burmakin E. M., Korovensova E. S., Shekhtan G. Sh. Sodium-cationic conductivity in systems $\text{Na}_{4-x}\text{P}_2\text{-E}_x\text{O}_7$ (E = Cr, Me, W). *Russian Journal of Electrochemistry*, 1998, vol. 34, no. 6, pp. 501–505 (in Russian).
19. Vakhidov R. S., Bakirov M. N. Adsorption of phosphoric acid anions on solid electrodes. *Russian Journal of Electrochemistry*. 1975, vol. 11, no. 2, pp. 282–285 (in Russian).
20. Izmailov N. A. *Elektrokhiimiya rastvorov* [Electrochemistry of Solutions]. Kharkov, Izdatel'stvo Khar'kovskogo gosudarstvennogo universiteta, 1959. 958 p. (in Russian).
21. Reut K. V., Dolgopyatova N. V., Novikov V. Yu., Putintsev N. M., Konovalova I. N., Kuchina Yu. A. Optical activity and spectrophotometric characteristics of chitosan solutions obtained from king crab and arctic shrimp. *Bulletin of the Murmansk State Technical University*, 2013, vol. 16, no. 3, pp. 580–585 (in Russian).
22. Shujahadeen B. A., Hamsan M. H., Karim W. O., Kadir M. F. Z., Brza M. A., Abdullah O. G. High Proton Conducting Polymer Blend Electrolytes Based on Chitosan : Dextran with Constant Specific Capacitance and Energy Density. *Journal Biomolecules*, 2019, vol. 9, no. 7, pp. 22. <https://doi.org/10.3390/biom9070267>
23. MacGregor W. S. The chemical and physical properties of DMSO. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1967, vol. 141, no. 1, pp. 3–12.
24. Lu Z. Dielectric relaxation in dimethyl sulfoxide. water mixtures studied by microwave dielectric relaxation spectroscopy. *J. Physical Chemistry*, 2009, vol. 113, no. 44, pp. 12207–12214.
25. Rasmussen D. H., Mackenzie A. P. Phase diagram for the system water-dimethyl sulphoxide. *Nature*, 1968, vol. 220, no. 5174, pp. 1315–1317.
26. Mayorov E. E., Konstantinova A. A., Shalamay L. I., Tsygankova G. A., Mashek A. Ch., Pushkina S. V., Dagaev A. V. Optical research spectrum dimethyl sulfoxide (CH_3)₂SO. *Bulletin of Tula State University. Technical Science*, 2019, no. 7, pp. 212–223 (in Russian).
27. Vaisman I. I., Berkowitz M. L. Local structural order and molecular associations in water-DMSO mixtures. Molecular dynamics study. *Journal of the American Chemical Society*, 1992, vol. 114, no. 20, pp. 7889–7896.

28. Gordon D. *Organicheskaya khimiya rastvorov elektrolitov* [Organic Chemistry of Electrolyte Solutions]. Moscow, Mir Publ., 1979. 712 p. (in Russian).

29. Sukhotina A. M. *Spravochnik po elektrokhemii* [Handbook of Electrochemistry]. Moscow, Khimia Publ., 1981. 488 p. (in Russian).

30. Popova S. S., Kovalenko O. G., Kurchavova V. V., Belousov K. A. Cathodic modification

of titanium surface in chitosan-containing solutions of molybdate-phosphate electrolyte. *Inorganic Materials : Applied Research*, 2013, no. 11, pp. 35–41 (in Russian).

31. Krylov O. V., Kiselev V. F. *Adsorbtsiya i kataliz na perekhodnykh metallakh i ikh oksidakh* [Adsorption and Catalysis on Transition Metals and Their Oxides]. Moscow, Khimia Publ., 1981. 288 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 20.06.2020 / После рецензирования 25.12.2020 / Принята 19.03.2021
Received 20.06.2020 / Revised 25.12.2020 / Accepted: 19.03.2021