

Л.Ф. КОЗИН, докт. техн. наук, ИОНХ НАН Украины, Киев

А.К. БОГДАНОВА, ведущий инженер, ИОНХ НАН Украины, Киев

Н.Ф. ЗАХАРЧЕНКО, мл. научн. сотр, ИОНХ НАН Украины, Киев

ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ОСАДКОВ ПАЛЛАДИЯ В ДВУХСЛОЙНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРАХ

Виконано катодне відновлення паладію в 2-х фазній системі складу: органічна фаза – водний розчин йонів паладію; визначені кінетичні характеристики відновлення тетрахлоридних комплексів паладію: струм обміну, кутовий коефіцієнт та коефіцієнт переносу заряду. Проаналізовано специфічну адсорбцію тетраетилхлористого амонію разом з негативно зарядженими хлоридними комплексами паладію на поверхні паладієвого електроду.

Cathode reduction of palladium in a two-phase system of the composition: organic phase aqueous solution of palladium ions has been carried out; the kinetic characteristics of the reduction of palladium tetrachloride complexes: exchange current, angular coefficient and charge-transfer coefficient have been determined. The specific adsorption of tetraethylammonium chloride together with negatively charged palladium chloride complexes on the palladium electrode surface has been analyzed.

Палладий находит широкое применение в ювелирной промышленности, автопроме в качестве катализаторов при очистке выхлопных газов, различных отраслях новой техники, энергетики и других. Поэтому цены на металлический палладий непрерывно растут и в перспективе повысятся с 320 – 340 долларов США за унцию до 500 долларов за унцию.

При изучении закономерностей электрохимического поведения ионов тетрахлооропалладоата (II) в хлоридных электролитах методами импедансных измерений [1] и поляризационных кривых [2] установлено, что стадии переноса заряда предшествует специфическая адсорбция хлорид-ионов и отрицательно заряженных комплексов $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ на поверхности палладиевого электрода с положительно заряженным потенциалом нулевого заряда, равным $E_{q=0} = 0,10 \text{ В}$ [3]. В итоге в хлоридных растворах образуются мелкокристаллические гальванические осадки.

Цель данной работы – получить наноразмерные осадки палладия в хлоридных двухслойных водно-органических растворах в процессе их электрохимического осаждения.

Методика эксперимента. Получение микро- и наноструктурированных осадков палладия проводили в двухслойном водно-органическом растворе электролита следующего состава:

0,0028 М $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, 0,0166 М $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$ + толуол + 0,5 % этилового спирта.

При приготовлении раствора электролита применяли бидистиллат и химически чистые реактивы.

Поляризационные катодные кривые снимали в ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами стеклянной мембраной.

Ячейка была также снабжена капилляром Луггина.

В качестве катодной матрицы, использовали палладиевый электрод, как вращающийся со скоростью 300 об/мин, так и стационарный.

Палладиевый электрод изготавливали из палладиевой фольги (марки ПД 99,9), толщиной 0,5 мм.

Вспомогательным электродом, находящимся в анодном пространстве, служила платиновая жость, а электродом сравнения – насыщенный хлорид-серебряный электрод.

Для удаления из исследуемого раствора молекулярного кислорода через раствор пропускали высокочистый аргон.

Поляризационные катодные кривые снимали с использованием потенциостата ПИ-50-1 и программатора ПР-8 от малых плотностей тока к большим.

Скорость развертки потенциала составляла 2 мВ/с.

Заданные значения температуры устанавливали и поддерживали с точностью $\pm 0,5$ °С при помощи термостата У-4.

Перед опытом поверхность палладиевого электрода тщательно полировали порошком оксида алюминия, обильно промывали дважды перегнанной водой, этиловым спиртом.

Микроскопические исследования морфологии полученных осадков палладия проводили на растровом электронном микроскопе РЭМ-101.

Величина рН водной фазы двухслойного электролита составляла 0,15.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведены результаты обработки поляризационной кривой в полулогарифмических координатах.

Как видно, зависимость $E_k - \lg i_k$ выражается прямыми с двумя линейными участками.

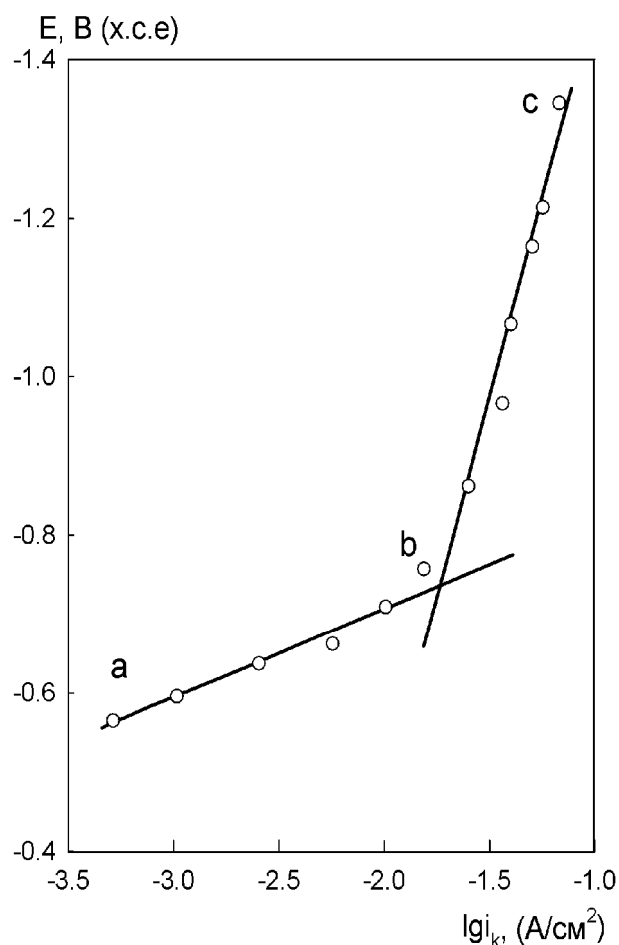


Рис. 1. Зависимость логарифма катодной плотности тока электровосстановления ионов $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ в двухфазном водно-органическом растворе электролита при 16°C

Участок а – б имеет угловой коэффициент, который при температуре 16°C точно отвечает теоретическому значению равному $b_{k_1} = 0,1125 \text{ В}$.

Последнее свидетельствует, что в лимитирующей стадии электродной реакции принимает участие один электрон $Z = 1$ при $\alpha = 0,5$.

Это также согласуется с данными, полученными ранее при изучении закономерности катодного восстановления палладия из хлоридных и хлорид-перхлоратных растворов [1, 2].

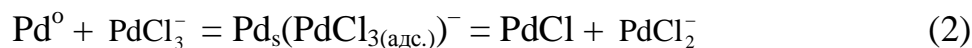
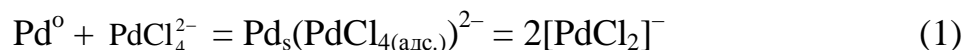
Ток обмена для участка а – б, полученный из зависимости $\lg i_k - E_{\text{равн.}}$, равен $i_0 = 1,65 \cdot 10^{-5} \text{ А/см}^2$.

Высокое значение величины углового коэффициента участка б – с, которое равняется $b_{k_2} = -0,760 \text{ В}$, обусловлено смачиванием поверхности палладиевого катода толуолом, что приводит к увеличению омического сопротивления приэлектродного слоя.

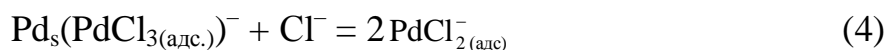
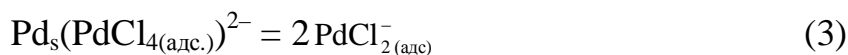
Полученная величина тока обмена палладия в растворе двухслойного водно-органического электролита низка по сравнению с величинами тока обмена палладия в хлоридных [1] и хлоридно-перхлоратных [2] растворах, которые составляют $6,4 \cdot 10^{-3}$ и $3,16^{-3}$ А/см² соответственно.

Такое замедление скорости обмена на поверхности электрода с раствором связано с изменениями в протекании адсорбционных процессов на поверхности электрода в связи с присутствием в электролите поверхностно-активного соединения – хлористого тетраэтиламмония (ТЭХА) и растворителя толуола.

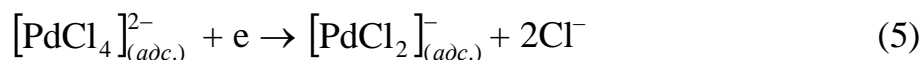
В хлоридных растворах водной фазы с $\text{pH} < 1$ в результате обменного равновесия $\text{PdCl}_n^{2-n} \leftrightarrow \text{PdCl}_{n-m}^{2-n-m} + m\text{Cl}^-$ доминирует отрицательно заряженный комплексный ион палладия $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ [4] наряду с отрицательно заряженными ионами PdCl_3^- и Cl^- . Эти ионы специфически адсорбируются на поверхности палладиевого электрода, имеющей положительный нулевой заряд $E_{\text{н.з.}} = 0,10$ В (отн. н.в.э.) [3]. Специфическая адсорбция протекает по уравнениям [1 – 2]:



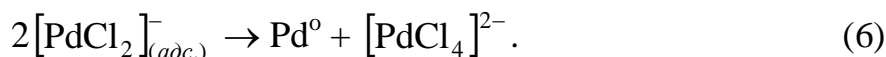
Хемосорбированные комплексы в дальнейшем по реакции репропорционирования образуют электроактивные интермедиаты $\text{PdCl}_{2(\text{адс.})}^-$:



Причем реакции репропорционирования в двойном электрическом слое предшествуют протеканию определяющей скорость реакции электровосстановления хемосорбированного интермедиата:

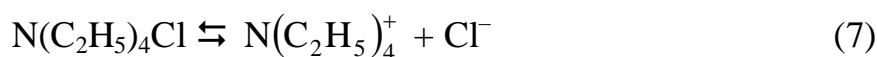


с сопутствующей им высокоскоростной реакцией диспропорционирования (ДПП):

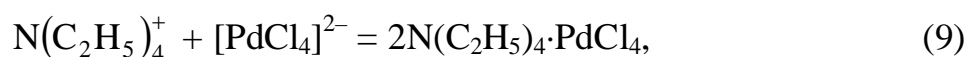
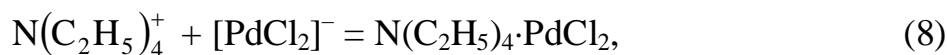


Следует учесть, что в области исследованных нами потенциалов $E = -0,4 - -1,3$ В (отн. х.с.э.) поверхность электрода заряжена отрицательно, поэтому отрицательно заряженные комплексы палладия будут отталкиваться от поверхности электрода электростатическими силами.

Однако молекулы ТЭХА в растворе электролита, а также в объеме приэлектродного слоя диссоциируют по уравнению:



с образованием положительно заряженного органического катиона $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$. Положительно заряженные органические катионы $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$ взаимодействуют как с отрицательно заряженными комплексами палладия:



так и с отрицательно заряженной поверхностью палладиевого электрода.

Адсорбция положительно заряженных катионов ТЭХА на отрицательно заряженной поверхности палладиевого электрода приводит к индуцированию на азоте отрицательного заряда, и, как следствие, к адсорбции ионов палладия, а также к восстановлению ионов палладия до металла по «туннельному механизму» в объеме приэлектродного слоя.

Увеличение напряженности двойного электрического слоя приводит к излому поляризационной кривой $b - c$ на рис. 1, а также образованию коллоидных частиц и к их слипанию в конгломераты атомов палладия, представляющих собой наноструктурированные кластеры палладия.

При этом кластеры освобождаются от лигандов вследствие электростатического отталкивания от отрицательно заряженной поверхности электрода.

Наглядным примером служат снимки наноструктурированных гальванических осадков палладия, полученные на стационарном (рис. 2 а) и вращающемся (рис. 2 б) электроде.

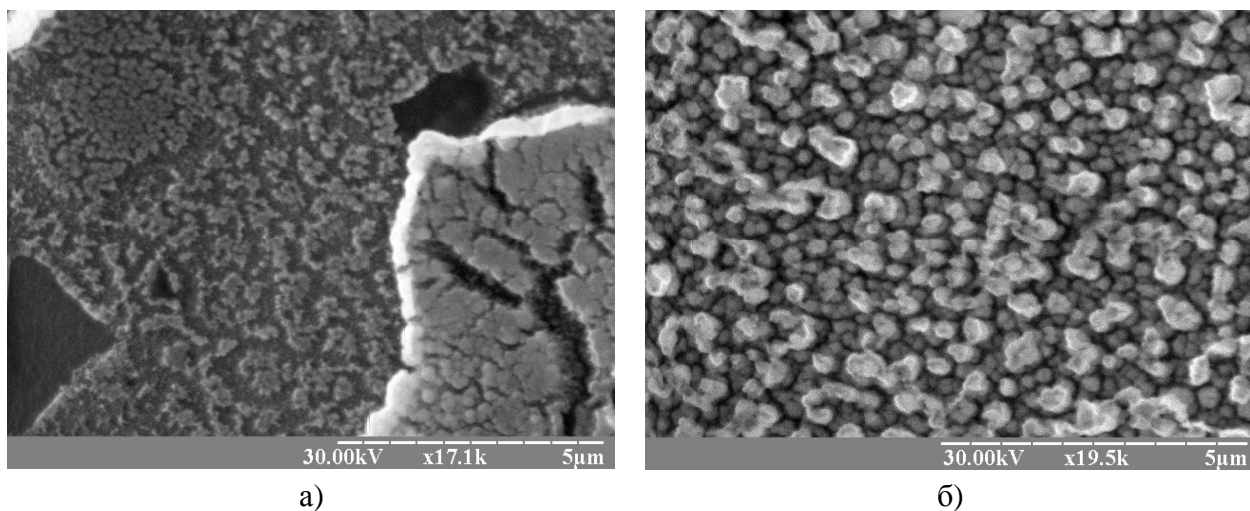


Рис. 2. Растровая электронная микроскопия катодного осадка палладия, полученного в 2-х фазной системе на стационарном электроде: а) и на вращающемся электроде б) при температуре 19 °С.

Выводы.

Разработан состав раствора электролита по выделению наноструктурированных осадков палладия на основе двухфазной водно-толуольной системы.

Определены кинетические характеристики восстановления тетрахлоридных комплексов палладия по выделению наноструктурированных осадков палладия: ток обмена, коэффициент переноса заряда, угловой коэффициент.

Список литературы: 1. Козин Л.Ф. Закономерности катодного восстановления палладия. I. Импедансные измерения / Л.Ф. Козин, Т.А. Курдюмова, Ф.Д. Манилевич // Защита металлов. – 1999. – Т. 35, № 1. – С. 14. 2. Козин Л.Ф. Закономерности катодного восстановления палладия. II. Исследование поляризационных кривых / Л.Ф. Козин, Ф.Д. Манилевич, Т.И. Сапрыкина // Защита металлов. – 1999. – Т. 35, № 2. – С. 181. 3. Справочник по электрохимии / [Под ред. Сухотина А.М.]. – Л.: Химия, 1981. – С. 155. 4. Шленская В.И. Спектрофотометрическое исследование хлоридных и бромидных комплексов палладия (II) в ультрафиолетовой области / В.И. Шленская, А.А. Бирюкова // Журн. неорганической химии. – 1966. – Т. 11, № 1. – С. 54 – 59.

Поступила в редколлегию 14.07.10.