Московский государственный университет
имени М. В. Ломоносова
Химический факультет
Кафедра электрохимии

Б.И. Подловченко, Р.П. Петухова

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ПЛАТИНЫ

(Методическая разработка)

Москва - 1988

Утверждено
учебно-методической комиссией
кафедры электрохимии

ВВЕДЕНИЕ

Металлы группы платины, используемые, как правило, в дисперсной форме, в настоящее время остаются наиболее активными, надежными, а часто и единственными катализаторами ряда химических и электрохимических процессов. Многочисленные работы по поиску новых материалов, заменяющих платиновые металлы, не привели пока к окончательным положительным результатам и использование платиновых металлов, несмотря на их высокую стоимость, продолжается. Широко применяются металлы группы платины в качестве катализаторов, активных в реакциях электрохимического окисления и электросинтеза. Очень актуальным является вопрос о наиболее эффективном использовании платиновых металлов, об уменьшении их содержания в электродах с сохранением электрокаталитических свойств.

Электрохимическое восстановление как способ получения дисперсных катализаторов из металлов группы платины уже давно широко используется в лабораторных исследованиях, а в последние годы все чаще стало находить применение и на практике. Так, платинированная платина применяется в качестве индикаторного электрода в различных электроаналитических методах (в частности, как водородный электрод), датчиках, сенсорных устройствах и т.д. В литературе имеется большое число работ, посвященных поиску оптимальных режимов электроосаждения, дающих электроды с высокой удельной поверхностью, активностью и стабильностью. Однако, результаты этих работ весьма противоречивы. Большинство исследователей проводят электроосаждение платиновых металлов в гальваностатических условиях при неразделенном анодном и катодном пространстве по методикам, найденным эмпирически. Получаемые таким образом электроды

обладают рядом недостатков. Они часто имеют плохую воспроизводимость свойств, малые величины удельной поверхности и плохую стабильность.

Из теоретических соображений представляется более правильным вести электроосаждение в потенциостатическом режиме, поскольку такие важные факторы, определяющие условия электрокристаллизации, как адсорбция водорода, кислорода и ионов, являются функцией потенциала. От потенциала зависит также процесс выделения водорода, нередко сопровождающий электроосаждение металлов группы платины.

Экспериментальные данные, характеризующие различные свойства получаемых электродов, невозможно объяснить без знания их структуры. В настоящее время в связи с развитием техники эксперимента появилась возможность проведения более детальных структурных исследований. Следует отметить, что в литературе известно крайне мало работ по изучению структуры и пористости электролитических осадков металлов группы платины, поэтому такое исследование представляет и самостоятельный научный интерес.

На кафедре электрохимии химического факультета МГУ было проведено достаточно систематическое исследование влияния условий электроосаждения и, прежде всего, потенциала осаждения на свойства электролитических осадков металлов группы платины. На основе результатов этих исследований даны практические рекомендации по получению воспроизводимых, стабильных и активных электролитических осадков платиновых металлов. Методические вопросы нанесения осадков рассмотрены в начале настоящего пособия. Далее приводится описание влияния условий осаждения на свойства электролитических осадков металлов

группы платины. Кратко представлены данные по исследованию адсорбционных свойств, электрохимической активности, структуры, пористости и стабильности получаемых осадков.

МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ПЛАТИНЫ В ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ И ИЗУЧЕНИЯ ИХ СВОЙСТВ.

Электроосаждение платиновых металлов при постоянном потенциале проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке с разделенным анодным и катодным пространством. Схема используемой ячейки представлена на рис. 1, где А – основной сосуд ячейки (рабочий объем ~40 $см^2$), Б – сосуд электрода сравнения и В – сосуд вспомогательного электрода. Между рабочим электродом (*а*) и вспомогательным электродом (*в*) имелось впаянное пористое стекло Г, что обеспечивало достаточно высокую проводимость в цепи рабочий электрод–вспомогательный электрод при открытом кране отделения вспомогательного электрода (разделение анодного и катодного пространств при этом сохранялось).

В качестве электрода сравнения (*б*) использовали платинированную платиновую пластинку, в качестве вспомогательного электрода – гладкую платиновую проволочку. Потенциал E_r измеряли относительно обратимого водородного электрода. В основной сосуд заливали рабочий электролит, содержащий соединение платинового металла. В сосуд водородного электрода заливали раствор кислоты HCl или H_2SO_4, значение pH которого было равно pH рабочего электролита. Использовать рабочий электролит в электроде сравнения невозможно, поскольку при продува-

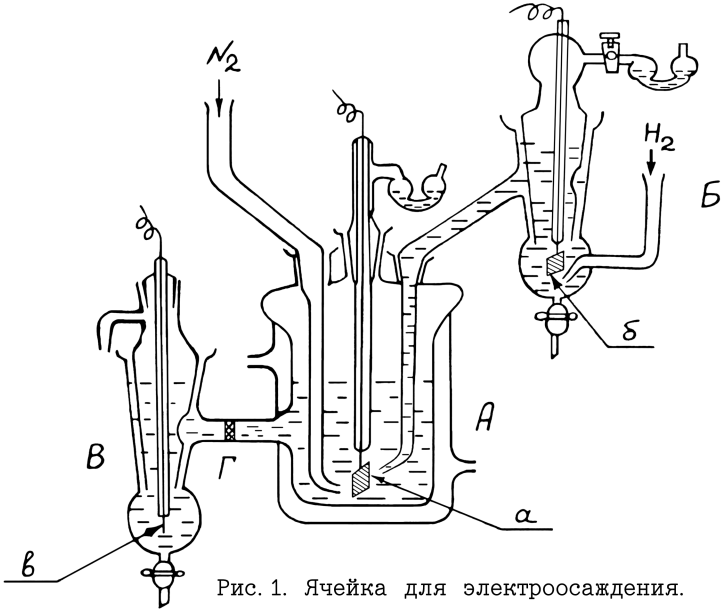

Рис. 1. Ячейка для электроосаждения.

нии водорода происходит выделение платинового металла.

Осаждение всех изученных металлов вели, как правило, на платиновую пластинку. Толщина получаемых осадков была достаточно большой и составляла 5 – 15 мкм/см^2 видимой поверхности. При такой толщине осадков влияние платиновой подложки было практически полностью исключено. Это было подтверждено несколькими специально поставленными опытами, в которых были сопоставлены свойства осадков Rh и Ir на подложке из этих же металлов и на платиновой подложке.

Перед осаждением электроды травили в кипящей царской водке, многократно промывали горячим бидистиллатом и поляризовали ~30 мин анодно и ~30 мин катодно в 0,1 N H_2SO_4 током плотностью 5–10 мА/см^2. Потенциал осаждения (E_r^{oc}) поддерживался с помощью потенциостата П–5827 или П–5827М. Раствор, как правило, не перемешивали из-за возникающих при этом сильных

колебаний тока.

Большое внимание уделяли чистоте используемых реактивов, которые в большинстве случаев подвергали дополнительной очистке. Использовали дважды перегнанные кислоты. Все растворы готовили на бидистиллате. Соединения платиновых металлов, из которых проводили осаждение, использовали либо продажные марки “ч.”, либо специально синтезированные из металла высокой чистоты. Очистку используемых газов проводили общепринятыми методами.

После получения осадков исследовали их характеристики. Величину поверхности всех изученных электродов определяли электрохимическим методом, в основном по адсорбции водорода /1/. Значения выхода по току находили взвешиванием электродов до и после осаждения. Электроды сушили при комнатной температуре без нагревания, чтобы избежать возможного спекания осадков. Характер адсорбции водорода и кислорода изучали по потенциодинамическим кривым и кривым заряжения, снятым в 1 N H_2SO_4. Мерой электрокаталитической активности электродов служили скорости достаточно хорошо изученных процессов электроокисления метанола и муравьиной кислоты в 1 N H_2SO_4. Структуру электродов исследовали рентгенографически и с помощью электронной микроскопии. Для характеристики структуры осадков были использованы и такие методы, как термо-э.д.с., электропроводности и вакуумной экстракции.

ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПОЛУЧЕНИЮ ДИСПЕРСНЫХ ОСАДКОВ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ПЛАТИНЫ.

Электроосаждение платины

Для получения активных и стабильных по свойствам платиновых осадков рекомендуется вести осаждение в потенциостатическом режиме при потенциалах E_r от 0,10 до 0,25 В. Платинировку осуществляют из 2–4 % растворов H_2PtCl_6 по возможности деаэрированного инертным газом. Вспомогательным электродом служит платиновая пластинка или проволока. Перед осаждением платиновую подложку обрабатывают в кипящей “царской водке”, промывают бидистиллатом и поляризуют сначала анодно (10–15 мин) и затем катодно (10–15 мин) в 0,1 – 1,0 N H_2SO_4 с промежуточной сменой раствора. Поскольку из раствора H_2PtCl_6 при продувании водорода выделяется платина, в водородный электрод сравнения заливают 0,1 М HCl, pH которого близок к pH 2–4 % H_2PtCl_6, при этом измеряемый потенциал мало отличается от потенциала относительно обратимого водородного электрода в том же растворе.

В том случае, когда нет возможности провести осаждение в потенциостатическом режиме и электроды получают при постоянном токе, необходимо так подбирать токи осаждения, чтобы $E_r^{oc} \geq 0{,}05$ В (при этом не происходит выделение водорода). Этим условиям отвечают плотности тока 2–4 мА/см^2 вид.пов. при осаждении на подложку небольших размеров (обычно 1–5 см^2). Такие плотности тока для получения Pt/Pt использовались ранее в ряде работ. При осаждении Pt на подложку большего размера могут оказывать влияние такие факторы, как неравнодос-

тупность поверхности, сильное изменение концентрации в приэлектродном слое и изменение температуры в ходе осаждения. Для уменьшения влияния этих факторов можно рекомендовать интенсивное перемешивание инертным газом и (или) уменьшение плотности тока осаждения в несколько раз. Время осаждения выбирается таким образом, чтобы количество электричества, пропущенное через раствор, было эквивалентно 5–10 мг Pt на 1 $см^2$ вид.пов., полагая, что выход платины по току составляет в указанных условиях 80–90 %.

После платинирования электрод опять поляризуется в 0,1 – 1 N H_2SO_4 сначала анодно, затем катодно. При такой платинировке получаются прочные светло-серые осадки, и к ним не подходит термин “черненные”, не совсем правильно используемый в литературе для Pt/Pt.

В случае, когда требуются осадки для длительной работы, особенно при повышенных температурах, рекомендуется вести осаждение при 80–90 °C при потенциалах 0,1 – 0,25 В относительно о.в.э. в том же растворе.

Осаждение Pt можно проводить и из 2–4 % H_2PtCl_6 с небольшими добавками ацетата свинца (0,005 мас. %). Использование такой добавки можно рекомендовать при платинировании из недеаэрированных растворов и при осаждении большими плотностями тока – 10 мА/$см^2$. В этом случае получаются действительно черные осадки, однако они не превосходят вышеописанные осадки, полученные без Pb, по удельным поверхностям, являются более рыхлыми и соответственно менее прочными.

В заключение следует сказать, что, поскольку определяющим фактором при осаждении Pt является потенциал осаждения,

при получении осадков в гальваностатическом режиме воспроизводимость их характеристик хуже.

Осаждение палладия

Получение палладиевых осадков проводят из растворов 2 % $PdCl_2$ + 0,1 N HCl, деаэрированных инертным газом. При осаждении в потенциостатическом режиме рекомендуются потенциалы осаждения от 0,05 до 0,25 В. Осадки, полученные при этих E_r^{oc}, достаточно стабильны по свойствам *. В качестве подложки используется платиновая пластинка или сетка, которая перед осаждением Pd обрабатывается так же, как и при осаждении Pt. При измерении потенциала относительно обратимого водородного электрода в сосуд электрода сравнения заливают 0,1 М HCl.

При осаждении Pd в гальваностатическом режиме рекомендуются малые токи осаждения (2–4 мА/см^2). Получают осадки весом 5–15 мг Pd на 1 см^2, что позволяет элиминировать влияние Pt подложки. Осажденные в таких условиях электроды адсорбируют водород, в основном, в слабосвязанной форме, а отношение H/Pd для них близко к такому отношению для компактного палладия.

Осаждение родия

Родий осаждают из растворов 2 % $RhCl_3$ + 0,1 N HCl при потенциалах осаждения меньше нуля (отн. о.в.э. в том же растворе). В электрод сравнения заливают 0,1 М HCl. Платиновую подложку перед осаждением Rh обрабатывают так же, как в случае осаждения Pt. Ввиду больших значений тока при E_r^{oc}<0 при

*Однако, эти осадки не проявляют максимальной активности в модельной реакции электроокисления HCOOH.

измерении потенциала вводят поправку на омический скачок потенциала.

При получении осадков родия в гальваностатическом режиме плотности токов осаждения должны быть достаточно велики (~20 мА/см^2 вид.пов.), и в процессе осаждения должно наблюдаться визуально выделение пузырьков водорода.

Аналогично, электролитический осадок Rh может быть нанесен и на подложку из гладкого родия.

Осаждение иридия

Осаждение иридия рекомендуется проводить из растворов 2 % Na_2IrCl_6 + 0,1 N HCl при E_r^{oc} = 0,1 В и 60 °С. В этих условиях получаются осадки иридия с воспроизводимыми свойствами и достаточно высокой удельной поверхностью. Вес осадков составляет 3–5 мг/см^2 при времени осаждения 10–20 часов, истинная поверхность таких электродов составляет 1000–1600 см^2/см^2 вид.пов. В электрод сравнения заливают раствор 0,1 М HCl. При получении иридиевых осадков особенно рекомендуется осаждение именно в потенциостатическом режиме в указанных выше условиях, поскольку в других условиях осаждения ток практически полностью идет либо на выделение водорода, либо на восстановление Ir^{4+} в Ir^{3+} и выход Ir по току составляет менее 1 %.

Таким же образом электроосаждение иридия может быть проведено и на подложку из гладкого Ir.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ НА СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ПЛАТИНЫ.

ПЛАТИНИРОВАННАЯ ПЛАТИНА

Для получения высокодисперсных осадков Pt в качестве электролита обычно используется платинохлористоводородная кислота. В ранних работах по электроосаждению Pt (см. обзор /2/) осадки часто имели плохое сцепление с подложкой, осыпались. Эмпирически было найдено, что в присутствии небольших количеств ацетата свинца сцепление с подложкой улучшалось. В дальнейшем перед нанесением Pt осадка в целях улучшения сцепления его с основой стали проводить предварительную обработку Pt подложки: отжиг, зачистку, травление в царской водке и предварительную анодно-катодную поляризацию в различных кислотах. Такая обработка делает поверхность Pt основы более шероховатой и очищает ее от всякого рода загрязнений, препятствующих нанесению элекролитического покрытия. Вопрос о преимуществах платинирования с добавками ионов свинца, в целом, оставался открытым.

Зависимость величины истинной поверхности Pt/Pt от плотности тока осаждения исследовалась многими авторами. Результаты этих исследований весьма противоречивы. В разных работах наблюдались уменьшение, увеличение, прохождение через максимум и независимость величины удельной поверхности с ростом плотности тока осаждения. Столь большая разница в результатах возможна из-за того, что кроме плотности тока существенное влияние на величину удельной поверхности Pt/Pt электрода могут оказывать и другие факторы, которые в указанных работах не всегда были одинаковыми, такие, как толщина осадка, температура осаждения, состав электролита и т.п. Кроме того,

платинирование проводилось, как правило, при неразделенных анодном и катодном пространствах на воздухе. Часть тока затрачивалась на восстановление растворенного кислорода. Эта доля тока нигде не учитывалась, но, очевидно, что она сильно зависит от таких факторов, как перемешивание электролита, расположение электродов и их геометрия.

Следует особо оговорить одну из причин разброса литературных данных – использование различными авторами разных методов определения величины удельной поверхности Pt осадков. В большинстве работ поверхность определялась электрохимическими методами по количеству адсорбированных водорода, кислорода или по величине двойнослойной емкости. Двойнослойная емкость принималась равной и 20, и 36 мкФ/см^2, не учитывалось сильное влияние природы электролита на характеристики двойного электрического слоя. Недостатки метода оценки поверхности по двойнослойной емкости стали особенно очевидны после выполнения на кафедре электрохимии МГУ цикла исследований границ раздела металл группы платины/электролит методами, основанными на термодинамической теории водородного электрода /1/.

Среди электрохимических методов оценки поверхности Pt/Pt и Pt черни в настоящее время следует, очевидно, отдать предпочтение методу измерения поверхности по адсорбции водорода в предположении, что при $E_r = 0$ количество адсорбированного водорода близко к монослою, для снятия или посадки которого требуется затратить заряд $Q_H^o = 210$ мкКл/см^2*. Определенные

* В то же время можно отметить некоторые расхождения в используемых различными авторами значениях зарядов, отвечающих монослою $H_{адс}$, от 190 до 280 мкКл/см^2.

таким образом значения поверхности достаточно хорошо согласуются со значениями, полученными методом БЭТ.

Имеется лишь небольшое число работ, в которых электроосаждение Pt велось при постоянном потенциале, но между результатами этих работ совпадение значительно лучше.

В настоящей работе осаждение Pt проводили из растворов H_2PtCl_6 и из растворов $H_2PtCl_6 + H_2SO_4$. Серную кислоту добавляли, чтобы обеспечить более высокую проводимость раствора и чтобы иметь возможность выполнять работу при низких температурах. Специальными опытами было показано, что добавки H_2SO_4 не сказываются на свойствах осадков.

Электроды осаждались в потенциостатическом режиме в интервале потенциалов от −0,05 до 0,25 В. Ввиду больших значений тока при $E_r^{oc}<0$ при измерении потенциала вводилась поправка на омический скачок потенциала, который мог составлять от нескольких мВ до ~100 мВ. Зависимость величин тока осаждения от потенциала осаждения при положительных значениях E_r^{oc} была небольшой. Этот результат, а также некоторое уменьшение токов со временем и влияние на них перемешивания указывают на наличие диффузионных ограничений. Величины токов от опыта к опыту могли несколько отличаться, однако, это заметно не сказывалось на характеристиках осадков.

а) Выход по току

При изменении потенциала осаждения выход Pt по току существенно изменяется (рис. 2). При отрицательных потенциалах осаждения выход по току падает вследствие того, что при таких E_r параллельно протекает процесс выделения водорода. При положительных потенциалах осаждения выход по току

возрастает до 90–95 %, но не достигает 100 %, что, как было показано аналитически, связано с частичным переходом Pt^{4+} в Pt^{2+}.

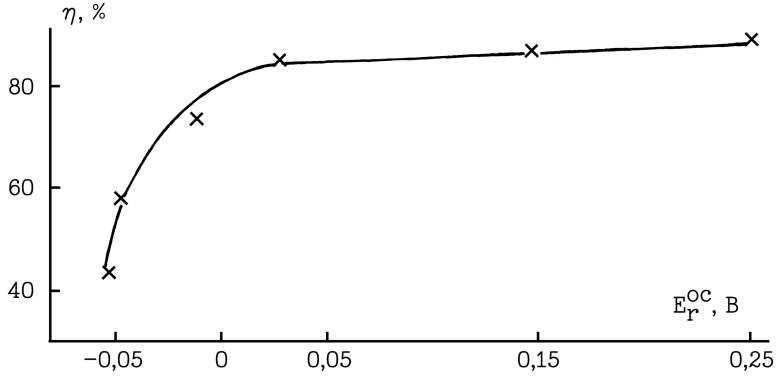

Рис. 2. Зависимость выхода по току η Pt осадков от E_r^{oc}.

б) Адсорбция водорода и кислорода

С ростом потенциала осаждения происходит существенное изменение адсорбции водорода и кислорода на Pt осадках. Согласно изотермам адсорбции водорода (рис. 3), построенным из кривых заряжения для электродов с различными потенциалами осаждения, с увеличением E_r^{oc} существенно увеличивается

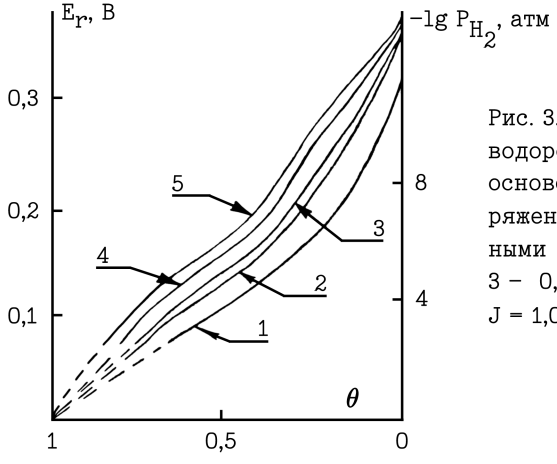

Рис. 3. Изотермы адсорбции водорода, построенные на основе анодных кривых заряжения на Pt/Pt с различными E_r^{oc}: 1 – −0,05; 2 – 0; 3 – 0,05; 4 – 0,15; 5 – 0,25 В J = 1,0 мА/см^2 вид.пов.

доля адсорбционных центров с высокой энергией связи водорода. Этот результат наглядно подтверждается потенциодинамическими кривыми, приведенными на рис. 4.

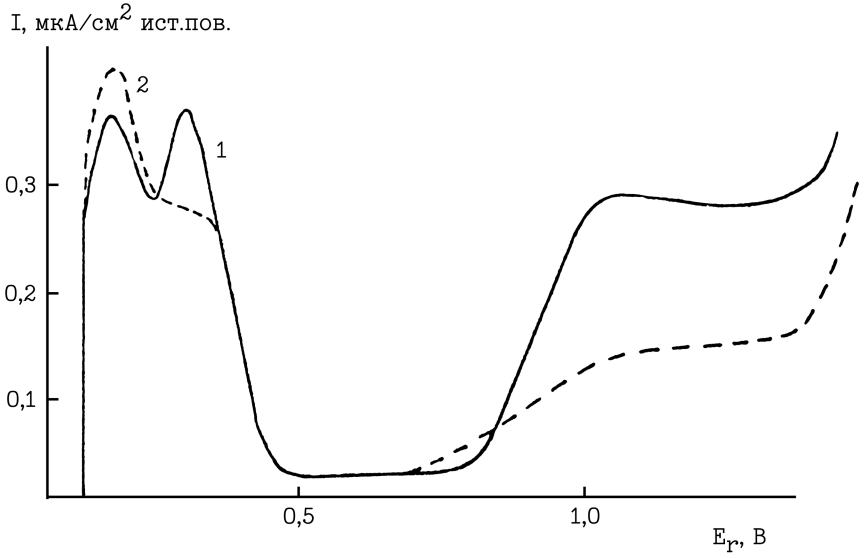

Рис. 4. Потенциодинамические кривые Pt/Pt электродов с различными $E_r^{oc.}$: 1 – 0,25 В, 2 – –0,05 В. Скорость развертки потенциала – 0,1 В/мин.

Для электродов с $E_r^{oc} > 0$ водородный участок потенциодинамической кривой имеет, как и для гладкой платины, два ярко выраженных максимума, отвечающих слабо и прочно хемосорбированному водороду. В то же время на кривых электродов с $E_r^{oc} < 0$ присутствует практически один пик слабосвязанного водорода, а пик прочносвязанного водорода выражен очень слабо.

Из кривых рис. 4 видно также значительное уменьшение максимального количества хемосорбированного кислорода Q_O^{max} по сравнению с $H_{адс}$ в случае осадков с $E_r^{oc} < 0$. Так, для электродов с $E_r^{oc} = 0{,}25$ В $Q_O^{max}/Q_H^o = 1{,}6 - 1{,}8$, а для электродов с $E_r^{oc} = -0{,}05$ В $Q_O^{max}/Q_H^o \leq 0{,}6$.

Более подробное исследование этого эффекта показало, что количество водорода, ионизующегося при анодной поляризации, для электродов, осажденных при $E_r^{oc} < 0$, в интервале потенциалов от 0 до 400 мВ в сильной мере зависит от скорости снятия кривой заряжения (рис. 5). Чем медленнее снимается кривая, тем большее количество водорода ионизуется в этой области.

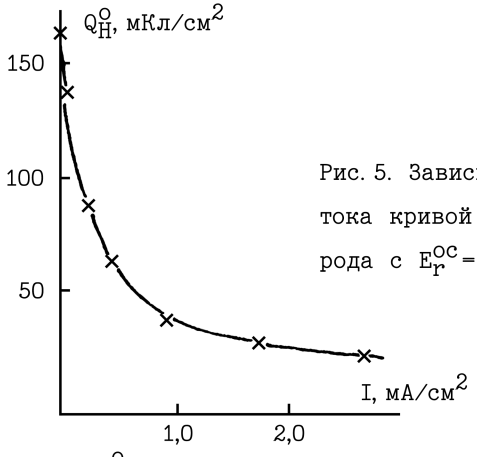

Рис. 5. Зависимость Q_H^o от плотности тока кривой заряжения для Pt электрода с $E_r^{oc} = -0{,}05$ В.

Изменение Q_H^o в зависимости от плотности тока кривой заряжения составляло от 3 до 7 раз в зависимости от толщины осадка и степени его состаренности. Для достаточно быстрых осциллографических кривых заряжения уже не наблюдалось зависимости количества снимаемого водорода от дальнейшего увеличения плотности тока и отношение длины кислородной задержки к водородной становилось близко к 2 (кривая 3 рис. 6).

На рис. 6 показаны полные анодная (1) и катодная (1') кривые заряжения, снятые сравнительно небольшой плотностью тока по обычной методике: после достижения потенциалов выделения кислорода цепь размыкалась на ~10 мин, в течение этого времени продувался инертный газ и затем включался катодный ток. Как видно, на катодном ходе обнаруживается очень небольшая кислородная задержка по сравнению с анодным ходом. Этот эффект вероятно связан с взаимодействием $O_{адс}$ с водородом, не ионизовавшемся полностью в ходе анодной кривой заряжения. В пользу этого предположения говорит тот факт, что на электроде, предварительно анодно поляризованном в течение длительного времени, количества электричества, идущие на посадку и снятие кислорода в интервале потенциалов 0,5 – 1,5 В, достаточно близки (рис. 6, кривые 2 и 2').

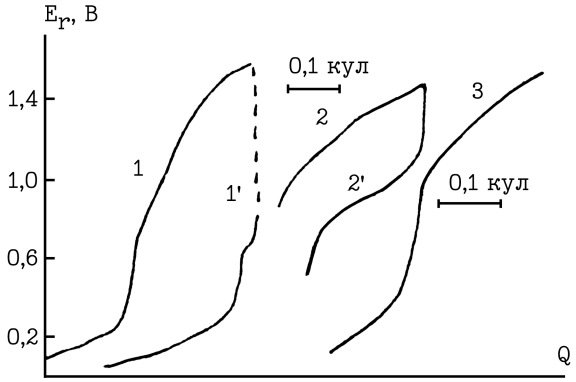

Рис. 6. Анодные (1–3) и катодные (1' и 2') кривые заряжения Pt/Pt электрода с E_r^{oc} = –0,05 В. Плотность тока кривой заряжения: 1, 1', 2, 2' –1 мА/см^2, 3 –10 мА/см^2. Кривые 2 и 2' сняты после анодной поляризации электрода током 2 мА/см^2 в теч. 1 ч. Пунктир – изменение E_r при разомкнутой цепи.

Рассмотренные особенности адсорбционных явлений показывают, что на электродах с $E_r^{oc} < 0$ наряду с эффектами недоступности части водородных мест для адсорбции кислорода, имеет место замедленная ионизация $H_{сорб.}$. Можно сказать, что на Pt электродах, осажденных при потенциалах, лежащих вблизи водородного нуля, часть водорода приближается по состоянию к растворенному. Этот водород характеризуется меньшей средней энергией связи с металлом по сравнению с $H_{адс}$, а также сравнительно небольшой скоростью ионизации.

в) Величина удельной поверхности

Величина удельной поверхности при изменении E_r^{oc} от 0 до 250 мВ возрастает от 4–7 до ~19 $м^2/г$ (рис. 7). Столь сильную зависимость S от E_r^{oc} можно ожидать лишь при изменении размеров образующихся кристаллитов, причем большие заполнения поверхности водородом, по-видимому, способствуют образованию в среднем более крупных кристаллитов.

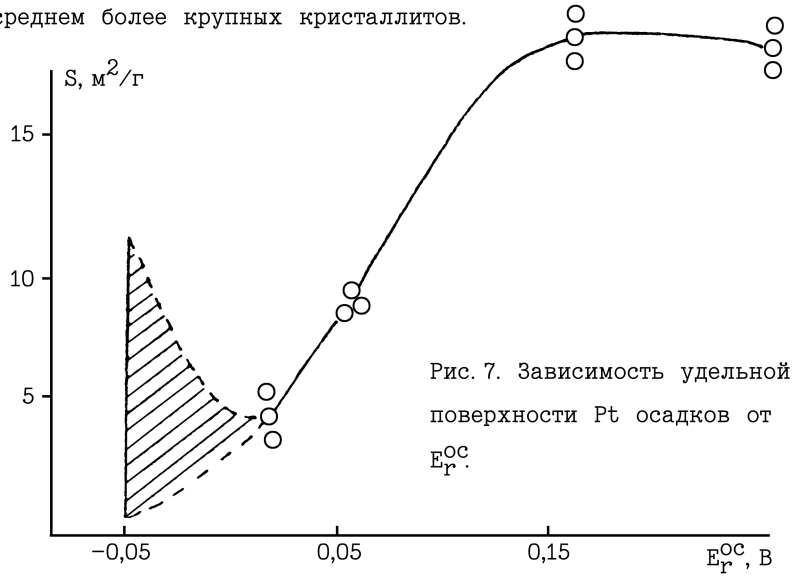

Рис. 7. Зависимость удельной поверхности Pt осадков от E_r^{oc}.

Была проведена оценка размеров кристаллитов с помощью рентгеноструктурного анализа на установке УРС-1. Для электрода с E_r^{oc} = 250 мВ получено значение ~200 Å, для электрода с E_r^{oc} = 0 – ~300 Å.

Для электродов с $E_r^{oc} < 0$ из-за способности водорода растворяться возникают затруднения с определением величины поверхности. Для этих электродов в зависимости от того, с какой скоростью снималась кривая заряжения, рассчитанные из нее значения величины поверхности изменялись от 1-2 до ~10 $м^2/г$ (рис. 7).

г) Каталитическая активность и стабильность осадков платины.

При изменении E_r^{oc} Pt/Pt электродов от -50 до +250 мВ удельная скорость стационарного процесса электроокисления метанола при одинаковом перенапряжении возрастает в 8-10 раз (рис. 8)

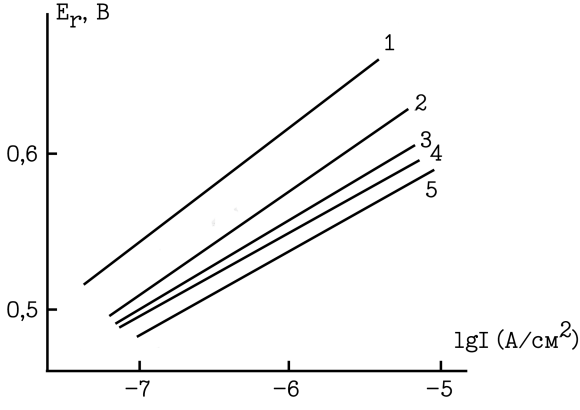

Рис. 8. Стационарные поляризационные кривые электроокисления 0,5 М CH_3OH в 1 N H_2SO_4 на Pt электродах, полученных при E_r^{oc}: 1 – -0,05; 2 – 0; 3 – +0,05; 4 – +0,15; 5 – +0,25 В.

если расчет истинной поверхности проводить по адсорбции водорода. Для электродов с E_r^{oc} = −50 мВ оценка Q_H^o проведена по кривым, снятым током 0,5 – 1,0 мА/см^2 вид.пов.

Заполнения водородных мест хемосорбированными органическими частицами в условиях стационарной поляризации на электродах, осажденных при $E_r^{oc} \leq 0$ мВ, также оказались в несколько раз меньше, чем на электродах, осажденных при положительных E_r^{oc}. Величина предельного заполнения поверхности хемосорбированным веществом по степени занятости водородных мест (θ') для электрода с E_r^{oc} = 0,25 В равна ~0,8, что хорошо согласуется с литературными данными для гладкой Pt, в то время, как для электрода с E_r^{oc} = 0 θ' = 0,4, для электрода с E_r^{oc} = −0,05 В θ' = 0,1 – 0,2. Малые значения предельной адсорбции на электродах с E_r^{oc} = −50 мВ получены также для этанола и CO.

Известно, что в процессе электроокисления назших алифатических спиртов и CO участвуют хемосорбированные органические частицы и радикалы $OH_{адс}$ /3/. Малая адсорбируемость метанола, так же как и кислорода на платиновых осадках, полученных при $E_r^{oc} < 0$, по-видимому, является основной причиной их относительно низкой активности. Расчет "рабочей" поверхности по водороду для электродов с $E_r^{oc} < 0$ из-за его способности растворяться в этом случае дает завышенные значения. Если же работающую поверхность определить по адсорбции кислорода в предположении, что Q_o^{max} = 420 мкКл/см^2, то отношение активности электродов с E_r^{oc} = −0,05 и 0,25 В уменьшается приблизительно до двух раз. Это сравнительно небольшое различие в активности уже может быть в основном обусловлено

различием в энергиях связи адсорбированных органических частиц и радикалов OH с поверхностью Pt/Pt. Наличие подобного эффекта для $H_{адс}$ выше показано экспериментально.

Если полагать, что аномальные характеристики осадков Pt с $E_r^{oc} < 0$ обусловлены определенными дефектами их структуры, то следует ожидать относительной нестабильности таких осадков. Действительно, нагревание Pt/Pt электродов с $E_r^{oc} = -0{,}05$ В в растворе 1 N H_2SO_4 при 80 °C, уже существенно приближает их адсорбционные и кинетические характеристики к обычно наблюдаемым для Pt/Pt, то есть для осадков с $E_r^{oc} > 0$. После нагревания электрода пик на потенциодинамической кривой, отвечающий прочносвязанному водороду, уже проявляется довольно четко, существенно увеличивается отношение Q_O/Q_H, возрастает и удельная активность Pt осадка.

Высокотемпературный отжиг в вакууме ($5 \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст., 1050 °C, 3 ч) Pt/Pt электрода с $E_r^{oc} = -0{,}05$ В приводит к тому, что значения фактора шероховатости электрода и его адсорбционные характеристики по водороду и кислороду становятся практически одинаковыми с аналогичными величинами для гладкой отожженной Pt. Режим отжига отвечал условиям, обеспечивающим исчезновение “биографических” дефектов. Если бы наблюдаемые аномалии в поведении Pt осадков были в заметной степени связаны не только с дефектами решетки, но и с включением примесей в осадок, можно было бы ожидать иного влияния высокотемпературного отжига.

д) Влияние толщины осадка

Изложенные данные относились к достаточно толстым осадкам, вес которых составлял ~10 мг/см^2 видимой поверхности.

Примерно такие по толщине осадки наиболее часто используются при работе с Pt/Pt. Изучены также более тонкие осадки с E_r^{oc} = −0,05 В. Оказалось, что электроды с содержанием осадка 1–2 мг/см^2 вид.пов. ведут себя в основном так же, как и электроды, полученные при E_r^{oc} = 0,25 В. Потенциодинамические и поляризационные кривые малых осадков с E_r^{oc} = −0,05 В близки к аналогичным кривым электрода с E_r^{oc} = 0,25 В. Таким образом, аномальные свойства начинают проявляться с некоторой достаточно большой величины осадка.

Из рис. 9 видно, что кривые зависимости величин сорбции водорода Q_H^o (Кл/см^2) от толщины осадка W (мг/см^2) для Pt осадков с E_r^{oc} = −0,05 В и 0,25 В существенно отличаются (толщина осадков менялась с изменением времени осаждения).

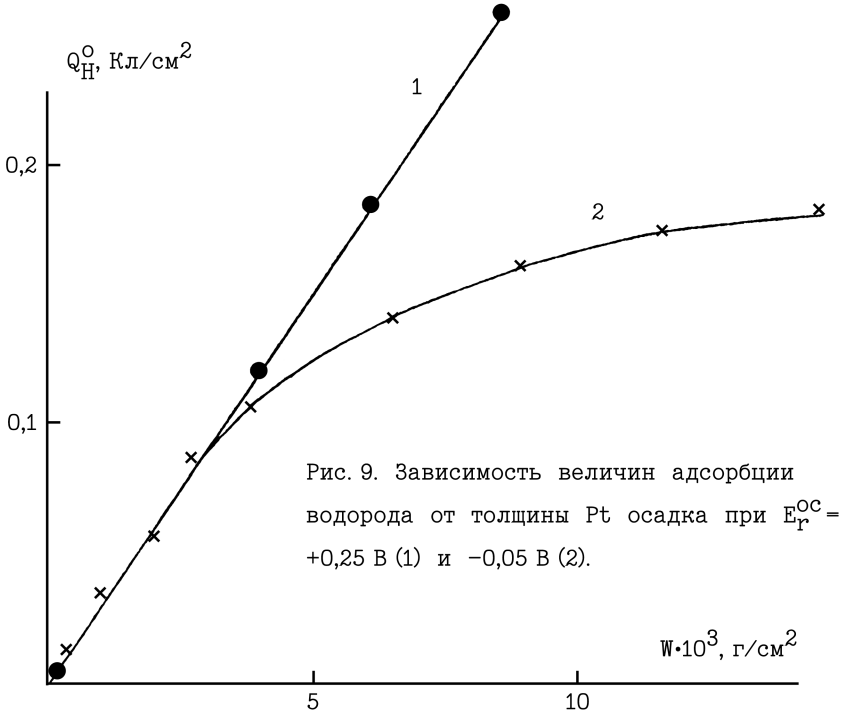

Рис. 9. Зависимость величин адсорбции водорода от толщины Pt осадка при E_r^{oc} = +0,25 В (1) и −0,05 В (2).

Зависимость Q_H^o от W для осадков с E_r^{oc} = 0,25 В при изменении W от 0,5 до 20 мг/см^2 выражается прямой линией. Это свидетельствует о независимости удельной адсорбционной способности по водороду (Q_H^o/W) таких осадков от их толщины в рассмотренных пределах. Согласно литературным данным для более толстых осадков (40 – 60 мг/см^2) величина Q_H^o/W с ростом осадка начинает уменьшаться. Кривая для осадка с E_r^o = –0,05 В (рис. 9, кривая 2) лишь на начальном участке имеет примерно тот же наклон, что и кривая 1, с увеличением же толщины осадка Q_H^o/W начинает падать уже со значений W ≈ 3 мг/см^2. Необходимо отметить, что количества $H_{сорб}$ для достаточно толстых осадков с E_r^{oc} = –0,05 В (> 3 мг/см^2) в этих опытах определялись по кривым заряжения, снятым малыми плотностями тока (~50 мкА/см^2 вид.пов.), чтобы извлечение и $H_{сорб}$, приближающегося по состоянию к растворенному, было практически полным.

Равномерность по толщине структуры осадков с E_r^{oc} = 0,25 В может быть связана с тем, что на образующихся в этих условиях мелкокристаллических осадках зона реакции электровосстановления H_2PtCl_6 распространяется на весьма небольшую глубину и ранее сформировавшиеся слои в дальнейшем остаются без заметных изменений. В пользу такого предположения говорит и тот факт, что при E_r^{oc} = 0,25 В ток мало меняется со временем в процессе осаждения, хотя истинная поверхность электрода растет практически линейно.

Вид кривой 2 рис. 9 качественно согласуется с установленным изменением структуры осадков с E_r^{oc} = –0,05 В по толщине от мелкокристаллической к более крупнокристаллической.

Кроме того следует полагать, что выделение водорода и образование более рыхлых и крупнозернистых слоев по достижении толщин 2–3 мг/см^2 приводит к тому, что при –0,05 В по мере роста Pt осадка нижние слои также претерпевают изменения, приводящие к уменьшению их сорбционной способности.

е) Влияние температуры осаждения, концентрации и степени чистоты электролита на свойства Pt осадков.

Проведено исследование зависимости свойств Pt/Pt электродов от температуры, концентрации и степени чистоты H_2PtCl_6. Изменение концентрации H_2PtCl_6 от 1 % до 4 % не сказывалось на характеристиках осадков, если осаждение проводили при одном и том же потенциале. Применение H_2PtCl_6, приготовленной из Pt “экстра” в особо чистых условиях, продажной H_2PtCl_6 марки “ч.” или неоднократно использованных растворов H_2PtCl_6 не приводило к заметным изменениям свойств получаемых осадков.

Осаждение Pt электродов при контролируемом потенциале было проведено также при –20, +4 и +80 °С. При этих температурах наблюдается такой же характер зависимости свойств Pt/Pt электродов от потенциала осаждения, как и при 20 °С. Электроды, осажденные при 0,20 – 0,25 В в интервале температур от –20 до 80 °С, имели близкие значения удельной поверхности и практически одинаковую активность, хотя токи осаждения менялись в ~30 раз. Не изменялся также характер адсорбции водорода. Было замечено, однако, что электроды, осажденные при 80 °С, проявляют бóльшую устойчивость к явлению “старения”, чем электроды, полученные при комнатной температуре.

Этот эффект особенно важен для работы с Pt/Pt при повышенных температурах. В табл. 1 показано изменение удельной поверхности со временем в процессе поляризации электродов анодным током (5 мА/см^2 вид.пов.) при 80 °С в растворе CH_3OH в зависимости от температуры осаждения платины.

Табл. 1

Зависимость изменения S со временем от температуры осаждения платины

Условия получения электродов	S (м^2/г) через различные интервалы работы электрода			
	0 ч	24 ч	48 ч	88 ч
E_r^{oc} = +0,25 В, t_{oc}^{o} = +80 °С	18,1	–	13,0	12,0
E_r^{oc} = +0,25 В, t_{oc}^{o} = +20 °С	17,5	6,6	5,4	–

Из таблицы видно, что поверхность электрода, осажденного при комнатной температуре, через 48 ч уменьшается более, чем в 3 раза, в то время как поверхность электрода, осажденного при 80 °С, сокращается лишь на 30 %.

ж) Влияние добавок свинца на свойства электролитических осадков платины.

Для выяснения влияния ионов свинца проведено электроосаждение Pt при постоянном потенциале из растворов H_2PtCl_6 с добавлением ацетата свинца различной концентрации. Определение количества свинца в осадке проводили его растворением и последующим анализом раствора на содержание Pb^{2+} с помощью атомно-абсорбционного спектрометра марки Varian Techtron.

Найдено, что Pt осадки, полученные из растворов, содержащих 0,005 мас. % ацетата свинца, имеют большую удельную поверхность при E_r^{oc}, близких к нулю, по сравнению с осадками, полученными при тех же потенциалах, но без добавок свинца (рис. 10). Токи осаждения Pt при $E_r^{oc} \geq 0$ при наличии Pb^{2+} в растворе значительно выше, чем без него; при $E_r^{oc} \leq 0$ возрастает выход Pt по току. Как показал анализ, электролитические осадки, полученные из таких растворов, содержат свинец в количестве 0,10 – 0,25 мас. % при разных потенциалах осаждения.

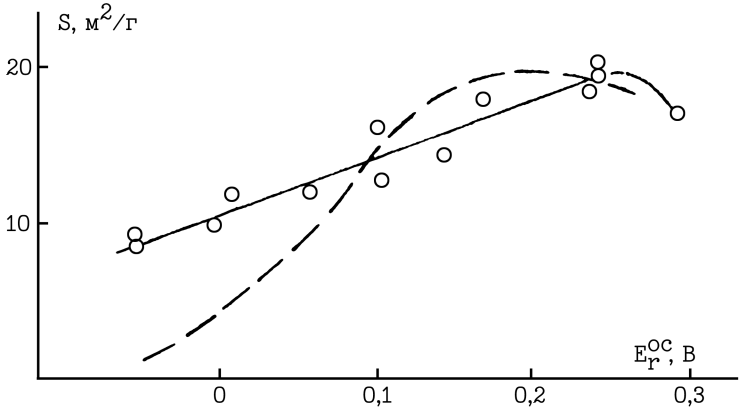

Рис. 10. Зависимость удельных поверхностей Pt осадков с добавками свинца от потенциала осаждения (пунктир – кривая для осадка Pt без свинца).

Можно предположить, что добавки Pb^{2+} способствуют образованию зародышей кристаллизации. Это, по-видимому, обусловливает образование более мелких кристаллитов. Действительно, оценка размеров кристаллитов для осадков, содержащих Pb, дала 180 и 140 Å при $E_r^{oc} = -0{,}05$ и 0,25 В соответственно, что заметно

меньше величин кристаллитов осадков Pt без Pb, полученных при E_r^{oc}, близких к 0. Удельные адсорбционные характеристики по отношению к водороду и кислороду и электрокаталитическая активность в реакции электроокисления CH_3OH осадков Pt с добавками Pb практически не зависят от E_r^{oc} и близки к наблюдаемым для Pt/Pt без Pb с E_r^{oc} = 0,25 В. В присутствии Pb^{2+} при E_r^{oc} = −0,05 В осадки, аномально адсорбирующие водород, не образуются. Средние значения постоянной решетки для осадков с E_r^{oc} −0,05 и 0,25 В (3,924 и 3,925 Å соответственно) оказались близки между собой и к табличному значению для платины.

Таким образом, небольшие добавки Pb^{2+} в раствор для платинирования дают определенные преимущества в отношении удельной поверхности, каталитической активности и стабильности свойств Pt/Pt для E_r^{oc}, близких к нулю, или, соответственно, в случае платинирования высокими плотностями тока.

При высоких содержаниях свинца в растворе для платинирования [0,1 % $Pb(ac)_2$] получаются осадки, которые ведут себя довольно специфично. Одна из отличительных особенностей таких осадков – высокие величины адсорбции на них кислорода: отношение Q_O^{max}/Q_H^o для таких осадков составляет 2,2 – 2,6 против 1,6 – 1,8 без добавок Pb. Можно полагать, что это связано с присутствием в поверхностном слое довольно больших количеств атомов Pb. Действительно, удаление Pb из поверхностного слоя приводит к исчезновению рассмотренной аномалии.

з) Структура платинированной платины

Результаты рентгенографического исследования Pt осадков показали, что области когерентного рассеяния (ОКР) в кристаллической решетке осадков платины довольно малы и составляют непосредственно после осаждения для электродов с E_r^{oc} = 0,25 В 150 – 230 Å и для электродов с E_r^{oc} = –0,05 В 220 – 360 Å. Плотность дислокаций N имеет порядок 10^{12} (табл. 2). Первоначальный период кристаллической решетки оказался заметно меньше эталонного (3,923 Å), особенно для образцов с E_r^{oc} = 0,25 В. При этом вычисление периода решетки по разным отражениям дает для этих образцов разные результаты, что обусловлено присутствием дефектов упаковки деформационного типа. Концентрация дефектов упаковки в образцах с E_r^{oc} = –0,05 В не превышала ошибки измерений (табл. 2).

В процессе прогрева в вакууме наблюдались изменения размеров ОКР, плотности дислокаций и периода решетки a. При прогреве осадков с E_r^{oc} = 0,25 В происходило исчезновение дефектов упаковки, рост ОКР и увеличение периода решетки a, в осадках с E_r^{oc} = –0,05 В уже при комнатной температуре имели место рост ОКР и уменьшение плотности дислокаций. Эти процессы продолжались и при нагреве.

Уменьшение величины a может быть вызвано в основном двумя причинами: наличием внутренних макронапряжений и вакансий. О присутствии вакансий в осадках наиболее определенно позволяют судить результаты измерений термо–э.д.с. (E), поскольку они, в отличие от электросопротивления и периода решетки, мало зависят от несплошности и пористости объекта.

Табл. 2. Величины периодов кристаллической решетки a, эффективных размеров областей когерентного рассеяния (в направлении 111) $\mathfrak{D}_{111}$, плотности дислокаций N и частоты появления дефектов упаковки α в осадках платины.

Характеристики структуры		осадки с E_r^{oc} = 0,25 В			
		сразу	после выдержки	после прогрева	
				250 °С	500 °С
a	111	3,907	3,907	3,922	3,923
	200	3,918	3,918	3,922	3,923
	311	3,913	3,913	3,922	3,923
	222	3,910	3,911	3,922	3,922
$\mathfrak{D}_{111}$, Å		200	200	900	10^4
N, см$^{-2}\cdot10^{-12}$		1,4	1,4	0,07	0,001
α		0,010	0,010		0

Характеристики структуры		осадки с E_r^{oc} = −0,05 В			
		сразу	после выдержки	после прогрева	
				250 °С	500 °С
a	111	3,919	3,921	3,921	3,923
	200	3,916	3,920	3,921	3,923
	311	3,919	3,921	3,921	3,923
	222	3,917	3,921	3,921	3,923
$\mathfrak{D}_{111}$, Å		280	390	600	10^4
N, см$^{-2}\cdot10^{-12}$		0,8	0,2	0,1	0,01

На рис. 11 приведены экспериментальные данные для термо-э.д.с. осадков платины. Считая, что вся термо-э.д.с. осадков с с E_r^{oc} = 0,25 В связана с присутствием вакансий, концентрацию последнего можно оценить в 0,12 – 0,15 %. Меньшие начальные значения E для осадков с E_r^{oc} = –0,05 В могут быть связаны как с меньшей концентрацией вакансий в этих осадках, так и с присутствием в них водорода, если полагать, что включение водорода снижает величину E. При сделанных выше предположениях пологий спад кривой 1 на участке до 250 °С можно объяснить выходом вакансий, подъем на кривой 2 в интервале 100 – 160 °С – преобладающим влиянием $H_{сорб}$ над эффектом выхода вакансий.

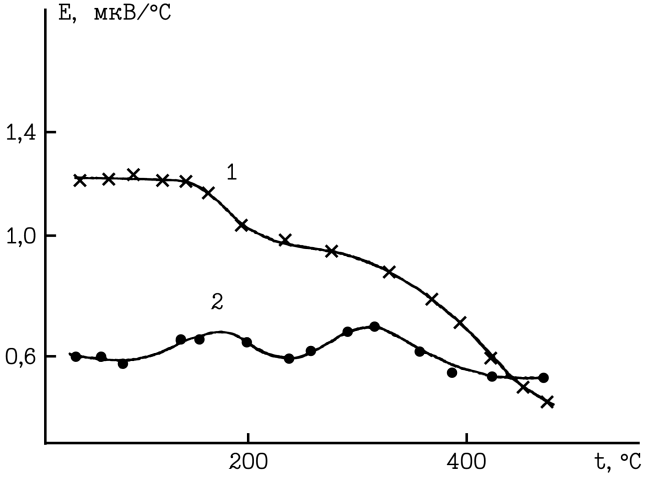

Рис. 11. Изменение термо-э.д.с. E при прогреве образцов Pt/Pt с E_r^{oc} = 0,25 В (кривая 1) и с E_r^{oc} = –0,05 В (кривая 2).

Вычисленная величина концентрации вакансий 0,12 – 0,25 % весьма велика; такой порядок имеет равновесная концентрация вакансий в металлах лишь при температурах, близких к $T_{пл}$. Тем не менее, возвращаясь к данным измерений периода решетки, можно констатировать, что не вакансии являются основной причиной уменьшения a. Известно, что наличие в решетке 0,25 % вакансий приводит к уменьшению a всего на ~0,05 %, т.е. на ~0,002 Å. В действительности период решетки был ниже стандартного значения в осадках с E_r^{oc} = 0,25 В на ~0,010 Å, а в осадках с E_r^{oc} = –0,05 В – на ~0,005 Å. Следовательно, это уменьшение a обусловлено в основном присутствием внутренних макронапряжений, составляющих, как показывает расчет, соответственно около $5 \cdot 10^9$ и $2{,}5 \cdot 10^9$ дин/см^2. Измерение внутренних макронапряжений методом гибкого катода привело к значительно меньшим величинам – $3 \cdot 10^8$ и $0{,}8 \cdot 10^8$ дин/см^2. Такая большая разница вызвана несплошностью осадков; хотя внутренние напряжения в отдельных кристаллах высоки, величина стрелы прогиба не соответствует этим внутренним напряжениям.

Первоначальная величина электросопротивления ρ образцов с E_r^{oc} = 0,25 В составила около 30 мкОм/см, что почти в 3 раза превышает табличное значение для чистой платины (10,4 мкОм·см). Для образцов с E_r^{oc} = –0,05 В первоначальная величина ρ составила 12 – 13 мкОм·см. Поскольку добавочное сопротивление, создаваемое 0,25 % вакансий, не превышает 0,8 мкОм·см, то следует предполагать, что столь избыточное электросопротивление связано в первую очередь с пористой структурой осадков.

Электронномикроскопические снимки, выполненные на сканирующем микроскопе, показали, что осадки двух типов отличаются

друг от друга как размером зерен, так и своим характером. При отрицательных потенциалах преобладает дендритный тип кристаллизации, образуются мелкие “иглы”, которые при срастании дают сравнительно рыхлые “хлопья”. В случае положительных потенциалов осадок состоит из округлых образований, по размерам существенно превышающих ОКР.

Приведенные результаты свидетельствуют о наличии значительного количества дефектов в кристаллической решетке осадков платины. Причем, кристаллическая решетка осадков с E_r^{oc} = −0,05 В, обладающих аномальными свойствами, оказалась в целом менее дефектной по сравнению с решеткой осадков с E_r^{oc} = 0,25 В. Отсюда можно полагать, что основная отличительная особенность осадков с E_r^{oc} = −0,05 В – приближение значительной части сорбированного водорода к растворенному, связана не с дефектами кристаллической решетки, а, по-видимому, с особенностями пористой структуры этих осадков.

и) Исследование пористой структуры дисперсной платины.

Для исследования пористой структуры электролитических осадков платины был использован метод контактной эталонной порометрии, позволяющий измерять радиусы в широком интервале – от ~10 до ~10^7 Å. Из-за малой механической прочности электролитических осадков с E_r^{oc} = −0,05 В удалось исследовать только Pt/Pt электроды с E_r^{oc} = 0,25 В. Полученные для Pt/Pt изотермы десорбции имеют различный вид для бензола и воды (рис. 12). Изотермы десорбции бензола согласно классификации Брунауэра можно отнести к IV типу изотерм.

Из изотерм десорбции такого типа можно рассчитать кривые распределения мезопор по радиусам и определить объем микропор. Изотерма десорбции системы платинированная платина – вода по форме близка к изотермам I типа и поэтому не может быть использована для расчета кривой распределения объема пор по их радиусам.

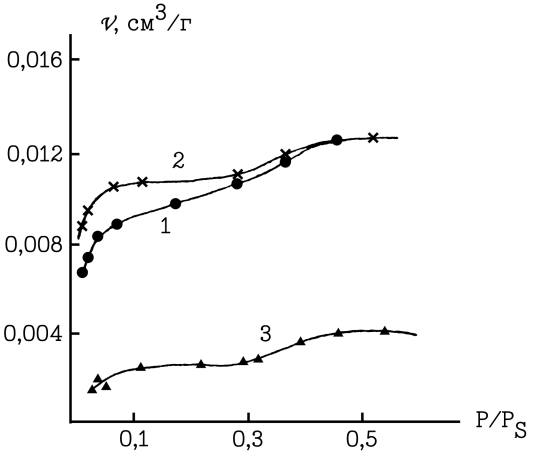

Рис. 12. Изотермы десорбции систем: 1 – бензол – Pt/Pt, 2 – вода – Pt/Pt, 3 – бензол – спеченная Pt/Pt.

Для построения из изотерм десорбции кривых распределения пор по радиусам была учтена толщина адсорбционной пленки бензола на поверхности незаполненных жидкостью пор, измеренная отдельно на образце спеченной платиновой черни. Дифференциальные кривые распределения пор Pt/Pt по радиусам представлены на рис. 13. Распределение объема микропор по радиусам, обозначенное пунктирной линией, было рассчитано формально в предположении выполнимости и для микропор уравнения Кельвина.

Из анализа этого рисунка следует, что Pt/Pt является типичным микропористым адсорбентом, таким, как активированные угли, силикагели и т. п., причем более половины всех пор в ней составляют микропоры ($r \leq 10$ Å), а радиус большинства остальных пор не превышает 30 Å. Учитывая малую пористость

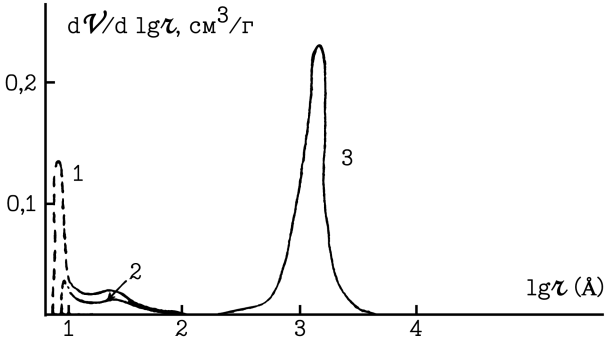

Рис. 13. Дифференциальные кривые распределения объемов пор по их радиусам: 1 – Pt/Pt, 2 – спеченная Pt/Pt, 3 – спеченная таблетка из Pt черни.

осадка (~20 %) можно предположить, что кристаллиты платины имеют размеры, превышающие размер пор. Расчет среднего размера кристаллитов $\bar{d}$ из данных по величинам удельной поверхности S по формуле $d = 6/\rho S$ (где ρ - плотность платины) дает для Pt/Pt $d \approx 200$ Å, что примерно на порядок превышает средний размер пор. Узкий спектр размеров пор, отсутствие вторичной структуры и малая пористость дают основание полагать, что поры образованы гранями кристаллитов и имеют длину, значительно превышающую их поперечный радиус. В результате спекания (1 N H_2SO_4, $E_r^{спек} = 0{,}3$ В, $t^o = 75$ °C, $\tau = 3$ ч) пористость Pt/Pt уменьшилась более, чем вдвое и средний размер кристаллитов увеличился до 400 Å. Исходя из порометрических кривых можно полагать, что для

Pt/Pt происходит запекание всех пор и в первую очередь микропор, что приводит к уменьшению общего объема пор.

Наиболее важным результатом данного исследования является установление наличия в дисперсной платине большой доли микропор с $r \leq 10$ Å. Дело в том, что размер этих пор сравним с толщиной (δ) двойного электрического слоя (исключая лишь весьма концентрированные растворы), а также с размером многих молекул (a), особенно органических. Оба эти фактора не могут не влиять на адсорбционные процессы и кинетику электродных реакций. При $r \leq \delta$, а также, очевидно, при $r \leq a$ удельная каталитическая активность на единицу истинной поверхности должна быть, как правило, при прочих равных условиях меньше удельной каталитической активности соответствующего гладкого электрода. В литературе возможность влияния изменения свойств раствора в мелких порах, в частности, изменение строения двойного электрического слоя, обычно в расчет не принимается.

К настоящему времени в достаточно большом числе работ экспериментально установлено, что скорости различных электрокаталитических процессов в расчете на единицу истинной поверхности падают при переходе от гладкой к платинированной платине. Определенный вклад в это различие может вносить и отмеченный эффект влияния малого размера пор. Можно ожидать, что для процессов, протекающих с участием незаряженных частиц малого размера, эффект будет выражен в меньшей степени, чем для заряженных частиц. Этому, по крайней мере, не противоречит тот факт, что, хотя для органических веществ с небольшими размерами молекул CH_3OH, $HCOOH$, C_2H_5OH

и др. на Pt/Pt установлены меньшие скорости хемосорбции и электроокисления по сравнению с гладкой Pt, однако отношение скоростей, согласно большинству работ, не превышает 10 раз.

Для заряженных частиц эффект значительно больше. Так, для иона Tl^+ согласно литературным данным соотношение скоростей ионного обмена на гладкой и Pt/Pt составляет ~50, а для ионов Br^- – до 10^3. На примере сульфат и хлорид анионов установлено уменьшение величин электростатической адсорбции при переходе от гладкой платины к Pt/Pt.

Таким образом, соизмеримость размеров микропор в отдельных видах дисперсной платины с толщиной двойного электрического слоя и с размерами молекул реагирующих веществ должна приниматься во внимание при анализе причин зависимости удельной каталитической активности от дисперсности для ряда электрокаталитических процессов.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ

Палладий представляет особый интерес, поскольку наряду с общностью многих свойств со свойствами других металлов группы платины он обладает отличительной особенностью – способностью в значительных количествах не только адсорбировать, но и абсорбировать водород. Кроме того палладий дешевле других платиновых металлов, что имеет важное значение для его практического использования. В литературе отмечалось, что свойства Pd осадков могут изменяться в зависимости от условий их получения, однако достаточно систематические исследования в этом направлении не проводились.

Изучено влияние потенциала осаждения на свойства электролитических осадков палладия. Осаждение Pd вели на платиновую основу; достаточная толщина осадка позволяла элиминировать влияние подложки. В качестве электролита служил 1 % раствор $PdCl_2$, подкисленный 1 N HCl. Хлористый палладий был получен из порошка металлического палладия (99,9 %) растворением его в царской водке и последующим многократным выпариванием с HCl. При использовании приготовленного таким образом $PdCl_2$ наблюдалась лучшая воспроизводимость характеристик, чем при работе с продажной солью $PdCl_2$ (марки "ч."). Осадки наносили на Pt фольгу (0,05 мкм) с видимой поверхностью 0,5 – 5 $см^2$. Вес осадков составлял 5 – 15 $мг/см^2$. Каталитическая активность осадков Pd исследовалась в модельной реакции электроокисления муравьиной кислоты. Расчет истинной поверхности осадков был проведен по адсорбции водорода в предположении, что монослой $H_{адс}$ образуется при 90 мВ и что ему отвечает $Q_H^{0,09}$ = 210 $мкКл/см^2$. В настоящее время благодаря использованию адатомов металлов показано, что вышеуказанный метод определения величин поверхности Pd дает сильно завышенные значения (в несколько раз) из-за присутствия водорода в значительных количествах в α-фазе Pd(H). Поэтому полученная зависимость удельной поверхности от E_r^{oc} может рассматриваться лишь как грубо ориентироврочная, отвечающая предположению, что содержание водорода в α-фазе Pd(H) от E_r^{oc} зависит, по крайней мере, в значительно меньшей степени, чем истинная поверхность.

а) Отношение H/Pd и удельная поверхность

При изменении потенциала осаждения от 0,25 до −0,05 В происходит значительное изменение способности электролитических осадков растворять водород (рис. 14). Для электродов с E_r^{oc} > 0,05 В атомное отношение H/Pd при E_r = 0 составляет 0,62 – 0,65, что хорошо совпадает с литературными данными, приводимыми для компактного палладия. При E_r^{oc} < 0,05 В отношение H/Pd сильно уменьшается и достигает аномально низкого значения 0,15 – 0,25 для электродов с E_r^{oc} = −0,05 В. Потенциал задержки на кривой заряжения, соответствующий $\beta - \alpha$ переходу, не изменялся с изменением E_r^{oc} и равнялся 64 мВ, что согласуется с данными, приводимыми в литературе.

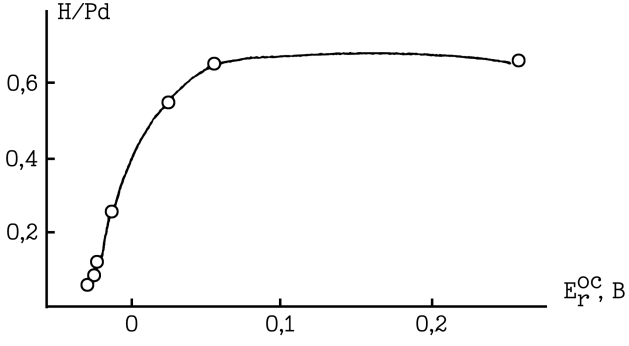

Рис. 14. Зависимость атомного соотношения H/Pd Pd осадков от E_r^{oc}.

При E_r^{oc} < 0 одновременно с осаждением Pd происходит выделение газообразного водорода, которое наблюдается визуально и подтверждается сравнительно низкими значениями выхода Pd по току (~50 %). Можно было предположить, что при E_r^{oc}, близких к нулю, происходит сразу выделение β-фазы состава PdH_x. С целью проверки данного предположения провели следующие опыты:

после осаждения электроды, не вынимая из ячейки, многократно промывали деаэрированным раствором фона (1 N H_2SO_4) и затем снимали кривые заряжения. Значения H/Pd, рассчитанные из этих кривых, составили 1,1 для E_r^{oc} = −0,05 В и 0,62 для E_r^{oc} = 0,02 В. Видно, что при −0,05 В получаются электроды, для которых значение отношения H/Pd значительно выше величин, приводимых в литературе. После анодной поляризации таких электродов на них получаются, наоборот, аномально низкие величины H/Pd (0,15 – 0,25). Для выяснения причин такого аномального поведения осадков палладия с $E_r^{oc} < 0$ необходимо проведение дополнительных исследований.

Наряду с изменением отношения H/Pd в зависимости от E_r^{oc} изменяются величины удельной поверхности Pd электродов. Кривая S – E_r^{oc} проходит через четко выраженный максимум при $E_r^{oc} \approx 0{,}02$ В. Как показано выше, содержание водорода в Pd осадках с E_r^{oc} = 0,02 В, измеренное сразу после осаждения, отвечает β – фазе. Можно предположить, что выделение при этом потенциале непосредственно β – фазы обусловливает столь резкое увеличение удельной поверхности Pd осадков.

б) Адсорбция водорода

Способность Pd растворять значительное количество водорода в объеме металла существенно затрудняет исследование адсорбции водорода. Вероятно поэтому в литературе вопросу изучения адсорбции водорода на Pd посвящено значительно меньшее число работ, чем на Pt. На рис. 15 приведены потенциодинамические кривые Pd электродов, осажденных при потенциалах −0,05 и 0,25 В. Анодные кривые снимали с 0,09 В, чтобы исключить

влияние растворенного водорода β – фазы. На рис. 15 приведена схема предварительной обработки электродов, которую проводили для возможно более полного удаления растворенного водорода. Как видно из рис. 15, при изменении потенциала осаждения наблюдается существенное изменение энергетического спектра водорода. На электродах с E_r^{oc} = –0,05 В велика доля водорода, прочно связанного с поверхностью Pd, в то время как на электродах с E_r^{oc} = 0,25 В водород в основном присутствует в слабосвязанной форме.

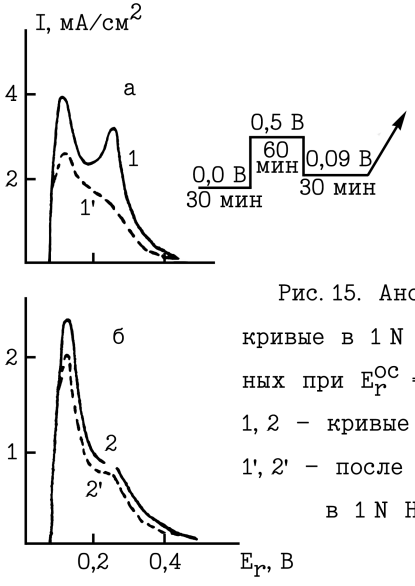

Рис. 15. Анодные потенциодинамические кривые в 1 N H_2SO_4 Pd электродов, полученных при E_r^{oc} = –0,05 В (а) и 0,25 В (б). 1, 2 – кривые для свежеосажденных электродов, 1', 2' – после нагревания электродов при 80 °С в 1 N H_2SO_4 при E_r = 0,4 В в течение 4 ч.

Конечно, эти выводы об изменении энергетического спектра $H_{адс}$ справедливы лишь при выполнении предположения, что зависимость концентрации водорода в α – фазе Pd(H) от потенциала

для различных осадков примерно одинакова (для гладкого Pd наблюдается линейная зависимость $\lg C_H - E_r$).

в) Каталитическая активность и стабильность осадков палладия.

Стационарные поляризационные кривые электроокисления муравьиной кислоты в 1 N H_2SO_4 на электродах с различными потенциалами осаждения существенно различаются. Электроды с E_r^{oc} = −0,05 В примерно на порядок более активны, чем электроды, осажденные при 0,25 В. Можно предположить, что ускорение реакции связано со значительным увеличением доли адсорбционных центров с высокой энергией связи $H_{адс}$ на Pd осадках с $E_r^{oc} < 0$.

С целью установления стабильности структур было проведено нагревание свежеосажденных при −0,05 и 0,25 В электродов в 1 N H_2SO_4 (80 °C, E_r = 0,4 В, τ = 4 ч). Форма потенциодинамической кривой электрода с E_r^{oc} = 0,25 В после нагревания изменилась мало (рис. 15, б). На электроде же с E_r^{oc} = −0,05 В наблюдалось сильное сокращение доли прочносвязанного $H_{адс}$ (рис. 15, а). Эти данные свидетельствуют о том, что структура осадков Pd с E_r^{oc} = −0,05 В относительно нестабильна. Значение H/Pd электродов с E_r^{oc} = −0,05 В после нагревания возрастает и становится равным 0,62.

Рентгенографические исследования дали следующие параметры структуры осадков Pd:

E_r^{oc}, В	a, Å	$\mathfrak{D}_{111}$, Å	α
0,25	3,885	700	0,015
−0,25	3,884	300	–

Для электролитических осадков обоих типов наблюдается значительное уменьшение периода решетки a по сравнению с эталонным значением, которое для Pd равно 3,891 Å. Более глубокий анализ этих данных показал, что уменьшение a в основном связано с наличием внутренних макронапряжений. Размеры блоков когерентного рассеяния $\mathfrak{D}$ в направлении ‹111›, найденные Фурье-методом, существенно различаются для этих типов осадков. Кроме того, для осадков с E_r^{oc} = 0,25 В найдена довольно большая вероятность появления дефектов упаковки деформационного типа α.

Дополнительные сведения о дефектности структур были получены из результатов измерений зависимости термо-э.д.с. и удельного сопротивления от температуры отжига. Из этих результатов для электрода с E_r^{oc} = 0,25 В были определены количество вакансий (0,06 – 0,12 ат. %) и энергия активации отжига (0,3 – 0,4 эВ). Из сравнительно низких значений энергии активации и величины температурного интервала отжига можно сделать вывод, что дефекты, вероятно, представляют собой бивакансии.

Сделать количественные расчеты дефектности структуры осадков с E_r^{oc} = –0,05 В не представляется возможным из-за методических трудностей, обусловленных их высокой дисперсностью и малой механической прочностью. Это затруднило проведение корреляций между структурой и электрокаталитическими свойствами Pd электродов, осажденных при разных потенциалах.

Электронномикроскопические снимки, полученные на растровом микроскопе, показывают, что осадки, полученные при потенциалах –0,05, 0,02 и 0,25 В, существенно различаются по характеру поверхности и размеру зерен. Для осадков с E_r^{oc} = 0,25 В наблюдается дендритная структура, в которой присутствуют кристаллиты, напоминающие по виду снежинки. Для E_r^{oc} = 0,02 В наблюда-

ются шарообразные конкреции, а для E_r^{oc} = −0,05 В – просто округлые образования.

Таким образом, структурные исследования показали существенную зависимость характера поверхности и размера блоков когерентного рассеяния осадков Pd от потенциала осаждения. На примере осадков с E_r^{oc} = 0,25 В установлено, что решетка электролитически осажденного Pd содержит значительное количество дефектов различного типа.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ РОДИЯ

При исследовании электроосаждения родия основное внимание было уделено влиянию на свойства родиевых осадков двух факторов: потенциала осаждения и состава раствора. Полученные данные приведены в табл. 3.

Табл. 3. Зависимость свойств родиевых электродов от потенциала осаждения и состава раствора.

раствор	E_r^{oc}, В	$I_{ср}^{oc}$, мА/см^2	вес осадка, мг	S, м^2/г	выход по току, %
2 % $RhCl_3$ + 3 N HCl	−0,05	20,6	9,6	55,0	41
1,5 % $RhCl_3$ + 3 N HCl	0	4,8	22,7	37,8	~100
4 % $RhCl_3$ + 0,1 N HCl	+0,1	8,7	17,8	34,6	83
2 % $RhCl_3$ + 0,1 N HCl	+0,25	0,6	13,5	22,9	~100
2 % $RhCl_3$ + 3 N H_2SO_4	−0,05	20,7	9,2	37,9	45
2 % $RhCl_3$ + 3 N H_2SO_4	0	4	17,3	38,5	82
2 % $RhCl_3$ + 3 N H_2SO_4	+0,1	3,7	21,3	20,1	~100
2 % $RhCl_3$ + 1 N HBr	0	3,5	24,6	17,9	~100
1 % $RhCl_3$ + 3 N H_2SO_4 + 0,01 N HBr	+0,1	0,9	13	13,5	~100

Из растворов $RhCl_3$, подкисленных HCl, H_2SO_4 или HBr (концентрация $RhCl_3$ составляла 1 – 4 мас. %), были получены осадки при E_r^{oc} = –0,05; 0; 0,1 и 0,25 В. Средние значения плотности тока осаждения падают при переходе от $E_r^{oc} < 0$ к $E_r^{oc} > 0$. В этом же направлении увеличивается выход по току. В случае $E_r^{oc} < 0$ значительная часть тока идет на выделение водорода. То, что и при достаточно положительных E_r^{oc} (~0,1 В) в отдельных опытах величины выхода по току заметно ниже 100 %, можно объяснить частичным образованием Rh^{2+}. Осадки, полученные при разных E_r^{oc}, различаются по внешнему виду: темно-серые, рыхлые осадки получаются при $E_r^{oc} \leq 0$, а более светлые и плотные – при $E_r^{oc} > 0$. Более развитые поверхности наблюдаются для электродов с $E_r^{oc} \leq 0$.

Из растворов $Rh_2(SO_4)_3$ + H_2SO_4 во всем изученном интервале потенциалов осаждения получались родиевые осадки с малоразвитыми поверхностями (< 10 $м^2$/г).

Как видно из рис. 16, характер адсорбции водорода и кислорода на осадках Rh существенным образом зависит от E_r^{oc}. На Rh осадке с $E_r^{oc} \leq 0$ кривые согласуются с приводившимися ранее в литературе как для компактных, так и для дисперсных Rh электродов. На этих кривых водородная и кислородная области разделены. С ростом E_r^{oc} переход от водородной к кислородной области все менее выражен, причем адсорбция кислорода при высоких E_r существенно сокращается. На электроде с E_r^{oc} = 0,25 В наименьшая поляризационная емкость наблюдается не при E_r "двойнослойной" области, а в области E_r, при которой обычно имеет место адсорбция кислорода (≥ 0,8 В). На катодной кривой заряжения для электрода с E_r^{oc} = 0,25 В в отличие от

электрода с E_r^{oc} = −0,05 В площадка, отвечающая восстановлению окислов, практически не наблюдается. С ростом E_r^{oc} существенно ухудшается обратимость кривых уже в интервале E_r до ~0,5 В.

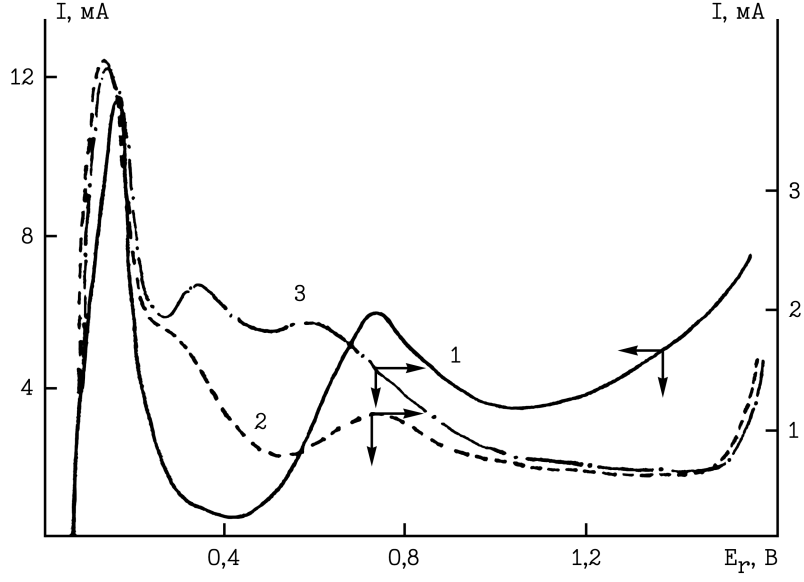

Рис. 16. Потенциодинамические кривые в 1 N H_2SO_4 родированных электродов, осажденных из растворов: $RhCl_3$ + 3 N HCl (1), $RhCl_3$ + 0,1 N HCl (2,3). E_r^{oc}, В: 1 – −0,05, 2 – 0,1, 3 – 0,25.

Приведенные результаты позволяют полагать, что чем положительнее потенциал осаждения Rh, тем при более низких значениях E_r на электроде начинается адсорбция кислорода. Не исключено, что на электродах с высокими E_r^{oc} и при E_r = 0 поверхность в значительной степени является окисленной. Установить, связаны ли малые величины адсорбции кислорода при $E_r \geq 0,8$ В с этим явлением или же с недоступностью части

водородных адсорбционных мест для адсорбции кислорода, в настоящее время не представляется возможным.

В выполненных ранее работах на родированных электродах использовались плотности тока осаждения 5 – 6 мА/см^2, обеспечивающие, как правило, E_r^{oc}, близкие к нулю. Этим, очевидно, объясняется тот факт, что кривые, типа полученных в настоящей работе для электродов с $E_r^{oc} > 0{,}1$ В, в работах других авторов не наблюдались.

С предположением о более ранней адсорбции кислорода на электродах с высокими E_r^{oc} согласуются данные по активности родированных электродов в процессе электроокисления CH_3OH.

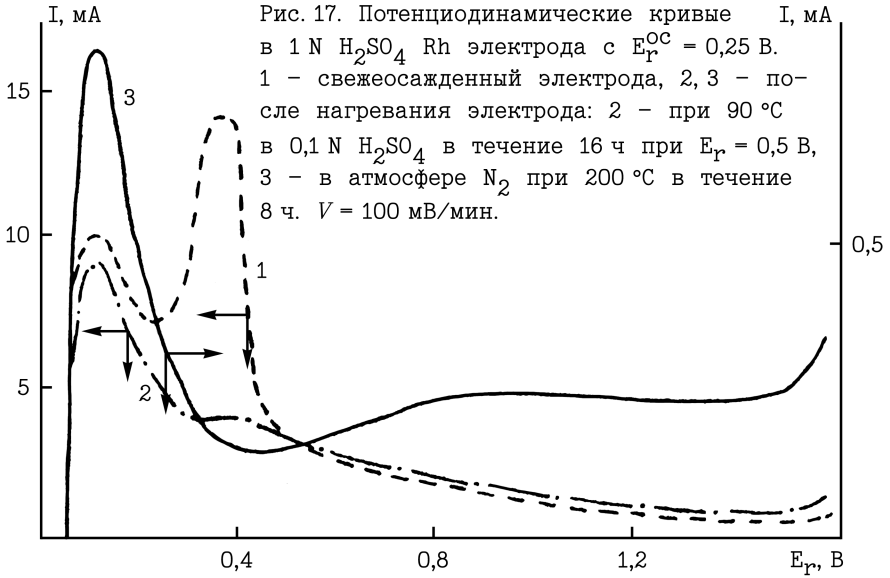

Рис. 17. Потенциодинамические кривые в 1 N H_2SO_4 Rh электрода с E_r^{oc} = 0,25 В. 1 – свежеосажденный электрода, 2, 3 – после нагревания электрода: 2 – при 90 °С в 0,1 N H_2SO_4 в течение 16 ч при E_r = 0,5 В, 3 – в атмосфере N_2 при 200 °С в течение 8 ч. V = 100 мВ/мин.

Сопоставление стационарных поляризационных кривых для Rh осадков, полученных из растворов $RhCl_3$ + HCl (рис. 18), показывает, что с ростом E_r^{oc} существенно возрастает перенапряжение окис-

ления CH_3OH и увеличивается коэффициент наклона кривых $\partial E_r/\partial \lg I$ (от ~30 мВ в случае $E_r^{oc} < 0$ до 100 – 150 мВ в случае электрода с $E_r^{oc} = 0{,}25$ В). Следует полагать, что на электродах с достаточно высокими E_r^{oc} процесс электроокисления и в стационарных условиях в определенной мере лимитируется стадией дегидрирования.

По мере старения электродов с $E_r^{oc} = 0{,}25$ В (~2 месяца работы) аномалии в их характеристиках хотя и сохраняются, но в заметной степени уменьшаются. В том же направлении, но более сильное изменение характеристик электрода происходит при его отжиге (200 °С) в атмосфере азота в течение 3 ч. Возрастают величины адсорбции кислорода при $E_r > 0{,}8$ В и удельная активность в процессе электроокисления CH_3OH (рис. 17, 18).

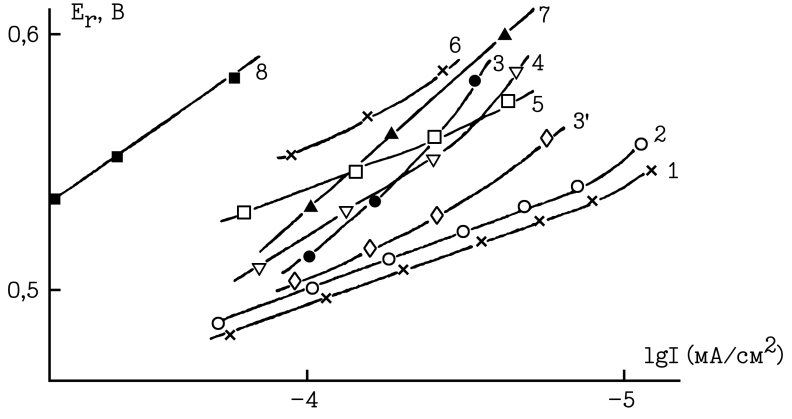

Рис. 18. Стационарные поляризационные кривые электроокисления 0,5 М CH_3OH в 1 N H_2SO_4. Состав раствора для осаждения Rh и E_r^{oc}, В: 1 – $RhCl_3$ + 3 N HCl, –0,05; 2 – $RhCl_3$ + 0,1 N HCl, 0,1; 3, 3' – $RhCl_3$ + 0,1 N HCl, 0,25; 4 – $RhCl_3$ + 3 N H_2SO_4, 0,1; 5 – $RhCl_3$ + 1 N HBr, 0,0; 6 – $RhCl_3$ + 3 N H_2SO_4 + 0,01 N HBr, 0,1; 7 – $Rh_2(SO_4)_3$ + 3 N H_2SO_4, –0,05; 8 – $Rh_2(SO_4)_3$ + 3 N H_2SO_4, 0.25.
3' – состаренный электрод (2 месяца работы).

Уменьшение аномалий в характеристиках электродов с E_r^{oc} = 0,25 В при старении и отжиге, по-видимому, указывает на переход менее стабильной структуры электродов с E_r^{oc} = 0,25 В к более стабильной структуре электродов с $E_r^{oc} \leq 0$. В пользу достаточной стабильности структуры электродов с $E_r^{oc} < 0$ говорит тот факт, что в отношении адсорбции водорода и кислорода такие электроды ведут себя подобно электродам из гладкого родия и родиевой черни, полученной химическим осаждением.

Как одну из наиболее вероятных причин изменения свойств Rh осадков с изменением E_r^{oc} можно предположить влияние адсорбции кислорода на характеристики получаемых осадков. То есть, следует полагать, что относительно малоактивные осадки, аномально адсорбирующие кислород, получаются при E_r^{oc}, когда на поверхности в заметных количествах присутствуют окислы. С этим предположением согласуется ряд результатов по зависимости свойств осадков от состава раствора, используемого для электроосаждения. Так, при осаждении из растворов $RhCl_3$ + H_2SO_4 аномальные осадки начинают получаться при более низких E_r^{oc}, чем в случае растворов $RhCl_3$ + HCl. Анионы Cl^-, как известно, сдвигают потенциал посадки кислорода в положительную сторону. Из растворов $Rh_2(SO_4)_3$ + H_2SO_4 во всем изученном интервале потенциалов осаждения получаются сравнительно малоактивные электроды. Для этих электродов характерны и малые значения удельных поверхностей. Можно было ожидать, что в присутствии анионов Br^- и при высоких E_r^{oc} будут получаться достаточно активные осадки. Однако на опыте это не подтвердилось, что, вероятно, можно объяснить влиянием сильной специфической адсорбции самих анионов Br^-.

Таким образом, в случае осаждений Rh, в отличие от Pt, наиболее активные осадки в реакции электроокисления CH_3OH получаются при $E_r^{oc} \leq 0$. Основным фактором, определяющим зависимость свойств Rh осадков от E_r^{oc}, следует полагать характер адсорбции кислорода.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ИРИДИЯ

При попытке провести исследование зависимости свойств иридиевых электролитических осадков от условий осаждения, как это было выполнено для Pt, Pd и Rh, встретились значительные трудности в получении достаточно больших осадков Ir с хорошо воспроизводимыми характеристиками. Трудности электроосаждения иридия отмечались в литературе и ранее. В связи с этим встала задача нахождения условий получения осадков Ir с высокоразвитой поверхностью, с воспроизводимыми и достаточно стабильными свойствами.

Иридиевые осадки, полученные из H_2IrCl_6, имели либо малый вес и истинную поверхность, либо плохую воспроизводимость, вследствие чего от электроосаждения Ir из растворов H_2IrCl_6 пришлось отказаться. При осаждении из растворов Na_2IrCl_6 при 20 °C за интервалы времени ~10 ч получались очень малые осадки (истинные поверхности составляли ~50 $см^2/см^2$ вид.пов.), поэтому осаждение стали проводить при повышенных температурах (обычно при 60 °C). Не было замечено существенного влияния подложки (Pt или Ir пластинки) и кислоты фона (HCl, HBr и H_2SO_4) на удельные характеристики иридиевых осадков. Ниже приводятся результаты для осадков Ir на Pt, полученных из растворов 2 % Na_2IrCl_6 + 0,1 N HCl при 60 °C. При $E_r^{oc} < 0$ вес осадков, образование которых можно было констатировать по легкому почернению

платиновой пластинки, не превышал 0,2 – 0,3 мг/см^2, а величины их истинных поверхностей – 150 см^2/см^2 вид. поверхности (t_{oc} = 10 – 20 ч). Ток почти полностью идет на выделение водорода и восстановление Ir^{4+} в Ir^{3+}, что согласуется с очень маленькими выходами Ir по току (< 1 %), полученными в работах других авторов в аналогичных условиях. Большие заполнения поверхности $H_{адс}$, по-видимому, особенно сильно ингибируют процесс образования зародышей кристаллизации Ir. При $E_r^{oc} > 0$ удалось получить осадки, достаточно большие по весу – 3 – 5 мг/см^2 и с развитой поверхностью – 1000 – 1600 см^2/см^2 вид. поверхности (t_{oc} = 10 – 20 ч). Эти осадки показали хорошую воспроизводимость по адсорбционным и поляризационным характеристикам.

Изучено влияние нагревания на осадки Ir, полученные в вышеуказанных условиях. Электроды сначала выдерживали при 90 °С в растворе 1 N H_2SO_4 (при 0,01 В – 4 ч, при 0,5 В – 4 ч), а затем нагревали при 200 °С в токе азота в течение 8 ч. Как видно из рис. 19, после указанных операций поверхность электродов сократились менее, чем на 50 %. Удельные адсорбционные и кинетические характеристики при этом практически не изменились, что, очевидно, свидетельствует о достаточной стабильности полученных осадков Ir. Стационарные токи электроокисления метанола на таких электродах при низких E_r близки к токам на Pt/Pt.

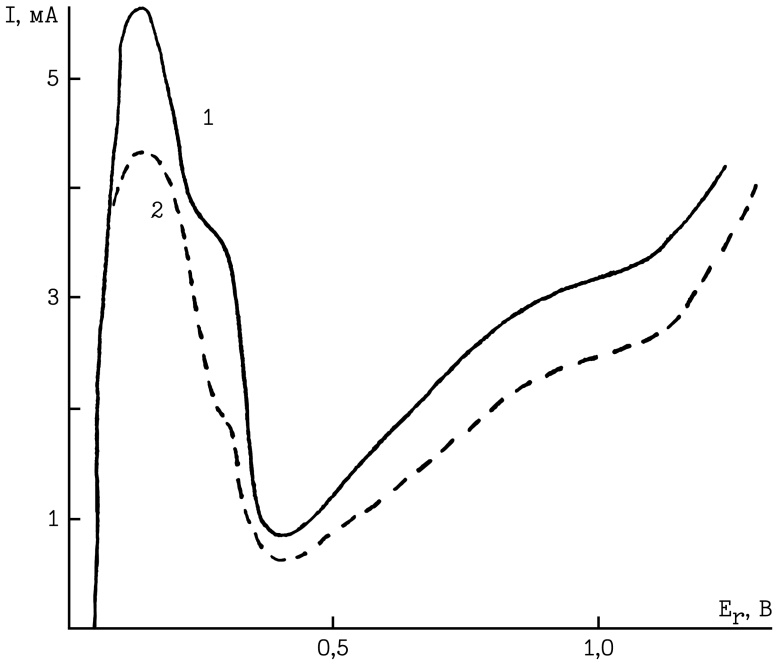

Рис. 19. Потенциодинамические кривые в 1 N H_2SO_4 иридиевых электродов, осажденных при E_r^{oc} = 0,1 В и 60 °С.
1 – свежеосажденный электрод
2 – после нагревания (см. текст)
V – 0,1 В/мин

Литература

1. А. Н. Фрумкин, Потенциалы нулевого заряда, М., Наука, 1979.
2. A. M. Feltham and M. Spiro, Chem. Rev., 1971, V. 71, p. 177
3. Электродные процессы в растворах органических соединений, ред. Б. Б. Дамаскин, М., изд. МГУ, 1985.

ОГЛАВЛЕНИЕ Стр

ВВЕДЕНИЕ 1

МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ПЛАТИНЫ В ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ И ИЗУЧЕНИЯ ИХ СВОЙСТВ 3

ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПОЛУЧЕНИЮ ДИСПЕРСНЫХ ОСАДКОВ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ПЛАТИНЫ 6

Электроосаждение платины 6

Осаждение палладия 8

Осаждение родия 8

Осаждение иридия 9

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ НА СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ПЛАТИНЫ 10

Платинированная платина 10

а/. Выход по току 12

б/. Адсорбция водорода и кислорода 13

в/. Величина удельной поверхности 17

г/. Каталитическая активность и стабильность осадков платины 18

д/. Влияние толщины осадка 20

е/. Влияние температуры осаждения, концентрации и степени чистоты электролита на свойства Pt осадков 23

ж/. Влияние добавок свинца на свойства электролитических осадков платины 24

з/. Структура платинированной платины 27

и/. Исследование пористой структуры дисперсной платины 31

Электроосаждение палладия 35

а/. Отношение H/Pd и удельная поверхность 37

б/. Адсорбция водорода 38
в/. Каталитическая активность и стабильность осадков палладия 40
Электроосаждение родия 42
Электроосаждение иридия 48
Литература 50

Зак. № 248 от 19.09.88, тир. 200 экз.
Множительная лаб-рия хим. ф-та МГУ