

УДК 542.182.024:546.98

Оценка удельной поверхности порошков палладия методом циклической вольтамперометрии

Олег В. Белоусов^{а,б}, Роман В. Борисов^б,
Владимир А. Парфёнов^а, Юрий В. Салтыков^а

^а Институт химии и химической технологии СО РАН,
ул. К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 Россия

^б Сибирский федеральный университет,
пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия¹

Received 2.06.2008, received in revised form 25.08.2008, accepted 27.08.2008

Методом циклической вольтамперометрии исследованы порошки палладия в соляно-кислых растворах. Подобран режим, позволяющий получать катодные пики на ЦВА-кривых с использованием в качестве рабочего электрода порошков палладия с различной степенью дисперсности. По площади катодных пиков были определены удельные площади поверхности исследуемых порошков, значения которых хорошо согласуются с результатами по газовой адсорбции.

Ключевые слова: порошки палладия, циклическая вольтамперометрия.

Введение

Один из достаточно сложных электрохимических методов – циклическая вольтамперометрия (ЦВА) – сегодня используется довольно часто, поскольку позволяет получить детальную экспериментальную информацию о кинетике и термодинамике многих химических систем. Теоретические основы ЦВА подробно и на современном уровне изложены в работе [1].

Как правило, в методе ЦВА применяют инертный электрод, на котором исследуется та или иная окислительно-восстановительная реакция. При исследовании ЦВА важно, чтобы не происходило побочных химических процессов. По этой причине наиболее подхо-

дящими являются платиновые металлы, потенциалы осаждения хлоридных комплексов которых лежат, как правило, в области, где не происходит побочных реакций.

Высокодисперсные металлы платиновой группы, в частности палладий, находят широкое применение во многих областях благодаря уникальным свойствам, зависящим от структурных характеристик полученных материалов, для определения которых используются рентгенографические, электронно-микроскопические, адсорбционные и другие методы. Данные методы часто требуют применения дорогостоящего, не всегда доступного оборудования и в ряде случаев сложных методов обработки экспериментальных данных.

* Corresponding author E-mail address: ov_bel@icct.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

Поэтому разработка альтернативных методов, в частности электрохимических, представляется достаточно перспективной.

Ранее нами показано [2], что квазиравновесный потенциал $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$ зависит от дисперсности металлического палладия. Зависимость потенциала от размера частиц хорошо описывается уравнением Томсона.

О наличии зависимости формы пика на ЦВА-кривых от дисперсности косвенно говорят и данные некоторых ученых. Авторы [3], исследуя электрохимические процессы на поверхностях палладиевой пластинки и электроосажденного палладиевого покрытия методом ЦВА, установили, что скорости процессов на палладиевом покрытии на порядок выше. Высокую электрохимическую активность покрытия авторы связали с его более высокой шероховатостью и дефектностью его поверхности. В работе [4] показано, что электроосажденный палладий имеет удельную поверхность от 0,3 до 5 м²/г в зависимости от использованных электролитов и потенциалов осаждения. Установлено, что наибольшее растворение палладия в ходе анодной развертки потенциала реализуется у осадков с большей удельной поверхностью.

По нашему мнению, следует ожидать влияния структурных характеристик рабочего электрода на форму ЦВА-кривых, в частности на положение максимума и площадь катодного пика.

Таким образом, целью настоящей работы являлось исследование возможности применения характеристик циклических вольтамперометрических кривых для оценки удельной поверхности порошков палладия (0).

Экспериментальная часть

Вещества, использованные в работе, имели квалификацию не ниже х.ч. Растворы H_2PdCl_4 готовили растворением соответствующего ко-

личества PdCl_2 в растворе соляной кислоты. Рабочие растворы готовили путём разбавления расчётного объёма исходного раствора H_2PdCl_4 в 1 М НСl. Концентрацию палладия (II) в растворе определяли атомно-адсорбционным и спектрофотометрическими методами. Порошок палладия с минимальной удельной поверхностью (уширение пиков на рентгенограмме обусловлено только инструментальной составляющей [2]) получен отжигом мелкодисперсного палладия в атмосфере аргона при 1000К. Палладиевую чернь синтезировали по методикам, описанным в работе [5].

Регистрация изотерм адсорбции азота для исследуемых порошков палладия была выполнена с помощью анализатора ASAP-2420 (Micromeritics, USA) при 77К. Расчет удельной поверхности образцов проводился с использованием модели BET [6]. Во избежание появления изменений в структуре порошков температурный режим стадии дегазации был ограничен 353 К, продолжительность стадии – 10-12 ч. Относительные давления при регистрации изотерм менялись в диапазоне от 0,01 до 0,99 P/P₀.

Электрохимические исследования проводили в разработанной нами герметичной, термостатируемой трехэлектродной ячейке объемом 35 см³ при температуре 333 К. Для вольтамперометрических измерений использовался потенциостат ПИ-50-1-1 с программатором ПР-8 и двухкоординатным регистрирующим прибором ПДА1. Выбор температуры, как было показано ранее [2], снизу ограничивался замедленностью установления равновесия, а сверху – возможностью изменения структурных характеристик нанопорошков палладия. В качестве рабочего и противоэлектродов применяли металлический палладий, помещенный в платиновые токосъемные элементы. Материал токосъемного элемента (платина) в ходе экспериментов, по данным

ИСП масс-спектрометрии, не растворялся. В качестве противоиэлектрода во всех измерениях использовали компактный отожженный палладий, рабочими электродами были исследуемые образцы. Электродом сравнения во всех случаях служил выносной хлорсеребряный электрод. В ходе всех экспериментов через раствор пропускали аргон.

Результаты и обсуждение

Интерпретация полученных экспериментальных данных опирается на результаты прямых адсорбционных измерений текстурных свойств исследуемых материалов. Необходимым условием при регистрации ЦВА-кривых было получение выраженного катодного пика для изучаемых порошков палладия, различающихся не только по массе, но и по степени дисперсности.

Первоначально для выбора оптимальных условий регистрации ЦВА-кривых необходимо было установить верхний и нижний пределы развертки потенциала, а также определиться с выбором начального раствора. В качестве начального раствора была выбрана чистая 1М HCl. Было показано, что при использовании растворов H_2PdCl_4 в интервале концентраций $10^{-4} - 10^{-2}$ моль/л катодных пиков не наблюдается. Предварительными экспериментами установлено, что палладий в ходе циклирования потенциала растворялся в 1М соляной кислоте, приводя к содержанию Pd(II) в растворе в диапазоне $10^{-6} - 10^{-5}$ моль/л, в зависимости от типа материала и его массы. При выборе пределов развертки потенциала необходимо, чтобы количества растворенного и осажденного в ходе цикла палладия были одинаковы, катодный пик был максимально выражен, а также не происходило растворение платиновых токосъемных элементов. Особое значение в предварительных экспериментах уделялось установлению пределов развертки: нижний

предел составил 200 мВ, верхний – 400 мВ, относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Экспериментально показано, что при использовании данного режима в 1М HCl катодные пики можно зафиксировать для палладия в широком интервале дисперсности.

В настоящей работе сделаны два допущения: 1 – вся поверхность исследуемых материалов является равнодоступной; 2 – удельная поверхность палладиевой пластинки равна ее геометрической поверхности.

При подборе скорости развертки был исследован диапазон от 5 мВ/с до 200 мВ/с. ЦВА-кривые снятые со скоростями развертки 10, 20 и 50 мВ/с для 20,2 мг высокодисперсного палладия в 1М HCl приведены на рис. 1. Установлено, что скорость развертки существенно влияет на положение максимума катодного пика, а именно по мере ее увеличения максимум сдвигается в сторону меньшего значения потенциала. Наиболее четко выраженные

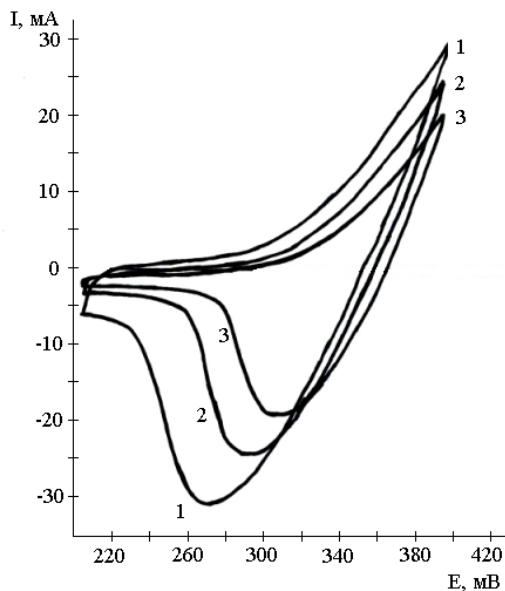


Рис. 1. ЦВА-кривые для высокодисперсного палладия при различных скоростях развертки (20,2 мг): 1 – 50 мВ/с; 2 – 20 мВ/с; 3 – 10 мВ/с

пики на ЦВА-кривых наблюдаются при скорости 20 мВ/с с наименьшими искажениями для всей совокупности исследуемых материалов. По этой причине все последующие измерения проводились с данной скоростью развертки.

На рис. 2 показана ЦВА-кривая для 100 мг отожженного палладия. Выход на стационарный режим в данном случае происходил в течение 20-25 циклов, что объясняется малой площадью поверхности компактного материала. Установлено, что минимальное количество компактного палладия, необходимое для регистрации пика на ЦВА-кривой, составляет 20 мг.

В отличие от предыдущего случая выход на стационарный режим при использовании высокодисперсного палладия осуществляется за 1-2 цикла. Минимальное количество высокодисперсного палладия, для которого был зафиксирован отчетливый пик на ЦВА-кривой, составило 4 мг. На рис. 3 приведены ЦВА-кривые нескольких навесок высокодисперсного палладия. Как видно из рисунка, максимум пика с увеличением навески сдвигается в область более низких потенциалов, при этом площадь катодного пика увеличивается.

Изучение электрохимических процессов с участием палладиевой пластинки с площадью 8 см² показало, что скорости катодных и анодных реакций значительно замедляются по сравнению с порошкообразными материалами.

Исследованию подвергся набор порошков палладия и палладиевая пластинка (таблица). Образцы 1 и 2 получены восстановлением хлорокомплексов Pd(II) гидразином солянокислым и формиатом натрия соответственно. Укрупнением материала 1 в автоклаве по ранее разработанной методике [5] в растворах 1М HCl при 453 К в течение 2 и 8 часов получены порошки 3 и 4. Материал 5 получен отжигом палладиевой черни.

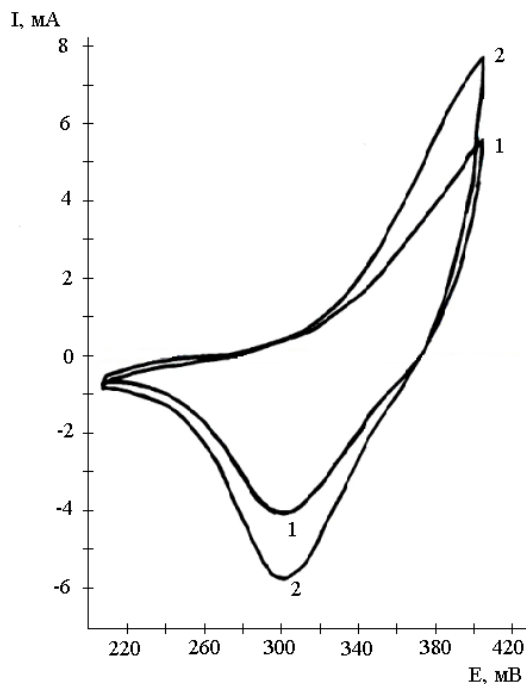


Рис. 2. ЦВА-кривые отожженного палладия (100 мг): 1 – цикл №1; 2 – цикл №20

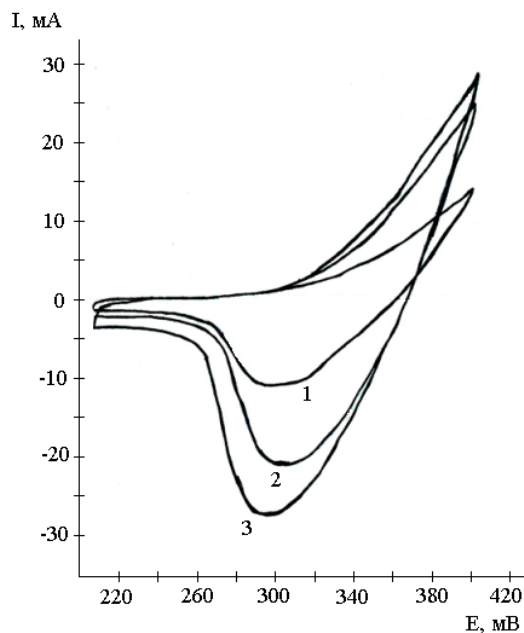


Рис. 3. Зависимость формы ЦВА-кривых от массы навески высокодисперсного палладия: 1 – 8,3 мг; 2 – 15,6 мг; 3 – 21,9 мг

Оценка площади катодного пика (в условных единицах) осуществлялась по его правой компоненте. Установлена зависимость площади катодного пика от количества исследуемого палладия и его дисперсности (удельной площади поверхности), которая представлена на рис. 4.

Сопоставляя геометрическую площадь палладиевой пластинки с площадью ее пика (в условных единицах) были рассчитаны удель-

ные поверхности исследуемых порошков палладия. Сопоставление этих результатов с данными прямых измерений поверхности приведено в таблице. Полагая, что все частицы одинакового размера и имеют сферическую форму, рассчитали диаметр частиц, который составил для отожженного палладия 2,2 мкм, а для высокодисперсного – 40 нм.

Сравнительная оценка удельной поверхности порошков палладия различной степени

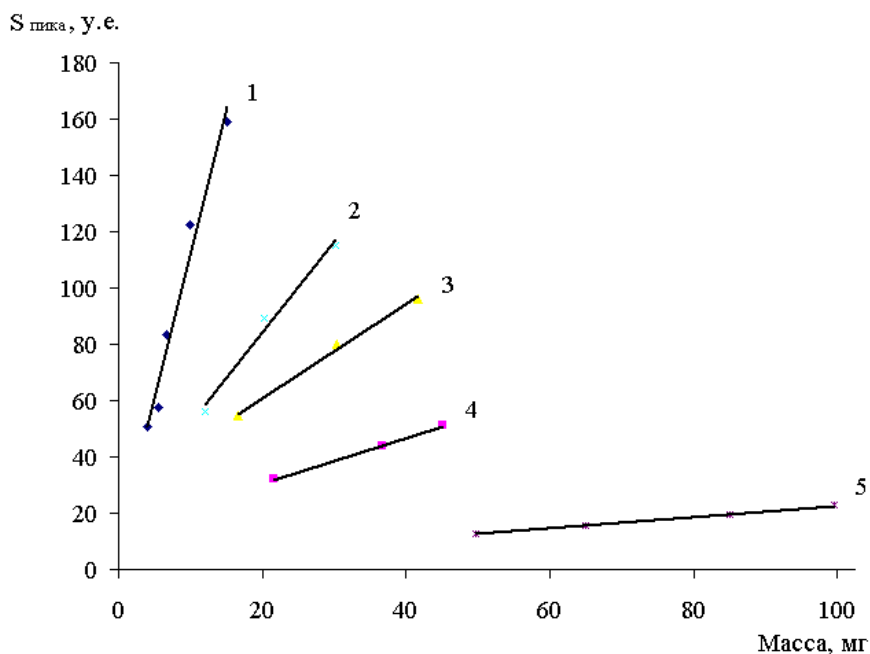


Рис. 4. Зависимость площади катодных пиков от массы навески для палладия с различной удельной поверхностью

Рис. 4. Зависимость площади катодных пиков от массы навески для палладия с различной удельной поверхностью

Таблица. Сравнение удельной площади поверхности палладия методами ЦВА и газовой адсорбции (ГА) азота

Материал	Удельная поверхность, м ² /г	
	ЦВА	ГА
1	11,4	12,5
2	3,5	3,6
3	1,8	1,6
4	0,9	0,6
5	0,2	-

дисперсности, по данным ЦВА измерений и газовой адсорбции, приведенным в таблице, показывает хорошее соответствие.

Таким образом, по результатам настоящей работы была установлена возможность

проведения экспрессной и высокоэффективной оценки удельной поверхности порошков палладия в широком диапазоне размеров частиц.

Список литературы

1. Шольц Ф. Электроаналитические методы. М.: БИНОМ. 2006. 326с.
2. Белоусов О.В., Дорохова Л.И., Салтыков Ю.В., Жарков С.М., Соловьев Л.А. Зависимость потенциала электрода $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$ от дисперсности металлического палладия. Журнал физ. химии. 2008. Т.82. №4. С.1067-1073.
3. Юодказис К., Щебека Б., Лукинскас А. Исследование анодного растворения палладия в серной кислоте методом электрохимической кварцевой микрогравиметрии. Электрохимия. 2003. Т.39. №9. С.1067-1073.
4. Максимов Ю.М., Смолин А.В. О соотношении процессов формирования слоя адсорбированного кислорода и растворения поверхностного слоя палладия при линейной анодной развертке потенциала. Электрохимия. 2007. Т.43. №13. С.1493-1498.
5. Белоусов О.В., Дорохова Л.И., Жарков С.М., Соловьев Л.А. Изменение размеров частиц высокодисперсной палладиевой черни в солянокислых растворах при повышенных температурах. Журнал физ. химии. 2007. Т.81. №8. С.1479-1482.
6. Brunauer S., Emmet P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60.P.309.

Palladium Powders Specific Surface Estimation by Method of Cyclic Voltammetry

Oleg V. Belousov^{a,b}, Roman V. Borisov^b,
Vladimir A. Parfenov^a and Yuri V. Saltykov^a

^a Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
42 K. Marx st., Krasnoyarsk, 660049 Russia

^b Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia

Palladium powders in muriatic solutions were investigated by a method of cyclic voltamperometry. A regime to obtain cathode peaks in cyclic voltamperometry curves with using varied dispersity palladium powders as main electrode was selected. Specific surfaces of palladium powders were estimated from cathode peaks areas. Obtained results are in well accordance with nitrogen adsorption data.

Key words: Palladium powders, cyclic voltamperometry.
