

ЗАВИСИМОСТЬ ПОТЕНЦИАЛА ЭЛЕКТРОДА $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$ ОТ ДИСПЕРСНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПАЛЛАДИЯ

© 2008 г. О. В. Белоусов*, Ю. В. Салтыков*, Л. И. Дорохова*,
Л. А. Соловьев*, С. М. Жарков**

Российская академия наук, Сибирское отделение

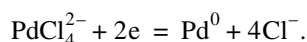
**Институт химии и химической технологии, Красноярск*

***Институт физики, Красноярск*

E-mail: ov_bel@icct.ru

Поступила в редакцию 07.02.2006 г.

Установлено влияние дисперсности металлического палладия в солянокислых растворах H_2PdCl_4 на метастабильное равновесие при температуре 60°C гетерогенной реакции:



Экспериментально показано, что зависимость сдвига окислительно-восстановительного потенциала пары $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$ от дисперсности палладия(0) описывается уравнением Томсона.

Физика, химия и технология высокодисперсных материалов являются на сегодняшний день одними из наиболее быстро развиваемых направлений в области науки и техники. Обусловлено это, прежде всего, тем, что переход от микро- к наночастицам сопровождается качественными изменениями многих физико-химических свойств веществ, интересных с точки зрения их практического применения [1]. Одной из главных причин изменения свойств малых частиц является возрастание относительной доли поверхностных атомов [2]. Развитие современных методов исследования строения вещества позволило эффективно исследовать роль размерного фактора в различных гетерогенных процессах [3, 4].

Несмотря на очевидные успехи в данной области, ряд вопросов остается открытым. Известно, что дисперсность металлов может оказывать существенное влияние на физико-химические характеристики реакций с их участием [4]. Однако количественная информация о влиянии дисперсности на термодинамические характеристики носит фрагментарный характер. В то же время влияние этого фактора, по нашему мнению, может быть весьма существенным и является причиной невоспроизводимости многих литературных данных по термодинамике реакций с участием мелкодисперсных металлов. Возможность нахождения металла в ином состоянии, нежели компактное, необходимо учитывать, например, при использовании платинированных платиновых электродов первого рода, калориметрических определениях тепловых эффектов реакций восстановления до

металла. Например, ранее нами было доказано [5], что константа равновесия диспропорционирования Pt(II) по степеням окисления зависит от дисперсности металлической платины и данная зависимость подчиняется уравнению Томсона. Сделан вывод, что основная причина невоспроизводимости значений констант равновесия, полученных в работах [6–8], связана с дисперсностью металлической платины. Другим показательным примером различия термодинамических данных, представленных в литературе [9, 10], являются значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов пары $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$. Наиболее вероятной причиной такой невоспроизводимости, по нашему мнению [11], может быть различная дисперсность металлического палладия.

Развитие электрохимических методов исследования нанокристаллических объектов представляет достаточно перспективным для изучения их физико-химических характеристик. Так, в [12, 13] проведена оценка вклада размерного фактора в электродный потенциал медьсодержащих электронообменников. В [14] исследованы изменения структуры нанокристаллических порошков палладия на основании измерения ЭДС между образцами с различной степенью дисперсности. Авторы работы [15] измерили электрохимические потенциалы нанокристаллических Pd, Ni и Cu электродов при различных температурах и интерпретировали потенциал как часть энергии Гиббса границ зерен нанокристаллических металлов.

Порошки платиновых металлов, с размерами частиц свыше 10 нм, в растворах достаточно устойчивы (не укрупняются) при умеренных температурах (до 100°C), однако это состояние не является компактным, т.е. стандартным, поэтому при изучении гетерогенных реакций с участием высокодисперсных металлов имеет смысл говорить о метастабильном равновесии. Целью настоящей работы являлось изучение метастабильного, квазиравновесного потенциала $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$ от дисперсности металлического палладия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы двухвалентного палладия готовили растворением соответствующего количества хлорида палладия в 1М HCl. Концентрацию палладия(II) определяли атомно-абсорбционным и спектрофотометрическими методами. Количество металлического палладия определяли весовым анализом. Критерием правильности выполняемых операций (разделение фаз, количественное определение в растворе и твердой фазе) служило совпадение в пределах 2% суммарного содержания палладия до и после проведения экспериментов. Соляную кислоту использовали квалификации "ос. ч. 20-4".

Синтез исходных нанокристаллических порошков палладиевой черни проводили восстановлением солянокислого раствора хлорида палладия(II) гидразином [16] и восстановлением ацетата палладия этанолом [17]. Согласно установленной ранее зависимости укрупнения кристаллитов палладия [18], проводили целенаправленный рост кристаллитов исходных черней в солянокислых растворах H_2PdCl_4 при температурах 130 и 180°C. Порошки металлического палладия, обладающего свойствами компактного материала, получали отжигом черни в атмосфере аргона в течение 10 ч при 700°C, при этом ширина дифракционных линий обусловлена только инструментальным уширением.

Электрохимические измерения проводили в разработанной нами герметичной термостатируемой ячейке [11]. В ячейку помещаются две инертные к данной среде платиновые чашечки, снабженные токоподводами, в которые можно помещать высокодисперсный металл, имеющий различные (или одинаковые) структурные характеристики. Через исследуемые растворы непрерывно пропускали ток аргона. Абсолютные значения потенциала определяли с помощью выносного хлорсеребряного электрода.

Выбор температуры обусловлен следующими факторами. С одной стороны, необходимы повышенные температуры, поэтому что при 25°C, по данным работ [9], для пары $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$ постоянные значения потенциала не были достигнуты и

за 12 ч, и воспроизводимость полученных результатов была существенно хуже, чем при 70°C. С другой стороны, температурный режим должен быть таков, чтобы заметно не изменялись параметры тонкой структуры палладиевой черни, так как скорость укрупнения сильно зависит от температуры [14]. С этой точки зрения температура 60°C представляется оптимальной.

Рентгеновские дифракционные данные получены на порошковом дифрактометре ДРОН-4М. Микроструктурные характеристики материалов определяли с помощью полнопрофильного анализа рентгенограмм по методу Ритвелда [19]. Использовали комплекс программ, основанный на модифицированной и исправленной версии программы для уточнения кристаллических структур по порошковым данным DBWS-9006PC [20]. При моделировании профиля рентгенограммы использовали функцию TCH-pseudo-Voigt [21], которая позволяет учитывать влияния на форму пиков приборной составляющей, микронапряжений и размера кристаллитов. Приборная часть уширения пиков учитывалась только для гауссовой компоненты функции TCH-pseudo-Voigt в виде

$$H_G = (U \text{tg}^2 \theta + V \text{tg} \theta + W)^{1/2},$$

где H_G – ширина гауссовой компоненты, θ – угол дифракции, а U , V и W – варьируемые параметры. Для определения приборного уширения параметры U , V и W были уточнены по рентгенограмме крупнокристаллического образца корунда. Уширение пиков за счет размера кристаллитов и микронапряжений моделировалось для лоренцевой компоненты функции TCH-pseudo-Voigt в виде:

$$H_L = Y/\cos \theta + X \text{tg} \theta,$$

где H_L – ширина лоренцевой компоненты, а Y и X – варьируемые параметры, определяющие уширение за счет размера кристаллитов и микронапряжений соответственно. Для учета дополнительного анизотропного уширения вследствие наличия ошибок упаковки применяли методику, описанную в [22].

Микроструктура (размеры и морфология частиц) образцов исследована с помощью просвечивающего электронного микроскопа ПРЭМ-200 (при ускоряющем напряжении 100 кВ). Образцы мелкодисперсного палладия препарировали для электронно-микроскопических исследований путем диспергирования порошка в дистиллированной воде с помощью ультразвукового диспергатора (УЗДН-А) в течение 5 мин. После этого полученную взвесь порошка в воде распыляли с помощью ультразвукового диспергатора на коллоидную пленку-подложку (толщиной ~10 нм),

высаженную на медную электронно-микроскопическую просмотровую сеточку. Абсолютное значение электронно-микроскопических увеличений определено по тест-объекту 1200 лин/мм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При использовании отожженного палладия в количестве менее 10 мг измеряемый потенциал неустойчив и дает невоспроизводимые значения даже при содержаниях Pd(II) в растворе 1×10^{-2} М. Если количество палладия превышает 10 мг, то потенциал воспроизводим и устойчив. Потенциал между двумя электродами с отожженным металлическим палладием, имеющим одинаковые структурные характеристики, но с различным количеством (15 мг и 30 мг), практически равен нулю (± 2 мВ), что лежит в пределах ошибки измерения. При использовании высокодисперсного палладия, обладающего *достаточно* высокой удельной поверхностью, потенциал становится устойчивым и при более низких навесках – ~5 мг.

В ходе экспериментов установлено, что постоянное значение потенциала с участием компактного палладия достигает за время от 60 до 150 мин в зависимости от концентрации палладия(II) в растворе, а с участием высокодисперсного палладия – за 20–60 мин. По-видимому, такие отличия связаны с замедленностью установления равновесия на компактном палладии, обусловленной их относительно низкой удельной площадью поверхности. Критерием надежности полученных данных служило подчинение уравнению Нернста, которое для низких концентраций имеет следующий вид:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln c_{\text{Pd(II)}} \quad (1)$$

На рис. 1 приведены значения измеренных окислительно-восстановительных потенциалов пары $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$ в диапазоне концентраций двухвалентного палладия $1.00 \times 10^{-3} - 3.16 \times 10^{-2}$ М при температуре 60°C.

Ход зависимостей потенциала от концентрации палладия(II) в растворе показывает, что прямые с участием компактного (1) и высокодисперсного (2) палладия (средний размер частиц 28 нм) хорошо описываются уравнением Нернста (1).

Полученные экспериментальные значения относительно хлорсеребряного электрода сравнения E° относили к стандартному водородному потенциалу по следующей формуле

$$E_{\text{измер}} = E_{\text{Pd, PdCl}_4^{2-}}^{\circ} - E_{\text{Ag, AgCl}} + \varphi_{\text{терм}}$$

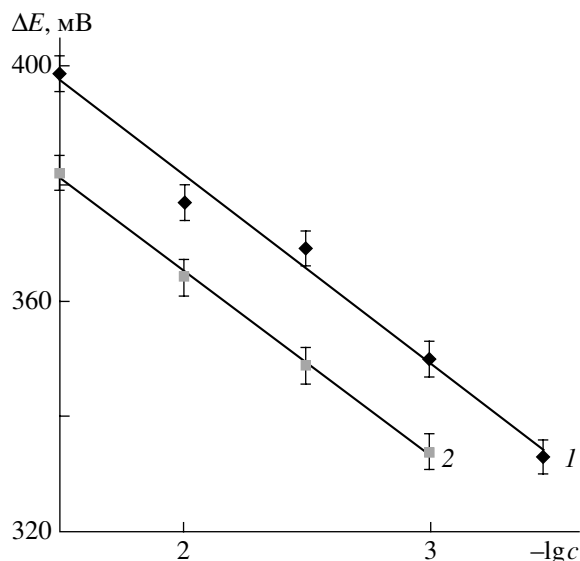
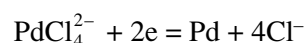


Рис. 1. Зависимости окислительно-восстановительного потенциала пары $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$ от концентрации Pd(II) в растворе с участием: 1 – компактного палладия, 2 – высокодисперсного (28 нм).

где $\varphi_{\text{терм}}$ – термодиффузионный потенциал, который необходимо учитывать в измерениях, проводящихся при повышенных температурах с использованием выносного электрода сравнения. В нашем случае хлорсеребряный электрод находился при температуре 20°C, а температура ячейки была 60°C. Согласно [9], для такой разницы температур термодиффузионный потенциал равен 22 мВ. Значения измерены с точностью ± 3 мВ.

Экспериментальные значения равновесного потенциала с участием компактного палладия



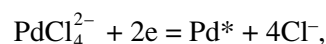
описываются следующим уравнением:

$$E_{\text{измер}} = A + B \lg c_{\text{Pd(II)}}, \quad (2)$$

где $A = 0.614$, $B = 0.033$.

Полученное значение стандартного равновесного потенциала пары $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$ при 60°C равно 0.614 В, что хорошо согласуется со значением, полученным Н.М. Николаевой [9].

Для реакции:



где Pd^* – палладий(0), имеющий различную дисперсность, зависимости потенциала от концентрации, с учетом поправки на термодиффузионный потенциал, приведены в таблице.

Коэффициенты уравнения (2) для порошков палладия с различной степенью дисперсности

d_1 , нм	d_2 , нм	A
–	12	0.585
28	–	0.599
65	60	0.602
200	150	0.609
750	–	0.614

Обозначения: d_1 – размер частиц по данным электронной микроскопии, d_2 – размер кристаллитов по данным РФА; $B = 0.0331$.

Из рис. 2 следует, что полученные экспериментальные данные неплохо аппроксимируются зависимостью, приведенной в [23]:

$$E = E_{\infty} - 4V\sigma/(nFd),$$

где E_{∞} – равновесный потенциал металла, имеющего плоскую поверхность раздела, V – мольный объем металлического палладия, n – число электронов, для рассматриваемых процессов равно 2, d – диаметр, σ – поверхностное натяжение палладия(0).

Проведем оценку влияния дисперсности на величину σ . По данным работы [24], она составляет 2200 эрг/см². Зависимость поверхностного натяжения от размера частиц, согласно [25], определяется следующим соотношением:

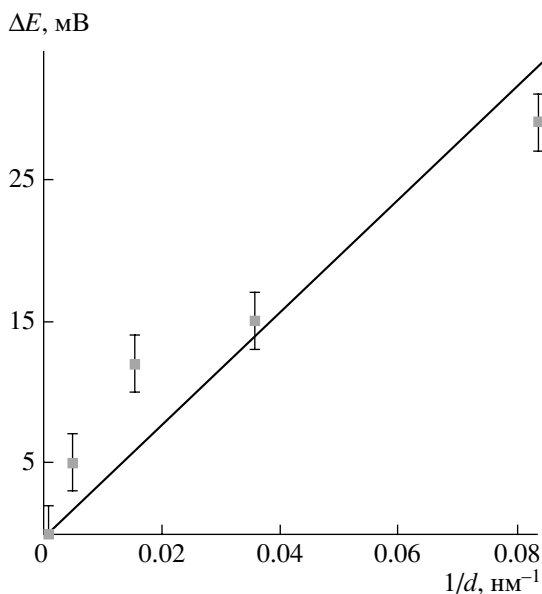


Рис. 2. Сдвиг потенциала пары $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$ относительно потенциала на компактном палладии(0) от степени дисперсности ($1/d$) порошка палладия (линия – расчетные значения по уравнению (2), точки – экспериментальные данные).

$$\sigma^* = \sigma(1 - 4\delta/d),$$

где σ^* – поверхностное натяжение для мелкодисперсного палладия; величина δ вычисляется по формуле: $\delta(\text{Pd}) = 0.916(V/N_A)^{1/3}$, в случае палладия она равна 2.24×10^{-10} м.

В настоящей работе диаметр частиц палладиевой черни составляет не менее 10 нм. Следовательно, изменение поверхностного натяжения за счет дисперсности не превышает 5%, что намного меньше ошибки определения поверхностного натяжения твердых тел, которая, по данным [23], может достигать 50%. Похожий вывод о влиянии дисперсности на поверхностное натяжение сделан в работе [13].

Таким образом, полученные нами результаты по исследованию квазиравновесных потенциалов пары $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$ свидетельствуют о том, что последние зависят от дисперсности металлического палладия. Установлено, что одной из причин несогласованности данных разных исследователей относительно величины потенциала является различие структурных характеристик металлического палладия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сумм Б.Д., Иванова Н.И. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Хим. 2001. Т. 42. № 5. С. 300.
2. Губин С.П., Кокишаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 539.
3. Петрий О.А., Цирлина Г.А. // Там же. 2001. Т. 70. № 4. С. 330.
4. Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. // Там же. 2001. Т. 70. № 4. С. 307.
5. Белоусов О.В., Коваленко Н.Л., Дорохова Л.И., Чумаков В.Г. // Журн. неорганической химии. 2001. Т. 46. № 4. С. 684.
6. Yamamoto H., Tanaka S., Nagai T., Takei T. // J. Electrochem. Soc. Japan. 1964. V. 32. № 1. P. 51.
7. Ginstrup O., Leden I. // Acta Chem. Scand. 1967. V. 21. № 10. P. 2689.
8. Ginstrup O. // Ibid. 1972. V. 26. № 4. P. 1527.
9. Николаева Н.М. Химические равновесия в водных растворах при повышенных температурах. Новосибирск: Наука, 1982. 230 с.
10. Фасман А.Б., Кутюков Г.Г., Сокольский Д.В. // Журн. неорганической химии. 1965. Т. 10. № 6. С. 1338.
11. Белоусов О.В., Дорохова Л.И., Салтыков Ю.В. // Вестн. КрасГУ. 2005. № 2. С. 18.
12. Кравченко Т.А., Соцкая Н.В., Крысанов В.А. // Журн. неорганической химии. 2001. Т. 75. № 1. С. 134.
13. Кравченко Т.А., Крысанов В.А., Столповский А.С. и др. // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 3. С. 272.
14. Gärtner F., Bormann R., Birringer R., Tschöpe A. // Scripta Mater. 1996. V. 35. № 7. P. 805.
15. Kirchheim R., Huang X.Y., Cui R., Birringer R., Gleiter H. // Nanostructured Materials. 1992. V. 1. P. 167.

16. Long N.J., Marzke R.F., McKelvy M.J. et al. // *Ultramicroscopy*. 1986. V. 20. № 1. P. 15.
17. Stephenson T.A., Morehouse S.M., Poweell A.R. et al. // *J. Chem. Soc.* 1965. № 6. P. 3632.
18. Коваленко Н.Л., Белоусов О.В., Дорохова Л.И., Жарков С.М. // *Журн. неорганической химии*. 1995. Т. 40. № 4. С. 678.
19. Rietveld H.M. // *J. Appl. Cryst.* 1969. V. 2. № 2. P. 65.
20. Wiles D.B., Young R.A. // *Ibid.* 1981. V. 14. № 1. P. 149.
21. Thompson P., Cox D.E., Hastings J.B. // *Ibid.* 1987. V. 20. № 2. P. 79.
22. Solovyov L.A. // *Ibid.* 2000. V. 33. № 1. P. 338.
23. Вацкялис А. // *Электродная химия*. 1978. Т. 14. № 11. С. 1770.
24. Overbury S.H., Bertrand P.A., Somorjai G.A. // *Chem. Revs.* 1975. V. 75. № 5. P. 547.
25. Iosif D., Niác G. // *Z. Phys. Chem.* 1987. № 1. p. 172.