

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОСТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ЗОЛОТО-ПАЛЛАДИЕВЫХ ПОРОШКОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ H_2PdCl_4

© 2012 г. О. В. Белоусов*, Р. В. Борисов*, С. М. Жарков**, ***,
В. А. Парфенов*, Л. И. Дорохова*

*Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт химии и химической технологии, Красноярск

**Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт физики, Красноярск

***Сибирский федеральный университет, Красноярск

E-mail: ov_bel@icct.ru

Поступила в редакцию 22.03.2011 г.

Изучен окислительно-восстановительный потенциал высокодисперсных и компактных биметаллических порошков системы палладий–золото в солянокислых растворах H_2PdCl_4 при температуре 60°C. Установлено, что окислительно-восстановительный потенциал увеличивается по мере обогащения твердого раствора золотом в соответствии с уравнением Нернста. Показано влияние размера золото-палладиевых частиц на указанный окислительно-восстановительный потенциал. Методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа определены морфология, размеры, состав биметаллических частиц.

Ключевые слова: биметаллические порошки золото–палладий, окислительно-восстановительный потенциал.

Неослабевающий интерес специалистов в области физики, химии и материаловедения к изучению высокодисперсных порошков металлов платиновой группы обусловлен наличием у них особых свойств, отличающих их от аналогичных макрообъектов. Наночастицы палладия успешно применяются в различных областях науки и техники. Способы синтеза нанопорошков палладия, исследования их структуры и физико-химических свойств освещены в многочисленных работах, например [1, 2]. Новые перспективные области применения палладия для нашей страны особенно актуальны, так как Россия является основным его производителем [3].

Особый интерес в последнее время вызывают биметаллические порошки на основе благородных металлов, нашедшие применение в самых различных областях, в число которых входят гетерогенный катализ, водородная энергетика, электроника, электротехника, медицина и биология [4–6]. Так, высокодисперсные золото-палладиевые объекты в ряде случаев более эффективны по сравнению с их монометаллическими аналогами.

Большое количество работ посвящено проблемам синтеза биметаллических порошков с заданными характеристиками, выявлению влияния структуры и дисперсности на их свойства [7–9]. Каталитические свойства биметаллических материалов во многом определяются поверхностным составом и структурой. Многие исследователи сходятся во мнении, что структура получаемых

материалов (механическая смесь, твердый раствор или структура “оболочка–ядро”) определяется экспериментальными параметрами, такими как температура, время синтеза, концентрации реагентов [9, 10].

Современные методы исследования, в частности, электронная микроскопия и рентгенография, позволяют получать воспроизводимую информацию о строении и составе нанопорошков, но в ряде случаев необходимы легко доступные и информативные экспресс-методы для качественной оценки свойств объектов в процессе синтеза. Весьма привлекательным в аспекте создания и развития эффективных и доступных методов контроля и тестирования нанопорошков представляется применение электрохимических методов к исследованию их физико-химических и особенно размерно-поверхностных свойств.

В работе [11] проиллюстрировано, что воспроизводимые результаты при определении характеристик наночастиц могут быть достигнуты на основе комплексного использования электронно-микроскопических, зондовых и электрохимических методов; задачей последних является получение неких “реперных точек”. В той же работе предложен подход к количественной оценке геометрических параметров наноструктуры дисперсных металлов группы платины с применением кулонометрических и микроскопических данных.

Авторами [12] показаны величины сдвигов окислительно-восстановительных потенциалов нанокристаллических меди, палладия и никеля в отрицательную сторону относительно объемных материалов. В работах Т.А. Кравченко с соавторами [13, 14] показан вклад размерного фактора в электродный потенциал медьсодержащих электронно-ионообменников. Помимо экспериментального определения влияния размерных эффектов на стационарный потенциал, также предложена расчетная модель, учитывающая вклад размерных эффектов, которая согласуется с экспериментальными данными [13].

Авторами работы [15] с использованием электрохимических измерений был показан сдвиг потенциала высокодисперсных порошков палладия в отрицательную сторону относительно потенциала компактного материала. Было установлено, что зависимость равновесного потенциала $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$ от дисперсности металлического палладия удовлетворительно описывается уравнением Томсона. В [16] при исследовании системы $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$ с помощью метода циклической вольтамперометрии установлено, что площадь катодного пика ЦВА-кривой линейно зависит от массы и степени дисперсности металлического палладия в рабочем электроде, т.е. удельной поверхности материала. Полученные при этом значения удельных поверхностей порошков палладия согласуются с данными измерений методом газовой адсорбции [16].

Электрохимическое поведение палладиевого электрода, процессы его электрохимического растворения и окисления рассмотрены в обзоре [17].

Электрохимические методы перспективны для исследования не только моно-, но и биметаллических частиц. Так, работа [18] посвящена изучению бинарных сплавов системы золото–палладий с помощью циклической вольтамперометрии. Особое внимание уделено влиянию количества адсорбированного сплава водорода на вольтамперометрические характеристики. В [19] на основании данных, полученных при исследовании методом инверсионной вольтамперометрии процесса электроокисления электролитических осадков палладий–золото, показано, что осадки представляют собой твердые растворы. Авторы [20], наряду с рентгеновскими и электронно-микроскопическими методами, исследовали поверхностный состав синтезированных биметаллических частиц золото–палладий методом циклической вольтамперометрии. На основании электрохимических измерений сделаны выводы о распределении атомов палладия и золота на поверхности.

Поиск физико-химических зависимостей от строения и состава биметаллических золото–пал-

ладиевых порошков электрохимическими методами является весьма актуальной задачей.

Цель настоящей работы — исследовать влияние условий синтеза, размеров и состава биметаллических порошков системы золото–палладий на окислительно-восстановительный потенциал $\text{PdCl}_4^{2-}/(\text{Pd}, \text{Au})$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе использовали: PdCl_2 — “х.ч.”; AuCl_3 — “х.ч.”; KCl — “х.ч.” HCl — “ос.ч. 20-4”. Синтез палладиевой черни проводили по ранее разработанной методике [21]. Биметаллические золото–палладиевые частицы получали контактным восстановлением хлорокомплексов золота металлическим высокодисперсным палладием в автоклавах с применением как обычного, так и микроволнового способов нагрева [22].

Компактные твердые растворы системы золото–палладий получали обжигом порошков палладия и золота в атмосфере аргона в трубчатой печи при 600°C в течение 20 ч. После этого определяли состав и строение твердой фазы методом рентгенофазового анализа.

Дифрактограммы твердой фазы получены на порошковом дифрактометре ДРОН-4М в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с графитовым монохроматором в отраженном пучке. Сканирование проводилось в интервале углов 30 – 130° по 2θ . Параметры тонкой кристаллической структуры, такие как дисперсность блоков (D) и величина микродеформаций решетки ($\Delta a/a$), вызывают измеримое физическое уширение $\Delta a/a$ рентгеновских линий на дифрактограмме. По уширению линий рассчитывали линейные размеры блоков когерентного рассеяния D полнопрофильным анализом по методу Ритвельда [23]. Состав твердой фазы определяли по изменению параметра решетки.

Концентрацию и формы хлорокомплексов палладия (II) в растворах определяли атомно-абсорбционным и спектрофотометрическими анализами. Съемку спектров поглощения проводили на спектрофотометре Shimadzu UV300 в диапазоне длин волн 200 – 600 нм. Использовали кварцевые кюветы длиной от 0.1 до 1 см, в качестве раствора сравнения — 1 М соляную кислоту.

Исследования структуры образцов проведены с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100, укомплектованного энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments INCA x-sight. Исследования проведены при ускоряющем напряжении 200 кВ. Исследуемые биметаллические золото–палладиевые порошки диспергировали в изопропиловом спирте

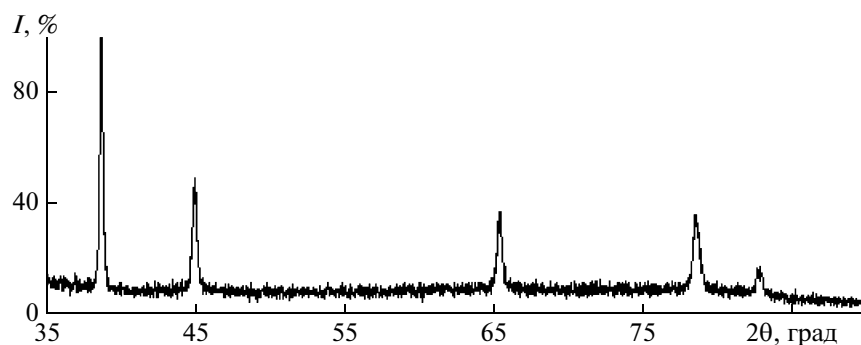


Рис. 1. Рентгенограмма компактного твердого раствора $\text{Pd}_{0.2}\text{Au}_{0.8}$ ($a = 4.0406 \text{ \AA}$).

с помощью ультразвуковой ванны. После этого каплю полученной взвеси наносили на тонкую углеродную плёнку, находящуюся на электронно-микроскопической объектной сеточке.

Электрохимические измерения проводили в разработанной нами герметичной термостатируемой ячейке, конструкция которой описана в работе [15]. В качестве токосъемных элементов использовали металлические пластинки платины или золота, которые в солянокислых растворах хлорида двухвалентного палладия инертны и не дают устойчивой электрохимической пары. Через ячейку в ходе эксперимента непрерывно пропускали ток аргона. Значения потенциала измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Все электрохимические измерения проводили при температуре 60°C ; при этой температуре достаточно быстро достигается состояние равновесия, не происходят структурные изменения, что подтверждено методами рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии и газовой адсорбции.

При исследовании окислительно-восстановительных потенциалов комплексных соединений особое внимание необходимо уделять формам нахождения комплексного соединения в растворе. В настоящей работе нами спектрофотометрически установлено, что в растворе при условиях, приведенных в работе [24], присутствует только форма комплексного иона $[\text{PdCl}_4]^{2-}$. Критерием надежности полученных электрохимических измерений служило подчинение уравнению Нернста, которое для низких концентраций имеет следующий вид:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln c_{\text{PdCl}_4^{2-}}$$

Установлено, что потенциал металлического золота в солянокислых растворах хлорида палладия (II) крайне неустойчив и изменяется в широких пределах, что свидетельствует об отсутствии в системе потенциалопределяющей пары. При добавлении к золоту палладия (0), т.е. при наличии механической смеси золота (0) и палладия (0), потенциал устанавливается достаточно быстро и отвечает паре $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$, причем в соответствии с его дисперсностью.

Известно, что система золото–палладий характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов. Высокотемпературным отжигом смеси золота и палладия получили образцы с мольной долей палладия 0.2, 0.5 и 0.8 на рентгенограммах которых регистрируется одна фаза

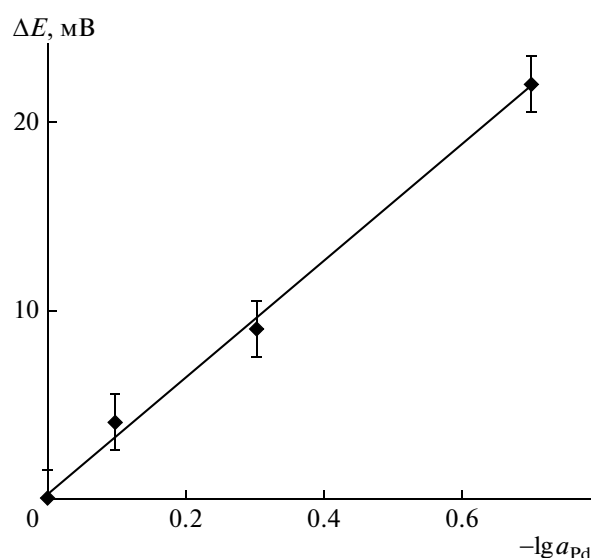


Рис. 2. Сдвиг потенциала пары $\text{PdCl}_4^{2-}/(\text{Pd}, \text{Au})$ относительно потенциала на компактном палладии(0) от состава твердого золото-палладиевого раствора.

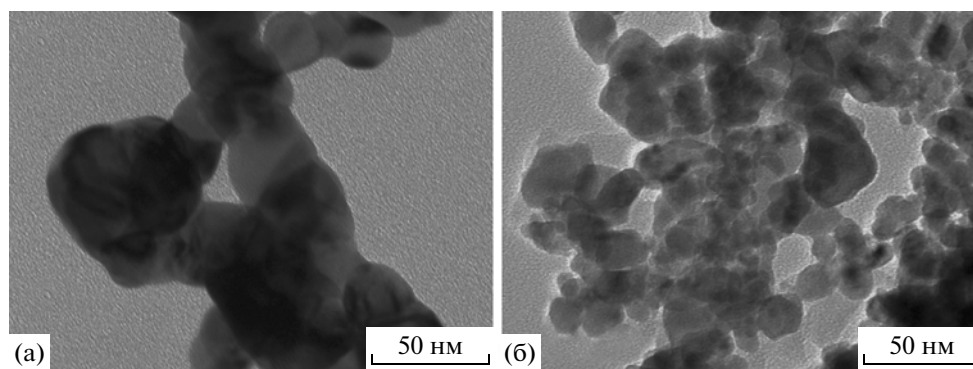


Рис. 3. Фрагмент микрофотографии биметаллических частиц Pd–Au: а – образец В1, б – образец С2.

твердого раствора замещения (рис. 1) с параметрами решетки 4.0406 Å, 3.9835 Å и 3.9269 Å соответственно, причем уширение линий связано только с инструментальной составляющей.

Окислительно-восстановительный потенциал компактных порошков твердых Pd–Au растворов замещения соответствует паре $\text{PdCl}_4^{2-}/(\text{Pd},\text{Au})$ и подчиняется уравнению Нернста при варьировании концентрации H_2PdCl_4 в диапазоне от 1×10^{-2} до 3×10^{-4} моль/л

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{PdCl}_4^{2-}} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Pd}}, \quad (1)$$

где a_{Pd} – мольная доля палладия в твердом растворе.

Условия синтеза образцов и их состав (τ – время синтеза)

Образец	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин}$	Состав твердой фазы	
			Pd, %	Au, %
Обычный нагрев				
A1	130	30	83.2	16.8
A2	130	60	65.0	35.0
A3	130	240	59.5	40.5
A4	130	480	58.0	42.0
B1	110	60	69.3	30.7
B2	110	240	68.6	31.4
СВЧ-нагрев				
C1	110	15	61.8	38.2
C2	110	60	41.5	58.5
C3	110	90	35.3	64.7

Значения окислительно-восстановительных потенциалов с участием компактных твердых золото-палладиевых растворов сдвигаются в положительную сторону относительно значений для компактного палладия по мере обогащения Pd–Au твердого раствора золотом (рис. 2).

Исследуемые в данной работе высокодисперсные биметаллические образцы и способы их синтеза приведены в таблице. Закономерности влияния условий синтеза на структуру и состав биметаллических частиц подробно рассмотрены в работе [22]. Методом рентгенофазового анализа установлено наличие двух фаз, а именно, палладия и твердого золото-палладиевого раствора замещения. Схему образования последнего можно объяснить с помощью предложенного ранее механизма [25].

Электронно-микроскопические исследования показали (рис. 3), что средний размер частиц составляет 20–40 нм. Исследования наночастиц Pd–Au методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии выявили, что частицы имеют бездефектную кристаллическую структуру. На рис. 4 приведено высокоразрешающее электронно-микроскопическое изображение частицы Pd–Au, демонстрирующее прямое разрешение атомных плоскостей. Расстояние между атомными плоскостями составляет ≈ 0.23 нм. Результат фурье-преобразования высокоразрешающего изображения (см. вставку на рис. 4) свидетельствует о том, что структура частицы представляет собой кубическую гранцентрированную решетку с ориентацией $\langle 111 \rangle$.

Установлено, что по мере увеличения продолжительности синтеза высокодисперсных биметаллических порошков твердая фаза обогащается золотом, аналогично системе палладий–платина, рассмотренной в работе [26]. После 4 ч синтеза при температуре 130°C концентрационных изменений в системе не наблюдается, золото (III) количественно не восстанавливается. Данный факт можно объяснить наличием на поверхности ис-

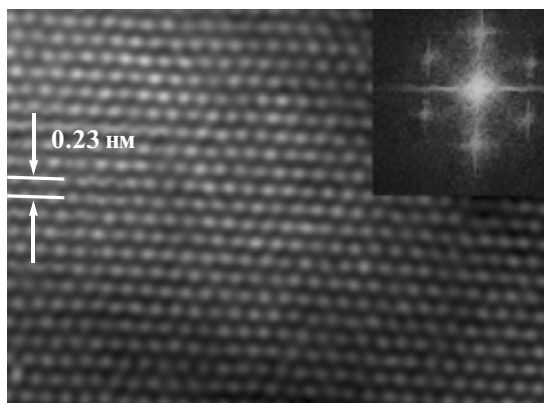


Рис. 4. Высокорастворяющее электронно-микроскопическое изображение наночастицы Pd–Au. На вставке показан результат фурье-преобразования этого изображения.

следуемых порошков тонкой пленки золота(0), изолирующей палладий от раствора. В подтверждение изоляции частиц пленкой золота свидетельствует и факт отсутствия растворимости данных частиц в азотной кислоте. Электрохимические исследования этих объектов показали, что измеряемый электрохимический потенциал неустойчив (образцы А3, А4, таблица), т.е. порошки ведут себя подобно чистому золоту.

Окислительно-восстановительные потенциалы трех серий биметаллических образцов, полученных при различных условиях (таблица), измеренные в растворах хлорокомплексов палладия (II) в диапазоне концентраций 1×10^{-2} – 3×10^{-4} моль/л, хорошо описываются уравнением Нернста. Следует отметить, что в растворе H_2PdCl_4 после электрохимических измерений высокодисперсных биметаллических порошков наличие ионов золота не зафиксировано, что исключает возможность присутствия в системе каких-либо других потенциалопределяющих пар, кроме исследуемой. С увеличением времени синтеза исследуемых порошков сдвиг потенциала в положительную область увеличивается, что может быть обусловлено как укрупнением порошков, так и обогащением поверхностного слоя золотом.

Электронной микроскопией установлено, что значительного укрупнения частиц полученных под действием СВЧ-излучения (серия С) и при обычном нагреве при $110^\circ C$ (серия В) не наблюдается, причем, в случае синтеза порошков под действием СВЧ-излучения размер биметаллических частиц в пределах ошибки аналогичен размеру исходного палладия, т.е. укрупнение в процессе синтеза не происходит, что объясняется более низкой температурой синтеза. Фрагменты микрофотографии образцов В1 и С2 (таблица) приведены на рис. 4. Таким образом, увеличение

значений потенциала связано с изменением поверхностного состава. По полученным значениям потенциала биметаллических частиц, зная информацию по влиянию дисперсности на окислительно-восстановительный потенциал системы $PdCl_4^{2-}/Pd^0$ [15], можно оценивать поверхностный состав образцов.

Таким образом, исследуя равновесные потенциалы электродов первого рода с участием металлических порошков, в том числе высокодисперсных, можно проводить качественную оценку состава и размеров биметаллических (Pd, Au) частиц, идентифицировать структуру “оболочка–ядро” биметаллических частиц (изоляция палладия тонким поверхностным слоем золота).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Губин С.П. // Рос. хим. журн. 2006. Т. 1. № 4. С. 46.
2. Shaobo Xu, Qing Yang // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 13419.
3. Додин Д.А., Додина Т.С., Золотов К.К., Коротеев В.А. // Литосфера. 2010. № 1. С. 3.
4. Harpeness R., Gedanken A. // Langmuir. 2004. V. 20. № 8. P. 3431.
5. Thompson D. // Platinum metals review. 2004. V. 48. № 4. P. 169.
6. Toshima N. // Pure Appl. Chem. 2000. V. 72. № 1–2. P. 317.
7. Mandal S., Mandale A. B., Sastry M. // J. Mater. Chem. 2004. № 14. P. 2468.
8. Wu M.-L., Chen D.-H., Huang T.-Ch. // Langmuir. 2001. № 17. P. 3877.
9. Ferrando R., Jellinek J., Johnston R.L. // Chemical Reviews. 2008. V. 108. № 3. P. 845.
10. Tsuji M., Hashimoto M., Kubokawa M., Tsuji T. // Chemistry-A European Journal. 2005. V. 11. № 2. P. 440.
11. Цирлина Г.А., Петруй О.А. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 5. С. 342.
12. Kirchheim R., Gleiter H., Kirchheim R. et al. // Nanostructured materials. 1992. V. 1. P. 167.
13. Кравченко Т.А., Крысанов В.А., Филатов Г.А. и др. // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 3. С. 272.
14. Кравченко Т.А., Крысанов В.А., Соцкая Н.В. и др. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 1. С. 134.
15. Белоусов О.В., Дорохова Л.И., Соловьев Л.А. и др. // Там же. 2008. Т. 82. № 4. С. 1067.
16. Белоусов О.В., Борисов Р.В., Парфенов В.А., Салтыков Ю.В. // Журн. СФУ. Химия. 2008. № 2. С. 206.
17. Grden' M., Lukaszewski M., Jerkiewicz G., Czerwin'ski A. // Electrochimica Acta. 2008. № 53. P. 7583.

18. *Lukaszewski M., Kotowski J., Siwek H.* // J. Solid State Electrochem. 2003. № 7. P. 69.
19. *Горчаков Э.В., Колтакова Н.А., Карачаков Д.М.* // Ползуновский вестник. 2008. № 3. С. 161.
20. *Lee Y.-W., Kim N.-H., Lee K.-Y.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 6717.
21. *Коваленко Н.Л., Белоусов О.В., Дорохова Л.И. и др.* // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. № 4. С. 678.
22. *Belousov O.V., Belousova N.V., Burlo A.V.* // Smart Nanocomposites. 2010. V. 1. № 1. P. 91.
23. *Rietveld H.M.* // J. Appl. Cryst. 1969. V. 2. № 2. P. 65.
24. *Золотов Ю.А.* Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сборник обзорных статей. М.: КомКнига, 2005. 592 с.
25. *Белоусов О.В., Дорохова Л.И., Соловьев Л.А., Жарков С.М.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 8. С. 1479.
26. *Коваленко Н.Л., Кочубеева Л.И., Гризан Н.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 9. С. 2328.