

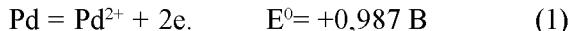
A. Б. БАЕШОВ, Н. С. ИВАНОВ, М. Ж. ЖУРИНОВ

ИЗУЧЕНИЕ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ В РАСТВОРЕ ХЛОРИДА НАТРИЯ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКИХ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ КРИВЫХ

Методом снятия потенциодинамических поляризационных кривых установлен механизм анодного окисления палладия в растворе хлорида натрия. Изучено влияние концентрации электролита, pH и ионной силы раствора на высоту максимума тока окисления.

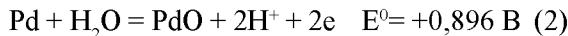
Изучение анодного окисления палладия в различных водных растворах имеет большое практическое значение и может быть использовано в разработке новых электрохимических методов извлечения палладия из отходов.

В работе [1] описано анодное растворение палладия при высоких анодных потенциалах и показано, что оно протекает по реакции:



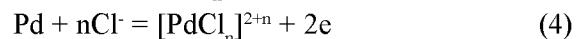
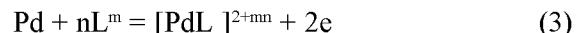
Ионизация палладия протекает с высоким перенапряжением и при этом проявляется склонность к пассивированию. Палладий растворяется преимущественно в электролитах, в которых имеются лиганды, образующие с ним прочные комплексные ионы, а если нет таких лигандов, то палладий растворяется очень плохо.

С повышением величины потенциала анода растворение палладия протекает с образованием оксида и гидроксида металла. При повышении pH палладий окисляется, как показано в [1], по уравнению:



Механизм анодного растворения палладия зависит от возможного образования комплексных соединений. Установлено [1], что палладий в ра-

створах, содержащих лиганды, окисляется согласно следующим уравнениям:



Хлорокомплексы палладия (II) в водных растворах аквратируются и гидролизуются легче, чем комплексы других платиновых металлов. В зависимости от концентрации ионов H^+ и Cl^- в растворах могут образовываться комплексы состава $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_{4-n}]^{n-2}$, где n может меняться от 0 до 3. В растворах HCl и NaCl с концентрацией 1 моль/л и выше доминирует форма $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ [2].

Для понимания электродных процессов протекающих при поляризации промышленным переменным током, с изменением величины и знака поляризации, снимались анодно-катодные и катодно-анодные циклические потенциодинамические поляризационные кривые (рис. 1а, б). На рисунке 1а показано, что в "прямом" анодном цикле в области потенциалов $+0,65 \text{ В} \div +0,85 \text{ В}$ наблюдается интенсивное растворение палладия (потенциалы приведены относительно х.с.э. сравнения в насыщенном KCl). Далее в области потенциалов $+0,85 \text{ В} \div +1,0 \text{ В}$ наблюдается область пассивирования.

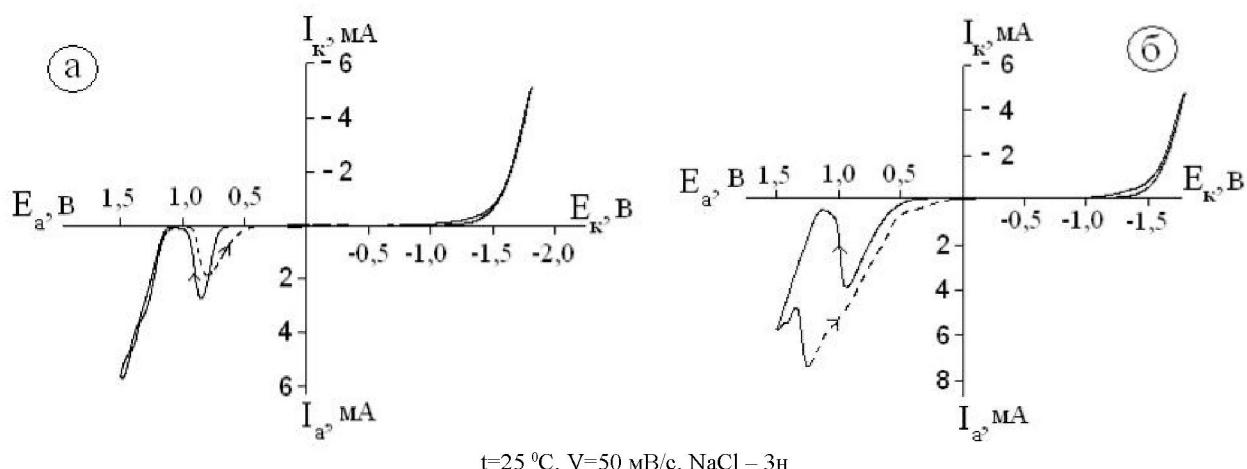


Рис. 1. Циклические анодно-катодная (а) и катодно-анодная (б) поляризационные кривые палладиевого электрода.

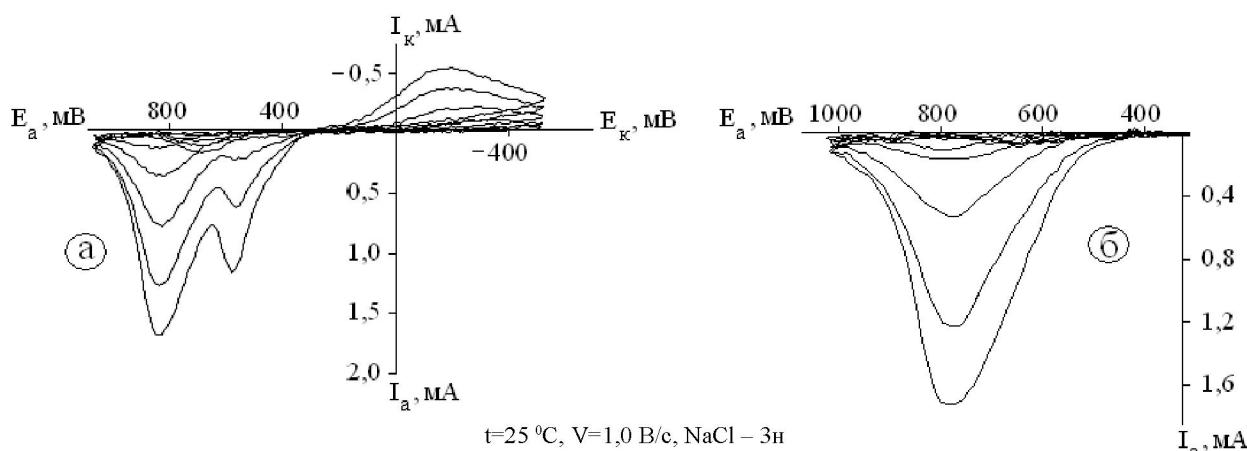


Рис. 2. Циклические поляризационные кривые палладиевого электрода

По мнению авторов работы [3], пассивирование палладия в этой области обусловлено образованием слоя малорастворимых хлоридов. При дальнейшем увеличении потенциала происходит выделение хлора, и вольтамперная кривая имеет новый подъем. В области потенциалов выделения хлора в растворе обнаруживаются ионы со степенью окисления +4. Авторы работы [3] считают, что выделяющийся хлор окисляет палладий (II):



При смещении потенциала в катодном направлении +0,45В снова наблюдается анодный ток. Это можно объяснить тем, что в области выделения хлора ликвидируется солевая пассивация палладиевого электрода, и он снова начинает анодно растворяться в указанной области потенциалов. В катодном цикле не наблюдается волна об-

ратного восстановления ионов палладия, образовавшихся в анодном цикле. Это может быть связано с низкой концентрацией образующихся ионов палладия. На катодно-анодной циклической поляризационной кривой, т.е. в том случае, когда анодному процессу предшествует катодный (рис. 1б), величина пика тока окисления палладия выше, чем в предыдущем случае.

Для более точного моделирования переменно-токового режима, при снятии циклических поляризационных кривых было увеличено число циклов до 5 и скорость развертки потенциала до 1 В/с (рис. 2а, б). Как видно из рисунка 2а, величина пика тока окисления палладия до двухвалентного состояния в области потенциалов +0,65 В ÷ +1,05 В с каждым циклом возрастает. Однако после второго цикла в области потенциалов +0,3 В ÷ +0,65 В появляется еще один анодный пик. Этот пик можно связать со следующим явлением: в области потенциалов +0,2 В ÷ -0,5 В

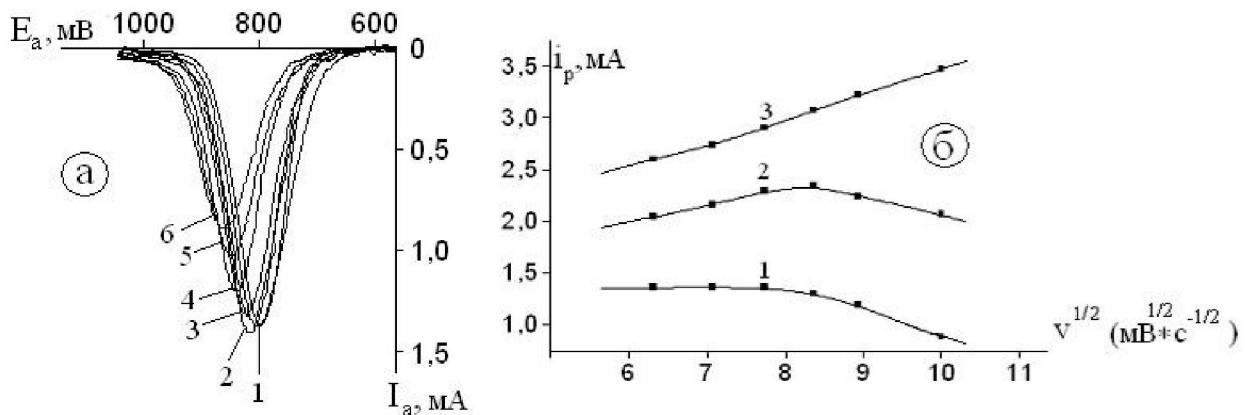


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые палладия (а) в растворе 3н хлорида натрия при различных скоростях развертки потенциала, мВ/с: 1 – 40; 2 – 50; 3 – 60; 4 – 70; 5 – 80; 6 – 100, при 25 °C, и зависимость тока пика окисления от корня квадратного из скорости развертки потенциала (б) при анодной поляризации палладиевого электрода: 1 – в 3н NaCl при 25°C; 2 – в растворе 2,99 н NaCl + 0,01н HCl при 25°C; 3 – в растворе 3н хлорида NaCl при 40°C

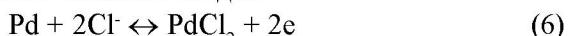
наблюдается катодный пик обратного восстановления ионов палладия, который также с каждым последующим циклом увеличивается. Следует отметить, что палладий восстанавливается в виде черни, которая химически и электрохимически является более активной. И анодный пик в области потенциалов +0,3 В ÷ +0,65 В может быть пиком окисления палладиевой черни до одновалентного состояния. При смещении потенциала с анода в катодном направлении в области потенциалов +0,9 В ÷ +0,5 В наблюдается пик окисления палладия, но так как анодный цикл заканчивается на потенциале +1,05 В, т.е. до области выделения хлора и пассивация электрода не снимается, то эти пики являются небольшими.

На рисунке 2б изображены циклические поляризационные кривые, но в интервале потенциалов +0,3 В ÷ +1,05 В. Как видно, без обратного катодного восстановления растворившегося палладия, второй анодный пик в области потенциалов +0,3 В ÷ +0,65 В отсутствует. Это может служить доказательством того, что он относится к окислению палладиевой черни в первом случае.

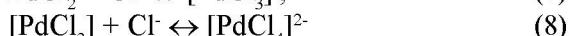
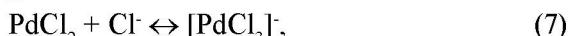
Далее нами изучено влияние скорости развертки потенциала на величину тока окисления палладия при анодной поляризации. Анодные вольтамперограммы (рис. 3а) показывают, что с увеличением скорости развертки потенциала при температуре раствора 25 °C величина пика тока окисления сначала не меняется, а затем уменьшается. Это может быть вызвано двумя причинами: медленная последующая реакция комплексообразования или гидролиз соединений с образованием нерастворимого гидроксида палладия

(II). Для исследования влияния гидролиза были сняты поляризационные кривые при pH = 2. Как видно из рисунка 3б кривая 2, величины пиков токов выше аналогичных в нейтральной среде, но и здесь наблюдается их уменьшение при скорости развертки потенциала больше 70 мВ/с. Рост величины пика тока при 40 °C доказывает влияние последующей реакции комплексообразования на растворение палладия (рис. 3б прямая 3).

Авторы работы [4] считают, что в лимитирующей стадии процесса принимают непосредственное участие ионы хлора и наиболее медленной является стадия:



Следующие стадии процесса протекают быстро:



Показано, что увеличение концентрации хлорида натрия неоднозначно оказывается на величине пика тока окисления (рис. 4а, 5а). В пределах 2 ÷ 4 н NaCl наблюдается прямолинейный рост, дальнейшее увеличение концентрации в меньшей мере влияет на высоту пика тока окисления. Ионная сила раствора оказывает влияние только при $C_{\text{NaCl}} = 2$ н (рис 4б, 5а, б). На рис. 5б приведена величина логарифма пика тока окисления при ионной силе равной 5 и pH = 1,5, что еще раз доказывает влияние гидролиза на анодное растворение палладия. Угловой коэффициент зависимости \lg_{ip} и \lg_C равен примерно 2. В работе [4] при изучении анодного растворения палладия на фоне 3 М серной кислоты в растворе, со-

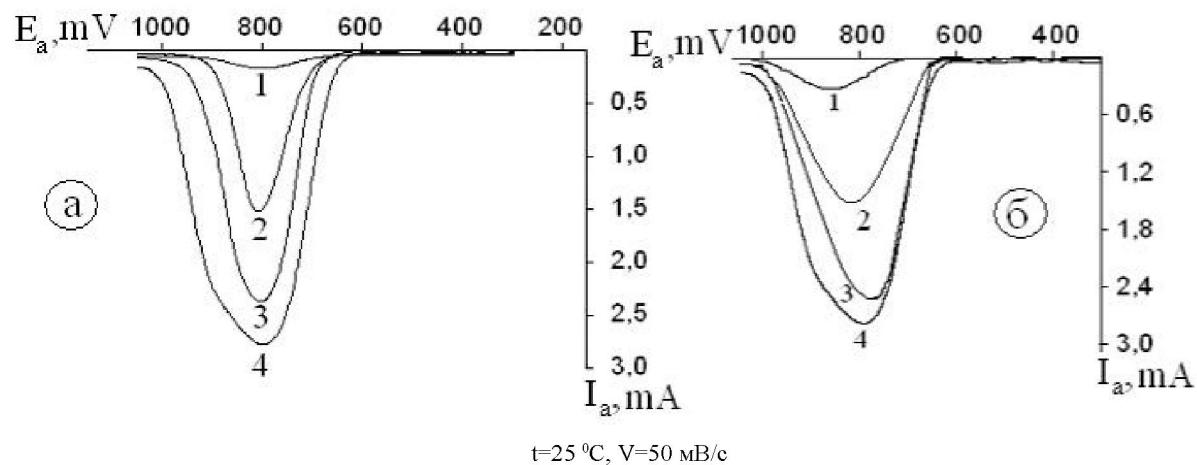


Рис. 4. Анодные полярограммы (а) при различных концентрациях хлорида натрия, С, н: 1 – 2; 2 – 3; 3 – 4; 4 – 5; и при различных концентрациях хлорида натрия (б), С, н: 1 – 2; 2 – 3; 3 – 4; 4 – 5 (при постоянной ионной силе раствора, фон перхлорат натрия)

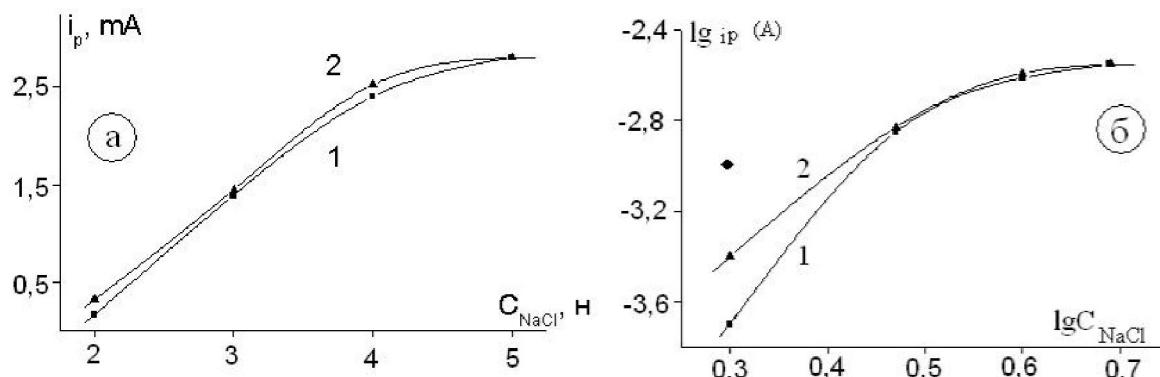
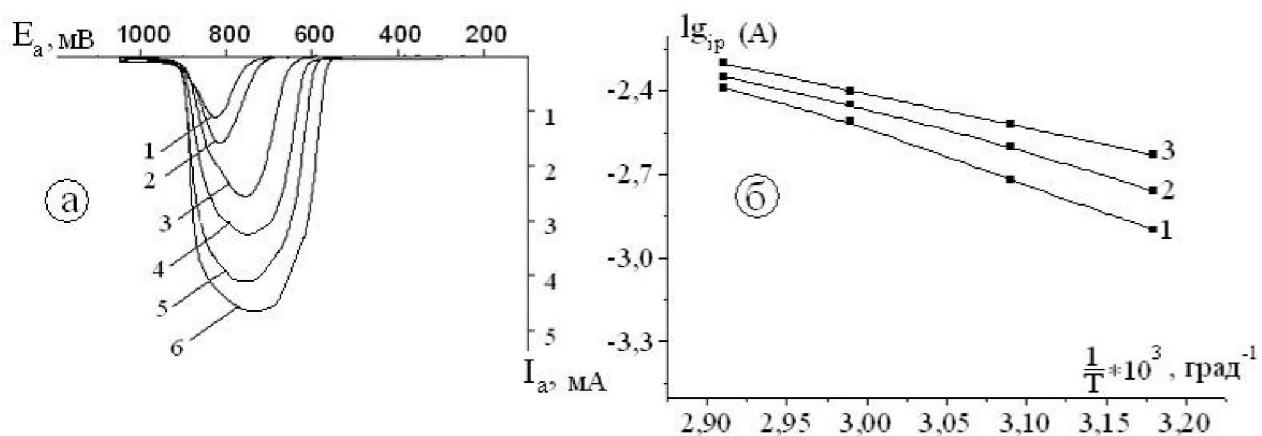


Рис. 5. Зависимость пика тока окисления от концентрации хлорида натрия при 50 мВ/с при анодной поляризации палладиевого электрода в 3н NaCl (1а), при постоянной ионной силе (2а). Зависимость логарифма пика тока от логарифма концентрации NaCl (1б), при постоянной ионной силе раствора (2б), (- – при ионной силе = 5 и pH = 1,5)



$V=50\text{ mB/c}, \text{NaCl} – 3\text{н}$

Рис. 6. Анодные полярограммы при различных температурах (а) 1 – 20; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 50; 5 – 60; 6 – 70 °С, и зависимость логарифма тока от 1/T при различных перенапряжениях (б), мВ: 1 – 358; 2 – 368; 3 – 430

держащем 0,1 М H_2PdCl_4 , и при различных концентрациях соляной кислоты, порядок реакции по хлору составил 2,2.

Исследовано влияние температуры на величину тока окисления палладия. Как видно из рисунка 6а, с повышением температуры величина максимума тока увеличивается. По методу С.В. Горбачева [5] рассчитана величина эффективной энергии активации (табл. 1). Она рассчитывалась из величины углового коэффициента зависимости $\lg_i - 1/T$ (рис. 6б). Величина энергии активации составила 7,01 – 11,2 кДж/моль, это позволяет полагать, что процесс анодного окисления палладия в растворе хлорида натрия характеризуется диффузионными ограничениями.

Таблица 1. Влияние перенапряжения анодного окисления палладия на эффективную энергию активации окисления металла

D E, мВ	358	368	430
E _{θφ} кДж/моль	11,2	8,7	7,01

Таким образом, методом снятия циклических потенциодинамических поляризационных кривых установлено, что с увеличением числа циклов, в области отрицательных потенциалов наблюдается обратное восстановление ионов палладия, а также появляется второй анодный пик окисления, который предположительно относится к

окислению образующейся черни. Показано, что существенное влияние на высоту максимума тока окисления палладия до двухвалентного состояния оказывают концентрация электролита, pH и температура раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коровин Н.В. // Коррозионные и электрохимические свойства палладия. М.: Металлургия, 1976. С. 43–61.
2. Буслава Т.М., Симанова С.А. // Состояние платиноевых металлов в солянокислых и хлоридных водных растворах. Палладий, платина, родий, иридий. “Координационная химия”. 1999. Т. 25. С. 165–176.
3. Neumann Th., Shurmann R. // Ber. Bunsengesellsch. Phys. Chem., 1963, Bd 67, № 6. Р. 601–608.
4. Кравцов В.И., Зеленский М.И. // Исследование механизма анодного растворения и электроосаждения палладия в хлоридных электролитах. Электрохимия, 1966. Т. 2. С. 1138–1143.
5. Левин А.И. // Теоретические основы электрохимии. М.: Металлургия, 1972. С. 365–367.

Резюме

Палладийдің натрий хлориді ерітіндісінде анодты еру механизмі потенциодинамикалық поляризациялық қысықтар түсіру әдісі арқылы анықталды. Электролит концентрациясының, ерітінді pH-ының және иондық күштің тотығу максимумына әсерлері қарастырылды.