

УДК 541.13; 661.892/088.8

Н.В. ГРУШИНА, М.Н. ЕГОРОВА, Р.Ш. НИГМЕТОВА, И.С. ЧАНЫШЕВА

## ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ РТ(IV) НА ТИТАНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ ИЗ ХЛОРИДНО-ХЛОРНОКИСЛОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Представлены вольтамперные данные электрохимического восстановления платины (IV) из хлоридно-хлорнокислых электролитов на титановом электроде. Показано, что процесс характеризуется одним пиком тока электровосстановления платины и протекает с кинетическим контролем. Определен потенциал начала электроосаждения платины на титане.

При изготовлении новых материалов в виде наночастиц или нанопокрытий предъявляются высокие требования к чистоте металлов платиновой группы [1, 2]. В качестве примесей часто выступают компоненты электролитов. Показана возможность получения однородных блестящих с прочным сцеплением с подложкой покрытий платиной. Одновременно уменьшалось содержание примесей Cl, S, P, что улучшило сопротивление высокотемпературному окислению [3].

В данной работе исследован процесс электровосстановления платины на титане из хлоридно-хлорнокислого электролита, не содержащего избытка сильно-адсорбирующихся лигандов или солей.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электроосаждение платины на титановом электроде исследовали на установке, состоящей из потенциостата ПИ-50-1, программатора ПР-8, регистратора ПДА-1, программу контролировали запоминающим осциллографом С-8-12. Электрод сравнения (нас. к. э.) соединялся с хлоридно-хлорнокислым электролитом переходным насыщенным раствором хлорида натрия с целью предотвращения образования малорастворимой соли хлорнокислого калия. Начальный потенциал (отн. н.в.э.) 1,04 В, амплитуда треугольной развертки потенциала в катодном, затем анодном направлении при вольтамперных измерениях 1,1 В, изменение скорости развертки – 10 ? 200 мВ·с<sup>-1</sup>. В расчетах значение потенциала насыщенного каломельного электрода принималось равным + 0,24 В без учета диффузионных и температурных скачков потенциалов в электролитах между электродом сравнения и рабочим раствором.

Полированый титановый электрод (7,02·10<sup>-2</sup> см<sup>2</sup>) во фторопластовом кожухе окисляли в кон-

центрированной азотной кислоте (ос.ч.) в течение 10 минут и промывали бидистиллированной водой.

Электровосстановление платины исследовали в электролите состава, моль·л<sup>-1</sup>: 2,1·10<sup>-3</sup> ÷ 2·10<sup>-2</sup> H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> + 2,0 HClO<sub>4</sub> при температуре деаэрированных растворов 70°C. По данным спектрофотометрических измерений в диапазоне 200-500 нм и обзоров [4 – 6] в концентрированных растворах хлорной кислоты могут образовываться аквохлорокомплексы [Pt(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>Cl<sub>6-n</sub>]<sup>(2-n)-</sup>, (n=1-2). В равновесных условиях преимущественно присутствуют хлоро- иmonoаквохлорокомплексы.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На чистом титановом электроде в растворе 2,0 HClO<sub>4</sub> моль·л<sup>-1</sup> катодное выделение водорода начинается при потенциале близком к 0,0 В (рис.1., кривая 1). По вольтамперограммам (рис.1., кривые 2 – 4) видно, что на титановом электроде электровосстановление платины характеризуется одним пиком тока восстановления Pt(IV) → Pt(0). Пики токов электровосстановления платины расположены положительнее потенциала начала выделения водорода на титане.

При повторении цикла поляризации через 10 минут наблюдается двухстадийное восстановление (рис.1., кривая 3'), как и на платиновом электроде Pt(IV) → Pt(II) → Pt(0) [7], вследствие наличия осадка платины на титане. С ростом скорости развертки потенциалы пиков токов сдвигаются в катодном направлении и при 200 мВ·с<sup>-1</sup> потенциал пика тока платины близок к току выделения водорода (рис.1., кривая 4).

Для определения потенциала начала электроосаждения платины на титане проводили поляризацию с изменением конечного потенциала развертки в пределах 0,49-0,19 В. Последователь-

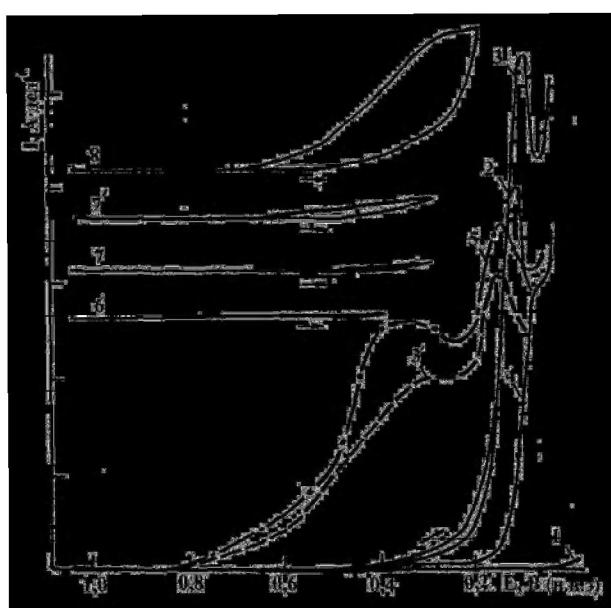


Рис. 1. Вольтамперограммы электровосстановления платины (IV) концентрация Pt(IV), моль·л<sup>-1</sup>: 1 – 0; 2 – 8 – 2 · 10<sup>-2</sup>; скорость развертки, мВ·с<sup>-1</sup>: 1,3 – 8 – 100; 2 – 50; масштаб тока, А·дел<sup>-1</sup>: 2 · 10<sup>-4</sup>, для 4 – 5 · 10<sup>-4</sup>; электроды: 1–4, 6 – Ti; 5 – Pt; 3', 7, 7', 8 – Pt<sub>oc</sub>/Ti

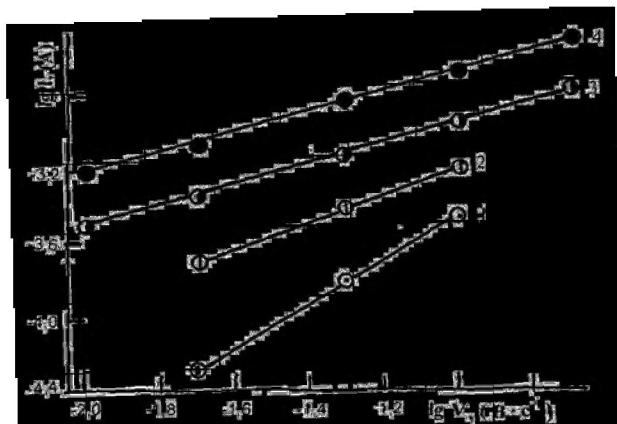


Рис. 2. Зависимость логарифма пика тока восстановления платины от логарифма скорости развертки потенциала на Ti – электроде. Концентрация H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, моль·л<sup>-1</sup>: 1 – 2 · 10<sup>-3</sup>; 2 – 5 · 10<sup>-3</sup>; 3 – 1 · 10<sup>-2</sup>; 4 – 2 · 10<sup>-2</sup>

ная поляризация до 0,49 и 0,39 В без очистки титана не изменяет ход вольтамперной кривой, что указывает на отсутствие электроосажденной платины при этих потенциалах. Кривые 7 и 7' получены последовательно на чистом титане и на том же электроде при повторной съемке. Изменение хода вольтамперной кривой 7' по сравнению с 7 указывает на присутствие платины, электроосажденной при потенциале 0,29 В. Третья съемка на том же электроде при потенциале 0,19 В (кривая 8) показывает существенное увеличение

типа тока в области потенциалов электродной реакции Pt(IV) > Pt(II), что обусловлено накоплением платины на титане.

Ход вольтамперметрических кривых чувствителен к наличию наноколичеств платины на поверхности титана, что может быть использовано для установления вероятности протекания реакции фазового обмена при контакте платинового раствора с поверхностью титанового электрода. Фазовый обмен (цементацию) применяют для извлечения электроположительных металлов платиновой группы с помощью электроотрицательных металлов Mg, Cd, Zn, Fe, Al и др. [8, 9]. Титан также обладает значительным электроотрицательным потенциалом [10] и его оксидная пленка имеет пористость [11].

Влияние реакции фазового обмена было изучено путем длительной выдержки титанового катода в платиновом растворе с последующим снятием вольтамперных кривых. Установлено, что ход кривых не изменяется при контакте раствора с электродом в течение 72 часов, что указывает на отсутствие реакции фазового обмена. Данная реакция не может повлиять на результаты определения выходов по току платины при образовании слоев наноразмерной толщины, на сцепление осадка с подложкой и формирование катодных осадков.

Зависимость пика тока восстановления платины от корня квадратного из скорости развертки потенциала прямолинейна. Угловые коэффициенты зависимостей  $\lg I_p - \lg V$  близки к теоретическому значению 0,5 [12] при концентрации платины  $(1 – 2) \cdot 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup> (рис. 2, прямые 3, 4) и значительно увеличиваются в случае уменьшения концентрации платинового раствора.

Логарифмические зависимости  $\lg I_p - \lg C_{\text{Pt(IV)}}$  (рис. 3) являются прямолинейными и угловые коэффициенты остаются постоянными и равными 1 при скоростях развертки потенциала 10 – 200 мВ·с<sup>-1</sup>.

Можно предположить, что заниженные токи при малой концентрации платины обусловлены ее электроосаждением лишь на более активных участках поверхности титана. Изменение содержания платины в пределах  $1 \cdot 10^{-2} \div 2 \cdot 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup> не влияет на концентрационный параметр процесса, что указывает на более равномерное распределение электроосажденной платины на поверхности титана.

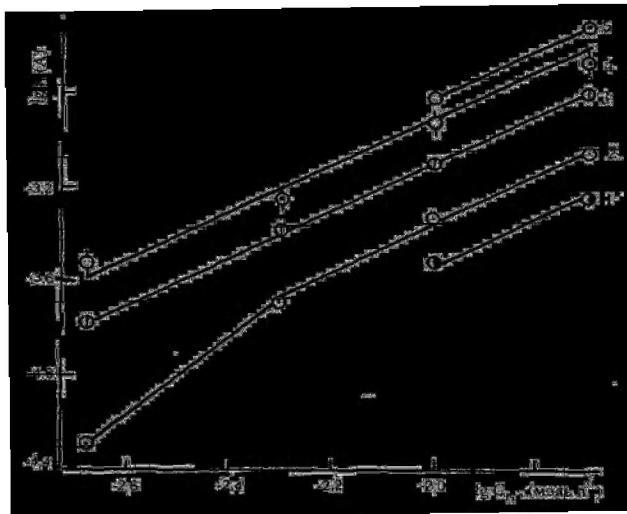


Рис. 3. Зависимость логарифма пика тока восстановления платины от логарифма концентрации  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  на Ti – электроде в 2 моль·л<sup>-1</sup>  $\text{HClO}_4$ . Скорость развертки потенциала, мВ·с<sup>-1</sup>: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 50; 4 – 100; 5 – 200

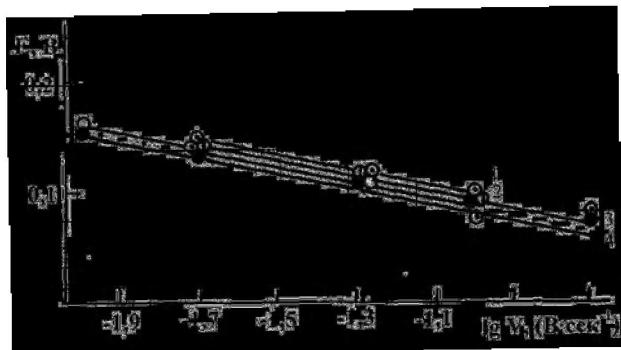


Рис. 5. Зависимость потенциалов пика тока восстановления платины (IV) на Ti-электроде от логарифма скорости развертки потенциала. Концентрация  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , моль·л<sup>-1</sup>: 1 –  $2,1 \cdot 10^{-3}$ ; 2 –  $5 \cdot 10^{-3}$ ; 3 –  $1 \cdot 10^{-2}$ ; 4 –  $2 \cdot 10^{-2}$

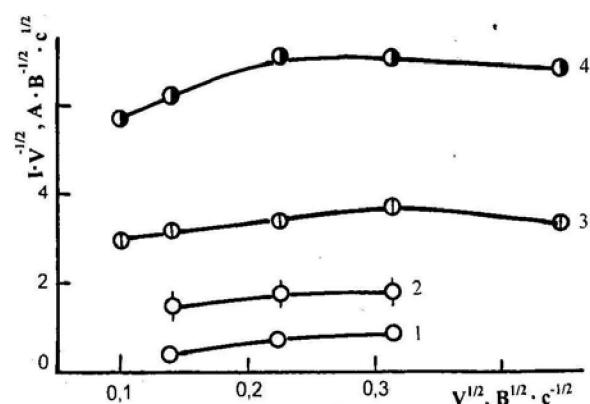


Рис. 4. Зависимость  $I_p \cdot v^{1/2} - v^{-1/2}$  на Ti – электроде в 2 моль·л<sup>-1</sup>  $\text{HClO}_4$ . Концентрация  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , моль·л<sup>-1</sup>: 1 –  $2,1 \cdot 10^{-3}$ , 2 –  $5 \cdot 10^{-3}$ , 3 –  $1 \cdot 10^{-2}$ , 4 –  $2 \cdot 10^{-2}$

Для установления влияния адсорбции на электродный процесс проведен анализ вольтамперных зависимостей в координатах:  $I_p \cdot v^{-1/2} - v^{-1/2}$ . На Ti – электроде в хлоридно-хлорнокислых электролитах эти зависимости незначительно возрастают со скоростью развертки потенциала (рис.4), что может свидетельствовать о заметном вкладе адсорбции в кинетические данные. На эти результаты возможно также влияние изменения величины поверхности платиновых осадков на титане.

Потенциал пика тока сдвигается в катодном направлении при росте скорости развертки, что

указывает на кинетические ограничения скорости электровосстановления платины на титановом электроде.

Угловой коэффициент линейных зависимостей  $E_p - \lg v$  (рис.5) составляет -70 мВ, что близко к теоретическому значению  $RT/bnF = -68$  мВ для процесса с лимитирующей стадией переноса первого электрона, протекающего при температуре 70°C [12].

В соответствии с наблюдаемыми угловыми коэффициентами зависимостей:  $\lg I_p - \lg C_{\text{Pt(IV)}}$ , равным 1;  $\lg I_p - \lg v$ , близкими к 0,5;  $E_p - \lg v$ , составляющим -70 мВ, можно сделать заключение о том, что процесс электровосстановления платины (IV) на титановом электроде имеет кинетические параметры, характеризующие процесс с лимитирующей стадией переноса первого электрона при  $b = 0,5$  и  $n = 1$ .

Кинетика и механизм процесса зависят от материала электрода. На платиновом электроде показано [7] наличие замедленной адсорбционной стадии в электродной реакции  $\text{Pt(IV)}^{\text{редл.}} \rightarrow \text{Pt(II)}$  и быстрой стадии образования металлической платины  $\text{Pt(II)}^{\text{быстр}} = \text{Pt(0)}$ . На титановом электроде электровосстановление платины (IV) начинается при потенциале 0,29 В и пик тока имеет кинетические параметры, характеризующие процесс с лимитирующей стадией переноса первого электрона при  $b = 0,5$  и  $n = 1$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Драгоценные металлы, драгоценные камни. 2005, №1. С.132-137. Цит. по РЖХ, 2006, №1, 01 – 19Н.55

2 Михайлова Л.А., Касаткин Э.В., Касаткин В.Э., Прутченко С.Г. Особенности изготовления высоко коррозион-

ностойких электродных материалов на основе Ti, Ta, Nb, и W с тонкослойным гальваническим платиновым покрытием. // Электрохимия. – 2000. – Т.36, № 8. С.982-990

3 US patent. 6306277, (2001), МПК' C25D 3/00. Цит. по РЖХ 2002, 02.21-19 Л. 329 П

4 Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В., Федоренко Н.В., Шленская В.И., Бельский Н.К. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука., 1972. 613 с.

5 Печенинук С.И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на поверхности неорганических сорбентов. – Л.: 1991. 248 с.

6 Буслеева Т.М., Симанова С.А. Состояние платиновых металлов в солянокислых и хлоридных водных растворах. Палладий, платина, родий, иридий. // Координац. химия, 1999. – Т.25, № 3. С.165-176

7 Егорова М.Н., Грушшина Н.В // Известия НАН РК, серия хим. 2004, №2. С. 109-112

8 Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В., Борбат В.Ф., Никишин М.В., Стрижко Л.С. Металлургия благородных металлов. М., 1987. 432 с.

9 Меретуков М.А., Орлов А.М. Металлургия благородных металлов. М., 1991. 416 с.

10 Добош Д. Электрохимические константы. – М.: Мир, 1980. – 365с.

11 Ажогин Ф.Ф., Беленъкий М.А., Галль И.Е. Гальванотехника. М.: Металлургия, 1987. 736 с.

12 Делахей П. Новые приборы и методы в электрохимии. – М., 1957. 509с.

### **Резюме**

Хлорид-хлорлықышқыл электролиттерінде титан электродында вольтамперометриялық үшбұрышты потенциал өзгерту әдісімен алғынған платинаның (IV) электрохимиялық тотықсыздану мәліметтері берілген. Процесс платинаның (IV) электрототықсыздануның бір пик тоғымен сипатталады және кинетикалық бақылауден өтеді. Платинаның титанда электротұнбасын алу потенциалының бастапқы мәні анықталған.

*РГП «Институт органического катализа  
и электрохимии им. Д. В. Сокольского» МОН РК,  
г. Алматы*

*Поступила 09.03.2008 г.*