

Н.В. ГРУШИНА, М.Н. ЕГОРОВА, И.С. ЧАНЫШЕВА

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ Pt(IV) НА ТИТАНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ ИЗ СУЛЬФАМАТСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ

Представлены вольт-амперные данные электрохимического восстановления платины (IV) в сульфаматсодержащих электролитах на титановом электроде. Показано, что процесс характеризуется одним пиком тока электро-восстановления платины и протекает с кинетическим контролем.

Платинированные титановые электроды применяются в качестве нерастворимых анодов в электрохимическом производстве, гальванотехнике и для катодной защиты подводных сооружений [1–6]. Совершенствование нанесения тонкослойных платиновых покрытий на различные металлы (Ti, Ta, Nb, W) является актуальной проблемой в связи с возможностью гальванического платинирования этих материалов при изготовлении игл-зондов манипуляторов туннельных микроскопов, основного прецизионного инструмента современных нанотехнологий [7]. При массовом производстве электронных приборов на основе наноразмерных изделий резко возрастет потребление зондов. Сульфаматсодержащие растворы применяются для получения покрытий как электроотрицательных, так и электроположительных металлов. Электроосаждение проводят из растворов двух типов – кислых и щелочных [1–3, 8]. В кислых электролитах сульфаминовая кис-

лота проявляет амфотерные свойства и медленно разрушается, особенно при повышении температуры, что влияет на качество гальванопокрытий.

В связи с тем что гидролиз замедляется в присутствии хлоридов, они вводятся в состав сульфаматсодержащих электролитов для повышения их устойчивости и улучшения качества покрытий [8].

Щелочные электролиты на основе сульфаматных солей применяются в промышленности для электроосаждения платиновых металлов и их сплавов [1–3, 9]. Гидролиз сульфаматов в щелочной среде не наблюдается [8]. Регулирование pH в пределах 8–9 осуществляют введением раствора амиака, и в ходе эксплуатации происходит его значительное испарение. Это ухудшает производственные условия, требуется корректировка состава раствора и невозможна интенсификация процесса за счет повышения температуры

[1, 8]. В связи с отмеченными особенностями поведения сульфаминовой кислоты в различных условиях целесообразен поиск новых электролитов платинирования. В данной работе представлены результаты изучения электроосаждения платины на титановом катоде из хлоридно-хлорнокислых сульфаматсодержащих растворов.

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. Начальный потенциал (отн. н.в.э.) 1,04 В, конечные – +0,54 ÷ -0,06 В, изменение скорости развертки – 20 ÷ 200 мВ·с⁻¹.

Подготовка титанового электрода (торец проволоки во фторопластовом кожухе с площадью поверхности $7,07 \cdot 10^{-2}$ см²) заключалась в химической обработке «царской водкой», полировании и окислении поверхности концентрированной азотной кислотой. Степень оксидирования поверхности титана регулировали электрохимическим методом, задавая начальный потенциал.

Электролиты имели состав, моль·л⁻¹: 1·10⁻² H₂PtCl₆ + на фоне (2-х) HClO₄ + x NH₂SO₃H, при x: 0; 0,1; 0,2; 1,0; температура деаэрированных растворов 70 °C.

Спектрофотометрические данные в УФ- и видимой областях длин волн, характеризующие ионное состояние платины, показывают, что в сильнокислых растворах хлорной кислоты плата (IV) присутствует преимущественно в виде аквахлоридных комплексов [10, 11]. Спектры раствора, содержащего 0,2 моль·л⁻¹ сульфаминовой кислоты, указывают на присутствие платины в виде сульфаматсодержащих комплексных ионов, характеризующихся широкими максимумами светопоглощения при 200–300 и 300–400 нм.

Вольт-амперные зависимости электровосстановления платины (IV) на титановом электроде в растворе, содержащем сульфаминовую кислоту, показывают (рис. 1), что процесс протекает с высоким перенапряжением и характеризуется одним пиком тока.

Токи восстановления платины (IV) прямолинейно зависят от корня квадратного из скорости развертки потенциала (см. врезку на рис. 1), и значения близки между собой для хлоридно-хлорнокислых растворов и в присутствии сульфаминовой кислоты до 0,2 моль·л⁻¹.

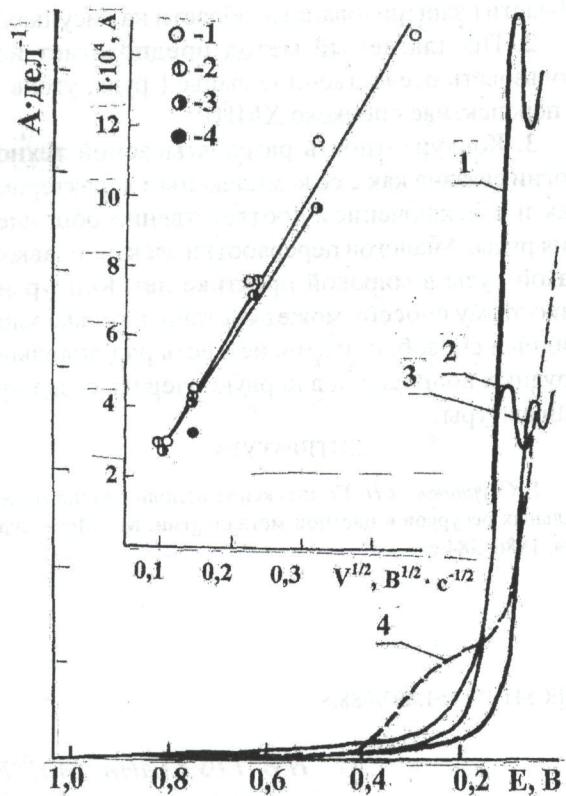


Рис. 1. Вольтамперограммы электродных процессов на Ti-электроде и зависимость пика тока электровосстановления платины (IV) от корня квадратного из скорости развертки потенциала (врезка). Масштаб тока, А·дел⁻¹: 1, 4 – 1·10⁴; 2, 3 – 2·10⁴; скорость развертки 50 мВ·с⁻¹

Составы растворов, (моль·л⁻¹): H₂PtCl₆ – 1·10⁻², на фоне (2-х) HClO₄ + NH₂SO₃H, при x: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 1,0

По вольтамперограммам 1, 3 (рис. 2) видно, что на титановом электроде происходит прямое восстановление Pt(IV) до Pt(0) (кривая 1). При повторном цикле поляризации (кривая 2) восстановление на электроосажденной платине на титане подобно процессу на платиновом электроде, на котором наблюдаются два пика тока (кривая 3): Pt(IV) до Pt(II) и Pt(II) до Pt(0).

При изменении конечного потенциала развертки от +0,54 до +0,24 В (рис. 2, кривые 4–7) прямой и обратный ход кривых совпадает, что указывает на отсутствие существенного изменения состояния поверхности титанового электрода и электроосаждения платины. При конечном потенциале +0,19 В отличие прямого и обратного хода обусловлено началом восстановления платины (рис. 2, кривая 8), которое ускоряется при дальнейшем сдвиге потенциала в катодном направлении до +0,14 В (рис. 2, кривая 9).

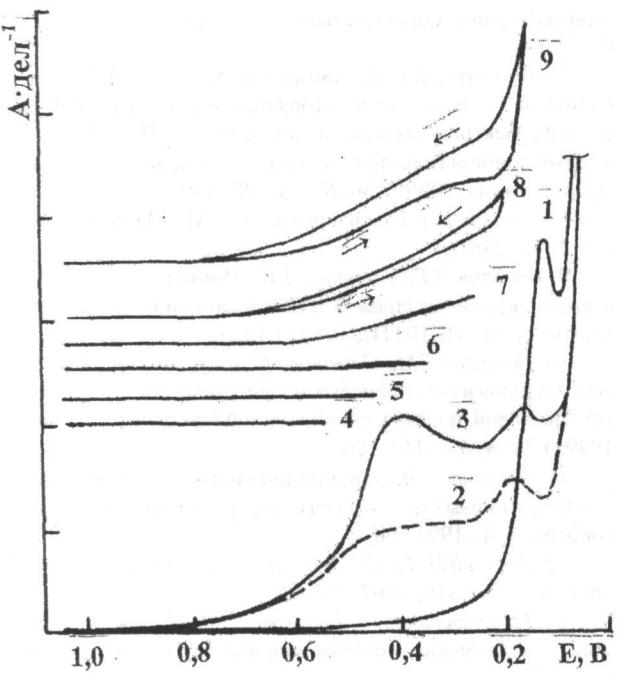


Рис. 2. Вольтамперограммы электровосстановления платины (IV). Масштаб тока – $2 \cdot 10^{-4}$ А·дел $^{-1}$, скорость развертки 50 мВ·с $^{-1}$.

Составы растворов (моль·л $^{-1}$):

Pt(IV) – $1 \cdot 10^{-2}$ на фоне 1,9 HClO $_4$ + 0,1 NH $_2$ SO $_3$ H, на электродах: 1 – Ti; 2 – Pt $_{\text{oc}}$ /Ti; 3 – Pt

Зависимости логарифма пиков тока от логарифма скорости развертки потенциала (рис. 3) являются прямолинейными с угловыми коэффициентами, близкими к 0,5, как для хлоридно-хлорнокислого раствора, так и в присутствии сульфаминовой кислоты.

Потенциалы пиков токов электровосстановления платины зависят от логарифма скорости развертки потенциала (рис. 4), прямые имеют угловые коэффициенты близкие к -70 мВ и совпадают для хлоридно-хлорнокислого раствора и содержащего 0,1 моль·л $^{-1}$ сульфаминовой кислоты. Увеличение концентрации сульфаминовой кислоты до 0,2 моль·л $^{-1}$ приводит к сдвигу потенциалов токов пиков в катодном направлении и уменьшению углового коэффициента до -60 мВ. Данные указывают на необратимость процесса электровосстановления платины [12, 13]. Для электровосстановления при температуре 70 °C с участием одного электрона значение углового коэффициента зависимости $E_p - \lg v$, составляет -68 мВ, что близко к экспериментальному.

Присутствие низкой концентрации сульфаминовой кислоты существенно не повлияло на по-

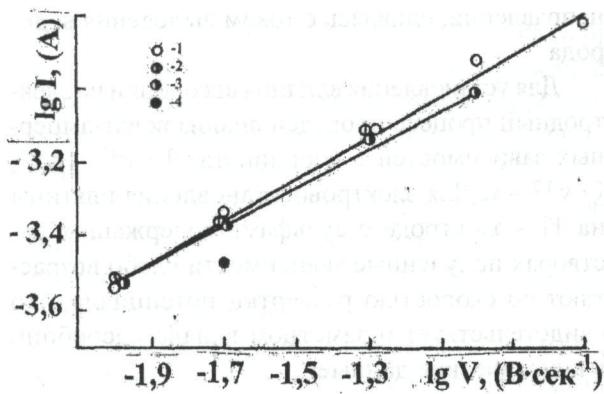


Рис. 3. Зависимость логарифма пика тока электровосстановления платины (IV) от логарифма скорости развертки потенциала на Ti-электроде.

Концентрация, моль·л $^{-1}$: $1 \cdot 10^{-2}$ H₂PtCl $_6$ на фоне (2-x) HClO $_4$ + x NH $_2$ SO $_3$ H, при x: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 1,0

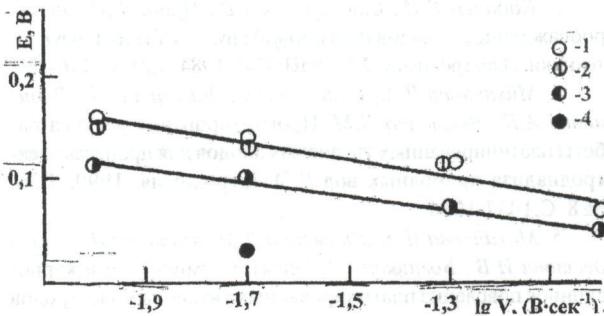


Рис. 4. Зависимость потенциалов пиков токов восстановления платины (IV) на Ti-электроде от логарифма скорости развертки потенциала.

Концентрация (моль·л $^{-1}$): $1 \cdot 10^{-2}$ H₂PtCl $_6$ на фоне (2-x) HClO $_4$ + x NH $_2$ SO $_3$ H, при x: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 1,0

тенциал начала восстановления платины, потенциалы пиков токов и кинетику процесса по сравнению с данными для процесса на фоне чистых 2,0 моль·л $^{-1}$ растворов хлорной кислоты.

Вольт-амперные кривые для растворов, содержащих высокую концентрацию сульфаминовой кислоты (1,0 моль·л $^{-1}$), отличаются появлением волны в более положительной области потенциалов, $E_{1/2} = 0,27$ В. Для выяснения природы волны требуются дополнительные исследования. Суммарный пик тока оказывается ниже по сравнению с токами, полученными для разбавленных растворов сульфаминовой кислоты. Потенциал этого пика сдвигается в катодном направлении настолько, что его можно обнаружить лишь при малой скорости развертки потенциала (20 мВ·с $^{-1}$), и он равен 0,02 В. При скорости развертки потенциала 50 мВ·с $^{-1}$ пик тока сдвигается в катодном

направлении, сливаясь с током выделения водорода

Для установления влияния адсорбции на электродный процесс проведен анализ вольт-амперных зависимостей в координатах $I_p \cdot v^{1/2} - v^{-1/2}$, $I_p \cdot v^{1/2} - v$. Для электровосстановления платины на Ti – электроде в сульфаматсодержащих растворах полученные зависимости слабо возрастают со скоростью развертки потенциала, что свидетельствует о заметном вкладе адсорбции в кинетические данные.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хотянович С.И. Электроосаждение металлов платиновой группы. Вильнюс: Мокслас, 1976. 148 с.

2. Грилихес С.Я., Тихонов К.И. Электролитические и химические покрытия. Теория и практика. Л.: Химия, 1990. 288 с.

3. Каданер Л.И., Слюсарская Т.В., Чумак Е.В. Электроосаждение металлов платиновой группы // Итоги науки и техники. Электрохимия. М.: ВИНТИИ, 1984. Т.21. С. 176-227.

4. Михайлова Л.А., Иванова Л.С., Багацкая Т.Г., Рабинович А.Б., Якименко Л.М. Прогнозирование ресурса работы платинированных титановых анодов для процесса электролиза природных вод // Электрохимия, 1990. Т.26, № 8. С.1037-1040.

5. Михайлова Л.А., Якименко Л.М., Иванова Л.С., Модестова И.В., Богацкая Т.Г. Электрохимическое и коррозионное поведение платинированных титановых электродов при катодной поляризации в морской воде // Электрохимия. 1991. Т.27, № 12. С.1609-1613.

6. Касаткин Э.В., Небурчилова Е.Б., Седельников Н.Г., Фатюшин А.М. Малоизнашиваемые аноды с текстуриро-

ванным платиновым покрытием // Электрохимия. 1992. Т.28. С.675-680.

7. Михайлова Л.А., Касаткин Э.В., Касаткин В.Э., Прутченко С.Г. Особенности изготовления высококоррозионностойких электродных материалов на основе Ti, Ta, Nb, и W с тонкослойным гальваническим платиновым покрытием // Электрохимия. 2000. Т.36, № 8. С.982-990.

8. Садаков Г.А. Гальванопластика. М.: Машиностроение, 1987. 288 с.

9. Бондарь В.В., Гринина В.В., Павлов В.Н. Электроосаждение двойных сплавов. // Итоги науки и техники. Электрохимия. М.: ВИНТИИ, 1980. Т.16. 331 с.

10. Буслаева 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.

11. Печеник С.И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на поверхности неорганических сорбентов. Л., 1991. 248 с.

12. Делахай П. Двойной слой и кинетика электродных процессов. М.: ИЛ, 1967. 337 с.

13. Горюховская В.И., Горюховский В.М. Практикум по электрохимическим методам анализа. М.: Высшая школа, 1983. 96 с.

Резюме

Сульфаматты электролиттерде титан электродында платинаның (IV) электрохимиялық тотықсыздануының вольтамперлік мәліметтері берілген. Процесс платинаның (IV) электрототықсыздануының бір пик тоғымен сипатталады және кинетикалық бақылаумен етеді.

Институт органического катализа

и электрохимии им. Д. В. Сокольского МОН РК,

г. Алматы

Поступила 18.04.2007 г.