

УДК 541.13

КВАЗИТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ ПАЛЛАДИЕВЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ

Т. Я. Сафонова, О. А. Петрий, И. М. Паписов*

(кафедра электрохимии)

Методом квазиплатного электроосаждения синтезированы осадки палладия из растворов, содержащих добавки полиэтиленгликоля и поливинилпирролидона. Полученные осадки обладают высокоразвитой удельной поверхностью, высокой сорбционной емкостью по отношению к водороду и электрокаталитической активностью в реакции восстановления нитрат-анионов. Обнаружена тенденция к увеличению удельной поверхности осадков с ростом длины цепи полимерной добавки.

Среди многочисленных, разработанных в последние годы методов приготовления наноструктурированных материалов важное место занимают темплатные синтезы [1, 2], т.е. осаждение твердых фаз в пористые матрицы. Сравнительно недавно было обнаружено, что химическое и электрохимическое осаждение металлов из растворов с добавками некоторых высокомолекулярных органических соединений позволяет получать частицы, повторяющие характерные пустоты в структуре молекул этих соединений [3–7]. Такой метод синтеза наноструктур правильней называть квазиплатным методом [2]. Синтезируемые темплатным и квазиплатным методами структуры, как правило, обладают высокоразвитой поверхностью, узким размерным распределением и высокой упорядоченностью формы фрагментов. В [4, 6] было исследовано влияние добавок водорастворимых соединений – полиэтиленгликоля (ПЭГ) и поливинилпирролидона (ПВП) – на свойства осадков металлов группы платины, получаемых химическим восстановлением солей этих металлов в растворах. При этом были получены порошки с сильно развитой поверхностью и высокой каталитической активностью. Основываясь на результатах работ [4, 6], мы предприняли попытку электросинтеза палладиевых наноструктур из растворов с добавками ПЭГ и ПВП.

Экспериментальная часть

Квазиплатный синтез палладиевых наноструктурированных осадков был осуществлен путем электрохимического осаждения палладия на платиновую подложку из водных растворов 0,1 мас. % $\text{PdCl}_2 + 1 \text{ M HCl}$ с добавками ПЭГ и ПВП. Использовали полимеры с различным молекулярным весом (ПЭГ 1000 и 40000, ПВП 20000 и 360000). Варьировали также концентрацию добавок полимера в растворе. Осаждение проводили при постоянном потенциале 0,2 или 0,25 В**. В качестве подложек использовали пластинки из платиновой фольги толщиной 0,2 мм с видимой поверхностью 1 и 4 см². Предобработка подложки включала травление в кипящей царской

водке и последующие анодную и катодную поляризацию в 0,1 М H_2SO_4 . Ток осаждения составлял 0,15–0,6 мА/см² видимой поверхности подложки. После осаждения электрод поляризовали анодно и катодно в растворе 0,1 М H_2SO_4 . Дальнейшие измерения проводили в растворе 0,5 М H_2SO_4 . Опыты выполняли при комнатной температуре $20 \pm 2^\circ$.

Расчет показывает, что при 100%-м выходе палладия по току при выбранных нами временах осаждения должны получаться осадки весом $\sim 1 \text{ мг/см}^2$. Вес осадков, полученных из растворов с добавками ПЭГ и ПВП, непосредственно после получения и высушивания составлял 0,3–0,7 и 0,5–1,1 мг соответственно, т.е. в большинстве случаев был ниже расчетной величины. Это позволяет исключить присутствие в осадках значительных количеств полимеров. Некоторая потеря веса осадка (до 10%) после электрохимических измерений и высушивания может быть связана с удалением полимера. Вместе с тем, как показано ниже, целый ряд данных указывает на то, что некоторое количество полимера остается в осадке.

В литературе приведены данные, свидетельствующие о возможности адсорбции ПЭГ [4, 7] и ПВП [6] на металлах платиновой группы. В связи с этим были измерены тестовые потенциодинамические кривые на палладированном платиновом электроде (осажденном при 0,25 В из подкисленного раствора хлорида палладия, не содержащего высокомолекулярных веществ) и на платинированном платиновом электроде в растворах H_2SO_4 с добавками 1,1 и 0,44 г/л ПВП-360000 и ПЭГ-40000 соответственно. Полученные потенциодинамические кривые не обнаруживают значительных изменений в водородной и кислородной областях по сравнению с кривыми, измеренными в растворах без полимерных добавок. Это означает, по-видимому, что адсорбция ПЭГ и ПВП либо мала, либо практически не препятствует адсорбции водорода и кислорода. В растворах ПЭГ на Pt/Pt наблюдается максимум тока в двойнослойной области при потенциале около 0,65 В, т.е. в области, характерной для окисления моноуглеродных частиц – продуктов адсорбции метанола и ряда других

* Московский государственный автомобильно-дорожный институт (технический университет). 125829 Москва, Ленинградский пр., 64).

** Потенциалы приведены относительно обратимого водородного электрода в растворе 0,5 М H_2SO_4 .

органических соединений. Возможно, такие частицы образуются либо при частичном разложении ПЭГ в ходе контакта с Pt, либо из примесей в исходном полимере.

Из растворов, содержащих ПЭГ, получают матовые палладиевые осадки черного цвета (Pd–ПЭГ). В отличие от этого, добавки ПВП способствуют получению светлых палладиевых осадков с серебристым блеском (Pd–ПВП). Адгезия полученных осадков к платиновой подложке сильнее, чем для приготовленных без полимерных добавок.

Результаты и обсуждение

Зависимость характеристик осадков от молекулярного веса полимерных добавок. Для выяснения оптимального состава раствора осаждения и оптимального молекулярного веса полимерных добавок нами были приготовлены серии электродов из растворов, содержащих различное количество ПЭГ и ПВП разного молекулярного веса. Свойства осадков оценивали по двум характеристикам: удельной площади поверхности ($S_{уд}^0$), рассчитанной по десорбции кислорода из потенциодинамических кривых [8], и сорбционной способности по отношению к водороду (H/Pd), рассчитанной из равновесных кривых заряжения, измеренных от $E_r = 30$ мВ. Результаты этих измерений сведены в таблице. Из таблицы видно, что наиболее высокими характеристиками, существенными для каталитических приложений, обладают палладиевые осадки, полученные в присутствии полимеров с большим молекулярным весом (ПЭГ-40000 и ПВП-360000). Следует отметить, что при химическом осаждении Pd в присутствии ПВП была получена обратная зависимость от молекулярного веса полимерной добавки [6]. Для выяснения этого вопроса необходимо специальное исследование для большего набора полимерных добавок с различными молекулярными весами.

Из растворов в добавками 4,4 г/л ПЭГ-40000 и 11,2 г/л ПВП-360000 были приготовлены электроды на платиновых подложках с видимой поверхностью 4 см² для более подробных исследований, результаты которых изложены ниже.

Потенциодинамические кривые. Форма потенциодинамических кривых Pd–ПЭГ в растворе 0,5 М Н₂SO₄ в интервале 0,1–1,3 В (рис. 1) напоминает форму кривых

Характеристики палладиевых осадков, полученных из растворов с добавками полимеров

Молекулярный вес полимерной добавки	Концентрация полимерной добавки, г/л	E_{oc} , В	$S_{уд}^0$, м ² /г	H/Pd
1000 ПЭГ	4,4	0,2	9,5±2	0,37±0,07
40000 ПЭГ	4,4	0,2	42±14	1,34±0,5
		0,25	51±2	1,02±0,1
20000 ПВП	2,24	0,25	14±2	0,76±0,08
	11,2	0,2	16±2	0,6±0,05
360000 ПВП	2,24	0,2	26±6	1,025±0,2
	11,2	0,25	34±2	0,82±0,05

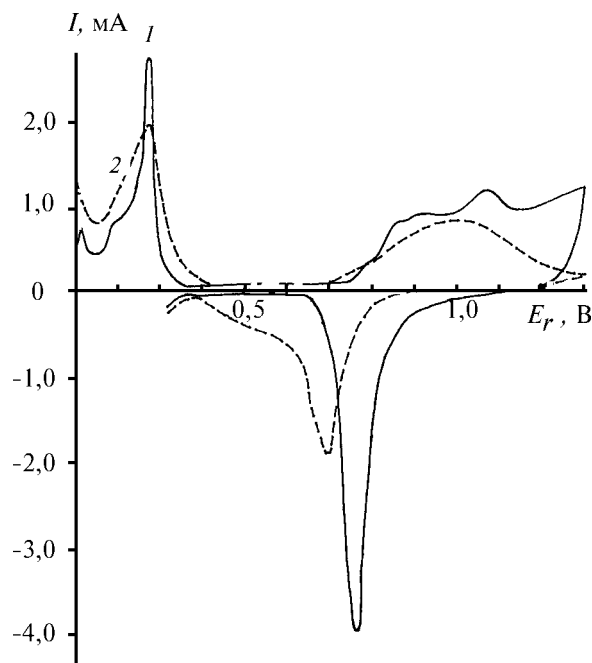


Рис. 1. Потенциодинамические кривые Pd/Pt-электродов, осажденных из растворов с добавками 4,4 г/л ПЭГ-40000 (1) и 11,2 г/л ПВП-360000 (2) в 0,5 М Н₂SO₄

высокодефектных палладиевых электродов, осажденных при потенциалах гидридообразования из растворов PdCl₂ без полимерных добавок [9, 10]. В частности, это касается положения и высот четких максимумов тока в водородной области и соотношения зарядов кислородной и водородной областей. Последнее, как и в случае дефектных осадков, полученных в отсутствие полимера, приближается к двум, что может указывать на высокую истинную площадь поверхности этих осадков. Площадь поверхности электродов была также рассчитана по затратам заряда на десорбцию атомов меди, осажденных из раствора 0,5 М Н₂SO₄+0,01 М CuSO₄ [11]. Для Pd–ПЭГ истинные площади поверхности по десорбции кислорода (от 1,3 В) и меди совпадают и соответствуют $S_{уд} \approx 50$ м²/г. Следует отметить, что электролитические осадки палладия, полученные в отсутствие полимеров, имеют истинные площади поверхности, не превышающие 10 м²/г [8].

Потенциодинамические кривые, измеренные на осадках Pd–ПВП (рис. 1), имеют менее четкие водородные максимумы и свидетельствуют о затруднениях при адсорбции и десорбции кислорода. В частности, заряды адсорбции и десорбции кислорода отличаются и сильно зависят от скорости развертки. Все это может свидетельствовать о стерических затруднениях, связанных с присутствием полимера в осадках.

Истинные площади поверхности осадков, оцененные по десорбции кислорода, достаточно высоки и соответствуют $S_{уд}^0 \approx 34$ м²/г. В то же время, площади поверхности, рассчитанные по десорбции меди [11], оказываются приблизительно в четыре раза меньше и соответствуют $S_{уд}^{Cu} \approx 8$ м²/г. Таким образом, несмотря на то, что, судя по форме потенциодинамической кривой, адсорбция кислорода на Pd–ПВП затруднена, количество адсорбирован-

ного кислорода в несколько раз превышает количество адсорбированной меди. Можно предположить, что оставшиеся в осадке молекулы ПВП могут образовывать комплексы с атомами меди. В результате частицы меди оказываются прочно связанными на поверхности электрода и не десорбируются, т.е. величина $S_{уд}^{Cu}$ оказывается заниженной. С другой стороны, форма потенциодинамической кривой на Pd–ПВП (рис. 1, кривая 2) позволяет предположить, что при анодной развертке при потенциалах кислородной области наряду с адсорбцией кислорода может протекать и ионизация палладия. При этом адсорбированные молекулы полимера связывают ионы палладия, которые при катодной поляризации разряжаются. Вклад этого процесса завышает величину $S_{уд}^O$. Для выяснения причин такого отличия требуется дополнительное исследование.

Кривые заряжения. Равновесные кривые заряжения (рис. 2), измеренные на полученных электродах от потенциала 30 мВ, демонстрируют площадки $\alpha \leftrightarrow \beta$ перехода при потенциалах 55–62 мВ, что несколько ниже, чем для обычных Pd/Pt электродов, осажденных при 250 мВ, и близко к потенциалам $\alpha \leftrightarrow \beta$ перехода для высокодефектных электродов [8, 9]. Содержание водорода при равновесном давлении, равном 0,1 атм, характеризуемое как атомное отношение H/Pd, для некоторых осадков достигает или даже превышает 1 (см. таблицу). Как и для высокодефектных осадков палладия, наблюдается не только удлинение площадки $\alpha \leftrightarrow \beta$ перехода, но также и увеличение содержания водорода в α -фазе гидрида Pd.

Восстановление нитрат-анионов. Для оценки электрокаталитической активности полученных палладиевых осадков были измерены стационарные потенциостатические поляризационные кривые в подкисленных растворах 0,1 М KNO_3 (рис. 3, 4). Раствор нитрата калия вводили при потенциале 500 мВ. Затем потенциал электрода изменяли в сторону более отрицательных значений с шагом 25–50 мВ и выдерживали каждое значение потенциала до установления стационарного значения тока. На поляризационных кривых Pd–ПЭГ и Pd–ПВП наблюдается пик при потенциале около 150 мВ. При изменении потенциала в

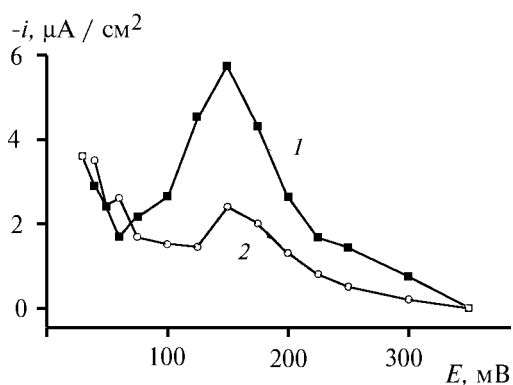


Рис. 2. Кривые заряжения Pd/Pt-электродов, осажденных из растворов с добавками 4,4 г/л ПЭГ-40000 (1) и 11,2 г/л ПВП-360000 (2) в 0,5 М H_2SO_4

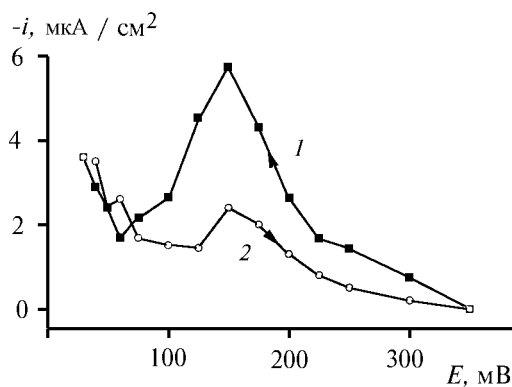


Рис. 3. Стационарные потенциостатические поляризационные кривые Pd/Pt-электрода, осажденного из раствора с добавкой 4,4 г/л ПЭГ-40000 в 0,5 М H_2SO_4 + 0,1 М KNO_3

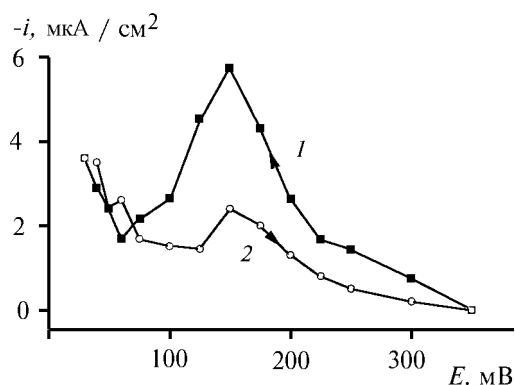


Рис. 4. Стационарные потенциостатические поляризационные кривые Pd/Pt-электрода, осажденного из раствора с добавкой 11,2 г/л ПВП-360000 в 0,5 М H_2SO_4 + 0,1 М KNO_3

обратном направлении восстановление NO_3^- тормозится продуктами восстановления, прочно адсорбированными на поверхности электрода, что приводит к более низкой скорости реакции [12]. Для осадков Pd–ПЭГ токи восстановления, рассчитанные на истинную площадь поверхности, совпадают с токами на обычных Pd/Pt электродах [12]. Для осадков Pd–ПВП расчет на удельную поверхность по десорбции меди дает удельные скорости, существенно превышающие величины токов, зафиксированные в [12]. Основное качественное отличие в каталитическом поведении двух исследуемых типов электродов наблюдается при низких потенциалах: на Pd–ПВП ток не спадает до нуля при приближении к $E_r = 0$.

Таким образом, с помощью квазитемплатного электролитического осаждения палладия из растворов хлорида палладия, содержащих полиэтиленгликоль и поливинилпирролидон, получены осадки палладия с высокими удельными поверхностями. Проявляется тенденция к увеличению удельной площади поверхности осадков с ростом длины цепи полимерной добавки. Электроды, полученные из растворов с добавками ПВП, обладают повышенной каталитической активностью в реакции электровосстановления NO_3^- при потенциалах, близких к обратимому водородному потенциалу. Некоторые

синтезированные осадки обладают высокой сорбционной емкостью по водороду и в этом отношении близки к высокодефектным осадкам палладия, образующимся при потенциалах гидридообразования в отсутствие полимерных добавок.

Можно полагать, что основной причиной получения осадков с высокими удельными поверхностями в присутствии полимерных соединений является своеобразная сольватация образующихся зародышей полимерными молекулами, приводящая к тому, что дальнейший рост

(например, при вторичной нуклеации) возможен лишь в одном направлении, и при этом полимер мешает срастанию соседних наночастиц. Высокие удельные поверхности, отвечающие размерам частиц порядка нм, действительно указывают на то, что в отличие от палладия, осажденного в отсутствие полимеров, в исследованных системах срастание наночастиц практически отсутствует. Данные предварительных исследований методом сканирующей электронной микроскопии подтверждают это предположение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Martin Ch. R., Mitchell D. T.* / *Electroanalytical Chemistry* / Ed. Bard A. J., Rubinstein I. V. 21. New York—Basel. Marcel Dekker. 1988. P. 1
2. *Пануков И.М.* // *Высокомолекулярное соединение*. Сер. Б. 1997. **39**. С. 562.
3. *Whitehead A.Y., Elliott J.M., Owen J.R., Attard G.S.* // *Chem. Commun.* 1999. P. 331.
4. *Hirai H, Toshima M.* *Tailored Metal Catalysts*, Ed. Yawasawa Y., Tokyo. D. Reidel Publ. Com. 1986.
5. *Attard G.S., Goltner C.G., Corker J.M., Henke S., Templer R.H.* // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997. **36**. P. 1315.
6. *Hirai H., Yakura N., Seta Y., Hodoshima S.* // *Reactive and Functional Polymers*. 1998. **37**. P. 121.
7. *Akiyama T., Kobayashi S., Ki J., Fukushima H.* // *J. Appl. Electrochem.* 2000. **30**. P. 817.
8. *Русанова М.Ю., Цирилина Г.А., Петрий О.А., Сафонова Т.Я., Васильев С.Ю.* // *Электрохимия*, 2000. **36**. С. 517.
9. *Petrij O.A., Safonova T.Ya., Tsirlina G.A., Rusanova M.Yu.* // *Electrochim. Acta.* 2000. **45**. P. 4117.
10. *Rusanova M.Yu., Grden M., Czerwinski A., Tsirlina G.A., Petrij O.A., Safonova T.Ya.* // *J. Solid-State Electrochem.* 2001. **5**. P. 212.
11. *Максимов Ю.М., Лана А.С., Подловченко Б.И.* // *Электрохимия*. 1989. **25**. С. 712.
12. *Petrij O.A., Safonova T. Ya.* // *J. Electroanal. Chem.* 1992. **331**. P. 897.

Поступила в редакцию 12.07.01