

УДК 539.1

**ОЦЕНКА ФАЗОВОГО СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ,
СОДЕРЖАЩИХ ПЛАТИНУ И ЗОЛОТО**

© 2010 Н.А. Колпакова*, Э.В. Горчаков, Э.М. Габдурахманова, Т.С. Глызина

*Томский политехнический университет**Статья поступила 5 ноября 2009 г.**С доработки — 15 апреля 2010 г.*

Разработан способ оценки фазового состава электролитических осадков с использованием вольтамперных кривых их электроокисления. Предложена формула для расчета величины смещения потенциала в случае селективного электроокисления электроотрицательного компонента из состава сплава. Если при изменении мольной доли компонента в сплаве потенциалы дополнительных анодных пиков не изменяются, то на электроде формируется электролитический осадок с интерметаллическими соединениями. Если потенциал дополнительного анодного пика изменяется с изменением мольной доли компонента сплава, то на электроде формируется осадок в виде твердого раствора. По смещению потенциала анодного пика электроотрицательного компонента в сплаве в виде "твердого раствора" можно рассчитать мольную долю компонента в сплаве, т.е. решить обратную задачу.

Ключевые слова: фазовый анализ, электрохимические методы, инверсионная вольтамперометрия, висмут, золото, платина, палладий.

ВВЕДЕНИЕ

Вопросы фазового состава электролитических осадков при совместном электроосаждении двух или нескольких элементов являются предметом особого интереса в методе инверсионной вольтамперометрии (ИВ), так как введение посторонних металлов в электролитический осадок часто изменяет поляризационные характеристики электроокисления индивидуальных компонентов [1—3].

Поведение бинарных систем в рамках метода ИВ большинство исследователей изучает лишь применительно к практике анализа этим методом. Разрабатываются подходы, позволяющие исключить взаимное влияние компонентов пробы, а также использовать его в целях повышения чувствительности при определении некоторых элементов (модифицированные электроды). Большое внимание уделяется косвенному определению элемента в присутствии второго элемента. Исследование фазового состава электролитического осадка нередко отступает на второй план. Чрезвычайно редко используются методы анализа фазового состава образующихся бинарных электролитических осадков, такие как рентгенофазовый анализ, электронография, очевидно, из-за больших экспериментальных трудностей, связанных с малыми количествами образующегося на электроде вещества. Как правило, электролитические осадки состоят всего из 4...10 атомных слоев.

Целью данной работы было изучить фазовый состав бинарных электролитических осадков на основе платины и золота, используя метод инверсионной вольтамперометрии.

* E-mail: nak@anchem/chtd.tpu.ru

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все исследования проводили с использованием вольтамперометрических анализаторов ТА-2 и ТА-4 (ООО "НПП "ТомьАналит", г. Томск) в комплекте с персональным компьютером. В качестве электролизера использовали кварцевые стаканчики объемом 20 см³. Индикаторным электродом служил импрегнированный полиэтиленом графитовый электрод. Способы изготовления электродов описаны в книге [1]. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод (ХСЭ), заполненный насыщенным раствором КСl.

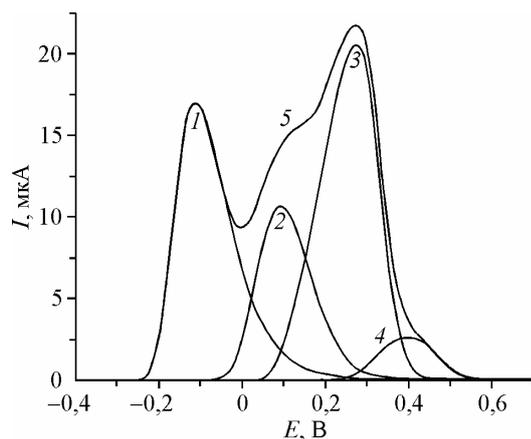
В качестве фонового электролита использовался 0,05 М раствор HCl. Электроосаждение бинарных электролитических осадков проводили при потенциалах $-1,0$ В в течение 60 с из растворов, содержащих ионы Hg(II) и Pt(IV), Bi(III) и Pt(IV), Bi(III) и Au(III). Для электроконцентрирования платины и золота использовали растворы хлоридов $PtCl_6^{2-}$ и $AuCl_4^-$. Электроокисление осадков проводили при линейном изменении потенциала ($W = 80$ мВ/с) в области потенциалов от $-0,2$ до $+0,8$ В. Электрохимическую очистку поверхности электрода проводили в течение 1 мин при потенциале $+1,0$ В в фоновом электролите или механически, шлифуя электрод о фильтровальную бумагу. Поверхность электрода обновляли после каждого измерения. Перемешивание раствора в процессе электролиза осуществляли автоматически путем вибрации рабочего электрода, что предусмотрено используемыми анализаторами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Система висмут—платина. Вольтамперные кривые электроокисления бинарного электролитического осадка Pt—Bi с поверхности графитового электрода приведены на рис. 1 (5). Как видно из рисунка, на вольтамперной кривой электроокисления осадка Bi—Pt наблюдаются 4 пика, налагающихся друг на друга. Пик при потенциале $E_{п1} = -0,05$ В совпадает с потенциалом пика электроокисления висмута с поверхности графитового электрода. Три дополнительных пика имеют потенциалы: $E_{п2} = +0,15$, $E_{п3} = +0,25$ и $E_{п4} = +0,35$ В*.

В литературе процессы электроокисления электролитического осадка Bi—Pt с поверхности индифферентных графитовых электродов не описаны, поэтому непонятны причины появления многочисленных анодных пиков на кривой электроокисления осадка.

Нами высказано предположение, что при электроокислении бинарного осадка происходит селективное электроокисление висмута из различных по составу интерметаллических соединений (ИМС) Bi—Pt. Платина с поверхности графитового электрода не окисляется, что доказано



нами путем дополнительных исследований поверхности электрода**.

Так как количество осадка, осаждаемого на поверхность графитового электрода, очень мало, то рентгенографическим методом невозможно под-

Рис. 1. Вольтамперограммы электроокисления осадка Bi—Pt после разделения налагающихся пиков с использованием метода деления сигналов: 1 — фазовый пик висмута (Bi—Bi), 5 — исходная вольтамперная кривая без использования метода разделения сигналов. Условия электроосаждения сплава: фон 0,5 М HCl, $E_s = -1,0$ В, $\tau_s = 60$ с, $W = 80$ мВ/с; $C_{Bi(III)} = 1$ мг/дм³, $C_{Pt(IV)} = 0,05$ мг/дм³

* Потенциалы пиков могут несколько меняться в зависимости от потенциала электрода сравнения.

** Исследовали поверхность электрода после электроокисления осадка Bi—Pt путем осаждения на эту поверхность Hg(II). Наблюдали характерные для электроокисления осадка Hg—Pt вольтамперные кривые. Очистку электрода от платины проводили механически или электрохимической поляризацией при потенциале 1,2 В.

твердить, что электролитический осадок Pt—Bi является сплавом, представляющим собой несколько ИМС. Однако из литературных данных [4] известно, что очень часто состав электролитического сплава соответствует фазовым структурам, описанным в известных равновесных фазовых диаграммах. Согласно фазовой диаграмме Bi—Pt, висмут и платина образуют между собой три ИМС состава PtBi₂, Pt₂Bi₃, PtBi [5, 6], что соответствует мольным долям висмута 0,66, 0,6 и 0,5.

Из литературных данных известно [7], что селективное электроокисление отрицательного компонента из сплава с более благородным металлом должно происходить при потенциалах, более положительных и значительно отличающихся от потенциала окисления фазы чистого электроотрицательного компонента сплава. Разница в потенциалах пиков достигает максимальной величины в случае формирования на электроде разбавленных твердых растворов или упорядоченных соединений на основе благородного компонента. В случае селективного электроокисления электроотрицательного компонента из ИМС постоянного состава потенциал пика зависит от состава ИМС.

Для выяснения фазового состава электролитического осадка Bi—Pt мы использовали метод инверсионной вольтамперометрии в варианте кулонометрии. Чтобы провести исследования методом кулонометрии, необходимо было налагающиеся пики разделить. Для выделения перекрывающихся пиков применяли метод математического разделения перекрывающихся сигналов — метод деления сигналов [8]. Основная идея этого метода заключается в пошаговом математическом удалении сигнала одного индивидуального анализируемого вещества из сложного сигнала, которое осуществляется с помощью разделяющего сигнала. При этом становятся доступными для анализа сигнал других компонентов, присутствующих в смеси, даже если они перекрываются и явно не видны.

На рис. 1 (кр. 1—4) представлены анодная вольтамперная кривая, на которой выделены пики селективного электроокисления Bi, полученные после разделения налагающихся сигналов. Используя площадь под анодным пиком каждого компонента сплава, программа позволяет достаточно точно определять потенциал пика электроокисления индивидуального компонента сплава и оценивать его мольную долю.

Установлено, что потенциалы дополнительных пиков не изменяются при изменении содержания одного из компонентов сплава. Это позволило нам высказать предположение, что мультипики на анодных вольтамперных кривых обусловлены селективным электроокислением Bi из различных по составу ИМС с платиной.

Ранее нами показано [9], что смещение потенциала анодного пика селективного электроокисления электроотрицательного компонента из твердого раствора или ИМС может быть описано соотношением:

$$\Delta E_{\text{па}} = E_{\text{па}} - E_{\text{па}}^{\text{см}} = \frac{RT}{zF} \ln X_i - \frac{(1 - X_i)^2}{zF} \varepsilon_{\text{см}}, \quad (1)$$

где $E_{\text{па}}$ — потенциал анодного пика электроотрицательного компонента в чистой фазе; $E_{\text{па}}^{\text{см}}$ — потенциал анодного пика при его селективном электроокислении из сплава; $\varepsilon_{\text{см}}$ — интегральная теплота смешения компонентов при образовании твердого раствора или ИМС; X_i — мольная доля электроотрицательного компонента в сплаве.

Как известно [10], теплота смешения при сплавообразовании равносильна образованию ковалентной связи между металлами. Рассчитать энергию связи двух металлов в кристаллической решетке можно с помощью корреляционного уравнения Полинга [10]:

$$\varepsilon_{\text{см}} = \frac{1}{2}(\varepsilon_{\text{A—A}} + \varepsilon_{\text{B—B}}) + 100(\chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}})^2 - 6,5(\chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}})^4, \quad (2)$$

где $\varepsilon_{\text{A—A}}$, $\varepsilon_{\text{B—B}}$ — энергия разрыва связи металл—металл; χ_{A} , χ_{B} — электроотрицательности компонентов сплава. Энергия ковалентных связей и величины электроотрицательностей элементов взяты нами из литературных данных [11].

Для расчета энергии смешения при образовании сплава Bi—Pt были использованы энергии разрыва связи металл—металл ($\varepsilon_{\text{Bi—Bi}} = 200,36$, $\varepsilon_{\text{Pt—Pt}} = 164,04$ кДж/моль) и электроотрицатель-

Т а б л и ц а 1

Сравнение рассчитанных и экспериментально определенных значений потенциалов пиков селективного электроокисления висмута из различных ИМС с платиной

Потенциал анодного пика висмута, В	Состав ИМС		
	PtBi ₂ , X _i = 0,66	Pt ₂ Bi ₃ , X _i = 0,6	PtBi, X _i = 0,5
-ΔE	0,28	0,23	0,16
E _{расч}	0,34	0,29	0,22
E _{эксп}	0,35	0,31	0,20

ности металлов ($\chi_{Pt} = 2,2$, $\chi_{Bi} = 1,9$). Рассчитанная по этим данным теплота смешения компонентов Bi и Pt равна 182 кДж/моль. Составы ИМС Bi—Pt определены как отношение площади под каждым анодным пиком к площади под всеми анодными пиками селективного электроокисления висмута.

Потенциал анодного пика селективного электроокисления электроотрицательного компонента из ИМС можно рассчитать по соотношению

$$E_{\text{па}}^{\text{см}} = E_{\text{па}} - \Delta E_{\text{па}}. \quad (3)$$

В табл. 1 и на рис. 2 приведены рассчитанные и экспериментально определенные значения потенциалов анодных пиков селективного электро-

окисления Bi для всех трех ИМС с платиной. Как следует из рис. 2, потенциал электроокисления Bi из фазы чистого висмута равен 0,06 В.

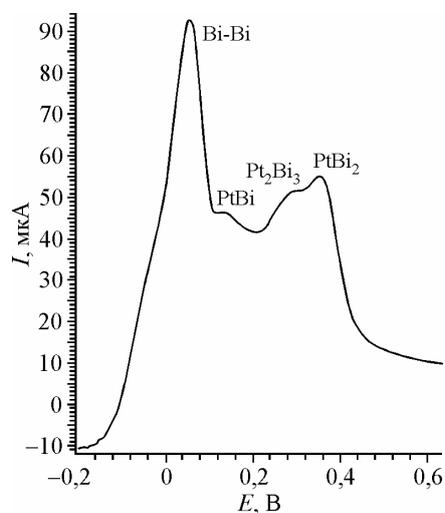
По рассчитанным потенциалам смещения можно сделать выводы о том, при каком потенциале селективно окисляется висмут из каждого ИМС с платиной. Рассчитанные значения смещения потенциалов пиков селективного окисления висмута из ИМС могут служить доказательством очередности их расположения на вольтамперной кривой (см. рис. 2).

Таким образом, электролитический осадок Bi—Pt представляет собой смесь чистого висмута и различных по составу ИМС, способных к селективному электроокислению висмута. Это висмут и ряд ИМС на основе висмута и платины: Pt₂Bi₃, PtBi₂ и PtBi.

Система палладий—золото. Бинарный электролитический осадок Au—Pd осаждался на поверхность графитового электрода из хлоридных растворов Au(III) и Pd(II). В этих растворах золото и палладий находятся в виде хлоридных комплексов AuCl₄⁻ и PdCl₄²⁻.

Электроокисление золота в отсутствие палладия наблюдается в области потенциалов 0,7—0,8 В, электроокисление чистого палладия наблюдается в области потенциалов 0,5—0,55 В. Вольтамперные кривые электроокисления компонентов сплава приведены на рис. 3. Из рисунка видно, что при электроокислении осадков палладий—золото на вольтамперной кривой наблюдается два анодных пика, налагающихся друг на друга. Чем больше концентрация определяемых элементов в растворе, тем больше перекрытие анодных пиков.

Как видно из рис. 3, с ростом концентрации палладия в осадке анодный пик палладия смещается в положительную область потенциалов вплоть до слияния в один общий анодный пик. Взаимодействие осажденных металлов в электрохимическом концентрате с образованием твердых растворов или интерметаллических соединений может быть причиной изменения анодных



вольтамперограмм окисляющихся компонентов. Этот факт использован нами для установления фазового состава электролитического осадка. Смещение потенциала анодного пика электроотрицательного компонента в положительную область потенциалов при увеличении содержания электроотрицательного компонента в сплаве характерно для твердых растворов. Согласно фазовой диаграмме Pd—Au [5, 6], эти элементы образуют между собой сплав в виде твердого раствора с неограниченной растворимостью компонентов друг в друге. Для выяснения фазового состава бинарного электролитического осадка необходимо было

Рис. 2. Вольтамперные кривые электроокисления осадка Pt—Bi с указанием фазы, из которой происходит селективное электроокисление висмута

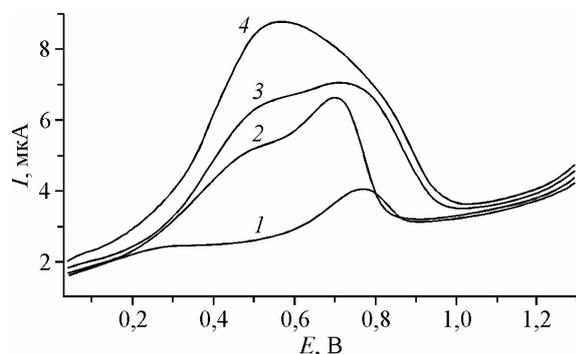


Рис. 3. Вольтамперные кривые электроокисления осадка Pd—Au. Условия электроосаждения сплава (фон 0,05 М HCl, $E_{\text{эксп}} = -1,0$ В, $\tau_{\text{эксп}} = 60$ с, $W = 80$ мВ/с): 1 — $C_{\text{Au}^{3+}} = 1 \cdot 10^{-5}$ мг/дм³, 2 — $C_{\text{Au}^{3+}} = 1 \cdot 10^{-5}$ и $C_{\text{Pd}^{2+}} = 1 \cdot 10^{-5}$ мг/дм³, 3 — $C_{\text{Au}^{3+}} = 1 \cdot 10^{-5}$ и $C_{\text{Pd}^{2+}} = 2 \cdot 10^{-5}$ мг/дм³, 4 — $C_{\text{Au}^{3+}} = 1 \cdot 10^{-5}$ и $C_{\text{Pd}^{2+}} = 3 \cdot 10^{-5}$ мг/дм³

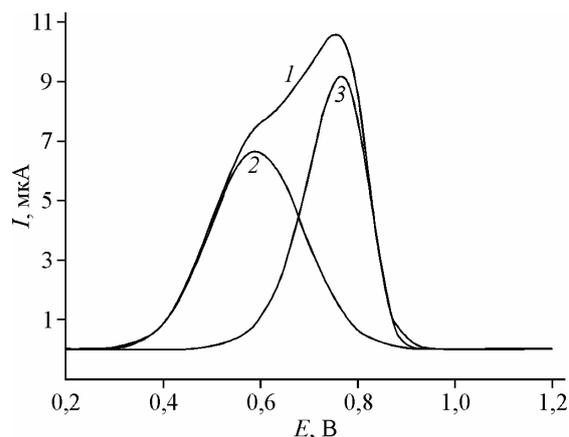


Рис. 4. Вольтамперная кривая электроокисления бинарного сплава Pd—Au. Условия электроосаждения сплава (фон 0,05 М HCl, $E_{\text{эксп}} = -1,0$ В, $\tau_{\text{эксп}} = 60$ с, $W = 80$ мВ/с; $C_{\text{AuCl}_4^-} = 0,05$ мг/дм³, $C_{\text{PdCl}_4^{2-}} = 0,03$ мг/дм³): 1 — вольтамперная кривая до разделения пиков; 2 — анодный пик Pd, выделенный из суммарной кривой; 3 — анодный пик Au, выделенный из суммарной кривой

налагающиеся пики разделить. Для выделения перекрывающихся пиков применен метод математического разделения перекрывающихся сигналов [8]. Использование компьютерной программы позволяет выделить из сложного анодного пика, обусловленного электроокислением компонентов сплава, парциальные пики, относящиеся к процессу электроокисления только палладия и только золота.

Мольную долю компонента в сплаве можно оценить как отношение площади под анодным пиком данного компонента (Q_i) к общей площади под вольтамперной кривой электроокисления двух компонентов (Q).

На рис. 4 представлены результаты обработки вольтамперной кривой электроокисления осадка Pd—Au с использованием этой программы. Зная площадь под анодным пиком (Q_i) электроокисления каждого компонента сплава, можно оценить мольную долю компонента (X_i) в сплаве.

То, что потенциал анодного пика палладия смещается в область более положительных потенциалов при изменении количества золота в сплаве, указывает на образование между компонентами фазовой структуры в виде твердого раствора. При смещении потенциала в анодную область происходит селективное электроокисление сначала более электроотрицательного компонента (Pd), а затем более электроположительного компонента (Au). Значения смещения потенциалов анодных пиков палладия как функцию его мольной доли в сплаве с золотом можно рассчитать по уравнению (1). Энергия ковалентных связей и величины электроотрицательностей элементов взяты нами из литературных данных [11]: $E_{\text{Au—Au}} = 225,7$, $E_{\text{Pd—Pd}} = 62,7$ кДж/моль и электроотрицательности металлов $\chi_{\text{Pd}} = 1,35$, $\chi_{\text{Au}} = 1,42$. Рассчитанная по этим данным теплота смешения компонентов золота и палладия равна 148,77 кДж/моль. В литературе приведено значение энергии связи Au—Pd, определенное экспериментально в результате масс-спектрометрических исследований, которое равно $154,56 \pm 21$ кДж/моль, что близко к рассчитанному по формуле Полинга.

В табл. 2 приведены результаты расчета величины смещения потенциала анодного пика палладия и потенциалы анодных пиков палладия при его селективном электроокислении из бинарного сплава с золотом. Некоторое несовпадение результатов расчета величины смещения потенциала пика и потенциала анодного пика палладия при электроокислении палладия из би-

Результаты расчетов величины смещения потенциала анодного пика и потенциалы анодных пиков палладия при его селективном электроокислении из бинарного сплава с золотом

X_{Pd}	$-\Delta E_{см}, В$	$E_{п\ расч}, В$	$E_{п\ эксп}, В$	X_{Pd}	$-\Delta E_{см}, В$	$E_{п\ расч}, В$	$E_{п\ эксп}, В$	X_{Pd}	$-\Delta E_{см}, В$	$E_{п\ расч}, В$	$E_{п\ эксп}, В$
0,168	0,047	0,664	0,420	0,444	0,164	0,781	0,494	0,584	0,263	0,880	0,630
0,285	0,084	0,701	0,448	0,500	0,200	0,817	0,538	0,616	0,290	0,907	0,680
0,376	0,126	0,743	0,472	0,544	0,232	0,849	0,589	0,688	0,355	0,972	0,740

нарного сплава с золотом можно объяснить неточностью оценки мольной доли компонента в сплаве. Это может быть за счет двух факторов: или за счет того, что сплав, наряду с золотом и палладием, еще содержит абсорбированный палладием водород, или за счет неточности оценки площади под анодными пиками палладия и суммарным анодным пиком. Ответить на этот вопрос мы пока затруднились.

ВЫВОДЫ

Разработан способ оценки фазового состава электролитических осадков с использованием вольтамперных кривых их электроокисления. Предложена формула для расчета величины смещения потенциала в случае селективного электроокисления электроотрицательного компонента из состава сплава. Если при изменении мольной доли компонента в сплаве потенциалы дополнительных анодных пиков не изменяются, то на электроде формируется электролитический осадок с ИМС. Если потенциал дополнительного анодного пика изменяется с изменением мольной доли компонента сплава, то на электроде формируется осадок в виде твердого раствора. По смещению потенциала анодного пика электроотрицательного компонента в сплаве в виде "твердого раствора" можно рассчитать мольную долю компонента в сплаве, т.е. решить обратную задачу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Инверсионные электроаналитические методы. – М.: Химия, 1982.
2. Нейман Е.Я. // Журн. аналит. химии. – 1974. – **29**, № 1. – С. 438.
3. Колпакова Н.А., Немова В.В., Стромберг А.Г. // Журн. аналит. химии. – 1971. – **26**, № 6. – С. 1217.
4. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. – М.: Янус-К, 1997.
5. Вол А.Е., Каган И.К. Структура и свойства двойных металлических систем. Т. 4. – М.: Наука, 1979.
6. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. Т. 1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996.
7. Маршаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Боков Г.А. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. – Воронеж: Изд-во Воронежского ун-та, 1988.
8. Романенко С.В., Шеховцова Н.С., Карачаков Д.М. // Изв. ТПУ. – 2008. – **312**, № 3. – С. 48.
9. Колпакова Н.А., Борисова Н.В., Невоструев В.А. // Журн. аналит. химии. – 2001. – № 8. – С. 835.
10. Лившиц В.Г., Рекинский С.М. Процессы на поверхности твердых тел. – Владивосток: Дальнаука, 2003.
11. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. акад. В.Н. Кондратьева. – М.: Наука, 1974.