

УДК 544.653.22

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ С ОСАДКАМИ ИНДИЯ И ПЛАТИНЫ

Э.М. Устинова, Н.А. Колпакова, А.Я. Пшеничкин, С.С. Ильенок

Томский политехнический университет
E-mail: emg87@mail.ru

С помощью растровой электронной микроскопии изучен электролитический осадок индия, платины и сплав индий–платина. Показано, что сплав индий–платина на поверхности графитового электрода представлен ионами индия, платины и хлора. Установлено, что платина не окисляется на поверхности графитового электрода и методом растровой электронной спектроскопии обнаружить ее не удастся. Показано, что максимумы, наблюдаемые на вольтамперных зависимостях, обусловлены селективным электроокислением индия из интерметаллического соединения с платиной. Платина при этом остается на поверхности графитового электрода и может быть окислена при потенциале 1 В.

Ключевые слова:

Индий, платина, интерметаллическое соединение, бинарный сплав, инверсионная вольтамперометрия, графитовый электрод, электронная микроскопия.

Key words:

Indium, platinum, intermetallic compound, binary alloy, stripping voltammetry, graphite electrode, electron microscopy.

Введение

Ранее было установлено [1, 2], что зафиксировать восстановление ионов платины (II, IV) на графитовом электроде (ГЭ) и электроокисление осадка платины на вольтамперных зависимостях не удавалось. Это связано с параллельно протекающим процессом восстановления ионов платины (IV), при котором всегда происходит каталитическое выделение водорода, что приводит к перекрытию процесса электровосстановления ионов платины параллельным выделением кислорода из воды при потенциалах больше 1 В. Электроокисление платины происходит до ее оксида [3].

В наших работах [4, 5] показано, что определение платины с помощью инверсионной вольтамперометрии можно проводить, если осаждать платину в сплав с благородным металлом-активатором: медью, свинцом, ртутью и т. д. Предполагается, что в присутствии металлов-активаторов платина на поверхности электрода образует одно или несколько интерметаллических соединений (ИМС) с этими металлами. При электроокислении осадка на вольтамперных зависимостях наблюдается несколько дополнительных максимумов, кроме максимумов электроокисления чистого металла-активатора, потенциалы которых связаны с селективным электроокислением электроотрицательного компонента из разных по составу ИМС.

Авторами работ [4, 5] для определения платины с помощью инверсионной вольтамперометрии предложено использовать в качестве металла-активатора индий. Максимум электроокисления индия наблюдается при более высоких электроотрицательных потенциалах, чем максимум самопроизвольного электроокисления индия из ИМС с платиной. Это позволяет вводить в раствор большие концентрации ионов индия (III) и незначительные содержания ионов платины (II, IV). При больших содержаниях ионов индия (III) в анализируемом

растворе на стадии предварительного электролиза формируется модифицирующий слой индия с высокоактивной активной поверхностью, на который ионы платины (II, IV) осаждаются с меньшим перенапряжением. Таким образом, селективное электроокисление электроотрицательного компонента из разных по составу ИМС позволяет определять платину по этим анодным максимумам.

Тем не менее, до сих пор нет однозначного ответа на вопрос, осаждается ли платина на поверхность графитового электрода из разбавленных растворов без металла-активатора. После электроокисления всех ИМС необходимо изучить, остается ли платина на поверхности электрода или она окисляется совместно с индием (равномерное электроокисление сплава).

Целью работы было исследование поверхности электрода с помощью растровой электронной микроскопии в различные моменты съемки вольтамперной зависимости и установление природы анодных максимумов с применением метода инверсионной вольтамперометрии.

Экспериментальная часть

В работе использовался вольтамперметрический анализатор типа ТА-4 (НПП «Томаналит», г. Томск) с трехэлектродной ячейкой. Рабочий электрод (импрегнированный полиэтиленом графитовый электрод) изготовлен по методике [6]. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод. Очистку рабочего электрода после эксперимента проводили в условиях анодной поляризации в течение 60 с при 1,05 В. Электролизером служили стаканчики из оптически прозрачного кварца объемом 20 см³. Электроконцентрирование платины (IV) осуществляли в растворах 1 М HCl. Рабочие растворы платины (IV) готовили разбавлением стандартных образцов 1 М HCl. Все использовавшиеся реактивы были

марки «х. ч.» или «ос. ч.». Приготовление растворов осуществляли с использованием бидистиллированной воды. Измерения проводили при нормальных условиях. Съемку поверхности графитового электрода после проведения анодных процессов проводили с использованием растрового электронного микроскопа марки S-3400 N Hitachi (Япония) с разрешением 3 нм и при помощи энергодисперсионного спектрометра марки Bruker XFlash 4010.

Результаты и их обсуждение

В растворах 1 М HCl ионы индия (III) осаждаются на поверхность импрегнированного графитового электрода при потенциале электролиза $E = -1,2$ В.

Максимум электроокисления индия на поверхности электрода наблюдается при потенциале $-0,7$ В. Осадок индия на поверхности графитового электрода исследовали с помощью растровой электронной микроскопии. Для этого после электроосаждения индия из раствора 1 М HCl, при потенциале электролиза $E = -1,2$ В в течение 200 секунд, ГЭ доставали из прибора, высушивали при комнатной температуре и проводили исследование поверхности с помощью растрового электронного микроскопа. Спектр поверхности ГЭ с осадком индия представлен на рис. 1. Из рисунка видно, что на поверхности ГЭ находится значительное количество хлора и индия, представленных несколькими характеристическими максимумами.

Затем на поверхность ГЭ электроосаждали платину из хлоридных растворов. После этого поверхность электрода исследовали с использованием растрового электронного микроскопа.

На рис. 2 приведен спектр излучения поверхности ГЭ с осадком платины. Как видно из рисунка, в спектре платина на электроде не зафиксирована, хотя с помощью инверсионной вольтамперометрии платина обнаружена. Это может быть связано с тем, что в осадке находилось недостаточное содержание платины, т. к. чувствительность микроскопа ниже вольтамперометрии.

Имеются в спектре максимумы и других элементов, которые входят в состав поверхности ГЭ как примесь. Этот факт указывает на то, что платина практически не осаждается на электрод без металлов-активаторов. Нами проведено исследование поверхности ГЭ после осаждения платины с помощью инверсионной вольтамперометрии. На поверхность графитового электрода с осадком платины проводили осаждение индия. Полученный осадок окислялся в области потенциалов от $-0,3$ до $+0,1$ В. На вольтамперной зависимости наблюдался анодный максимум селективного электроокисления индия из ИМС с платиной при потенциале $-0,1$ В (рис. 3), но этот максимум был невысокой интенсивности. В работах [4, 5] установлено, что анодный максимум при потенциале $-0,1$ В обусловлен селективным электроокислением индия из ИМС с платиной.

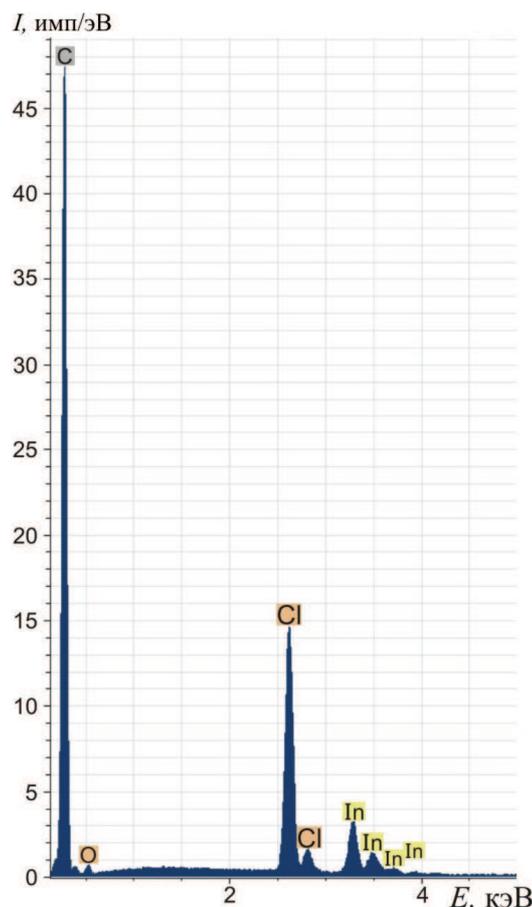


Рис. 1. Спектр поверхности графитового электрода с осадком индия

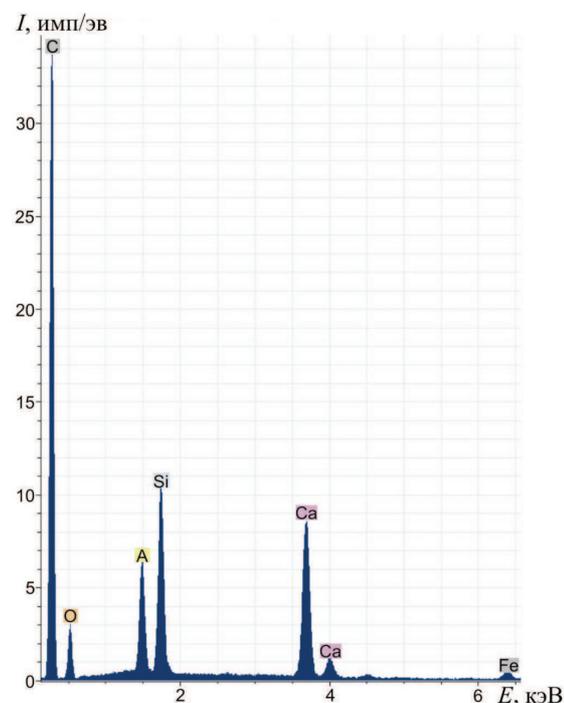


Рис. 2. Спектр поверхности графитового электрода с осадком платины

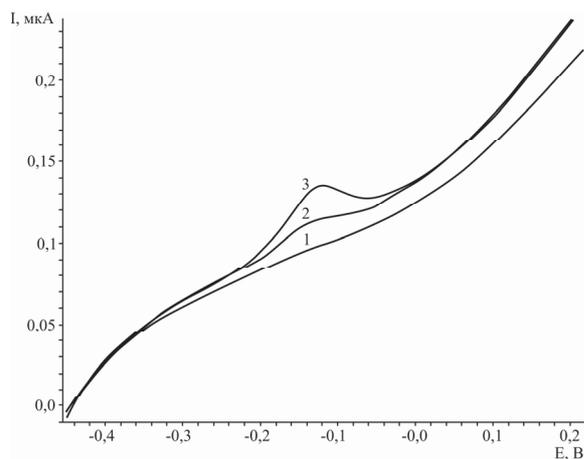


Рис. 3. Вольтамперные зависимости селективного электроокисления индия из состава ИМС с платиной на поверхности графитового электрода: 1 – фон 1 М НСl; 2 – концентрация платины (IV) 0,02 мг/дм³; 3 – концентрация платины (IV) 0,04 мг/дм³

Эти опыты показали, что платина осаждается на поверхность графитового электрода, но выход по току относительно небольшой: ~ 24 %. Выход по току оценивали как ток окисления максимума индия из состава ИМС с платиной в описанном опыте и в опыте, когда осадок индий-платина осаждался в режиме *in situ*. Такое явление можно объяснить малой активной поверхностью ГЭ для электроосаждения платины и большим выходом по току процесса разложения воды с выделением водорода в сопутствующей реакции восстановления платины.

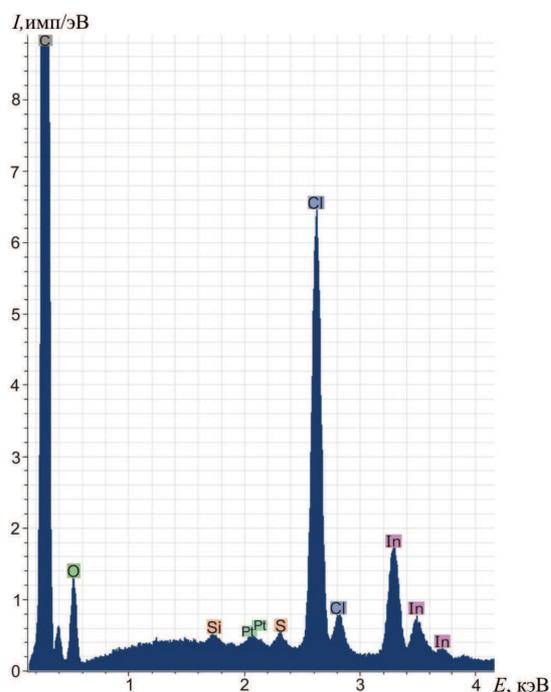


Рис. 4. Спектр поверхности графитового электрода с осадком индий-платина

Затем проводили электроосаждение сплава индий-платина при потенциале $-1,2$ В. Как и в предыдущем эксперименте, после электролиза в течение 200 с электрод извлекали, высушивали при комнатной температуре и проводили исследование поверхности с использованием растровой электронной микроскопии (рис. 4).

Как видно из рис. 4, на поверхности ГЭ находятся платина, индий и хлор. Установлено, что полученные осадки образуются на активных центрах поверхности графитового электрода, которые представляют собой различные царапины, неровности, шероховатости. Чем их больше, тем больше наблюдаемые токи электроокисления осадков при проведении инверсионной вольтамперометрии. На рис. 5 представлена фотография поверхности графитового электрода с осадком, содержащим индий и платину, полученным путем электроосаждения.

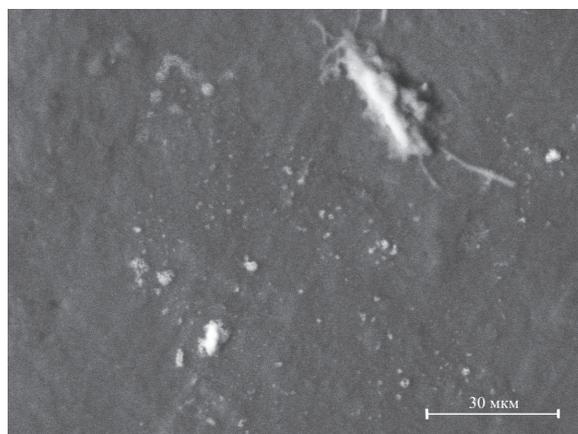


Рис. 5. Фотография поверхности графитового электрода с осадком индий-платина

Изучение величины тока электроокисления индия с поверхности ГЭ, осажженного совместно с платиной, показало следующую особенность: ток электроокисления чистого индия, который наблюдается при потенциале $-0,7$ В, при добавлении ионов платины в раствор вначале возрастает, а затем экспоненциально уменьшается (рис. 6). Это можно объяснить следующим образом: при электроосаждении платины на поверхности ГЭ формируются активные центры, возрастает активная поверхность электрода и повышается количество электроосажденного индия, что приводит к увеличению тока при его окислении. При увеличении содержания платины в осадке на поверхности электрода достигается такое соотношение платины и индия, что становится возможным образование ИМС, и ток электроокисления чистого индия уменьшается. На вольтамперных зависимостях появляются дополнительные максимумы, обусловленные селективным электроокислением индия из ИМС. Эти максимумы достаточно хорошо описаны в наших работах [4, 5].

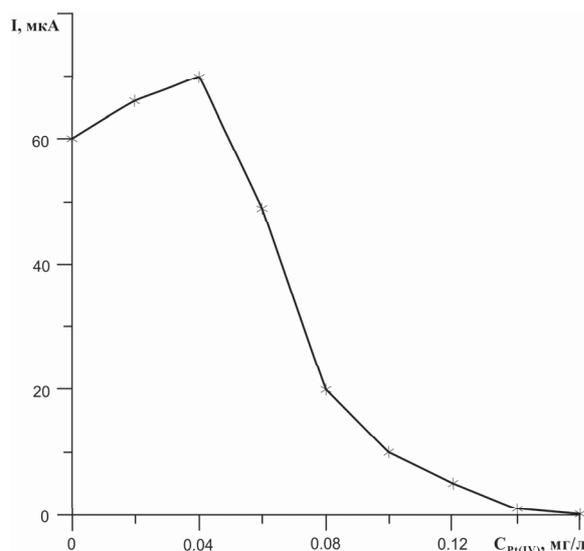


Рис. 6. Зависимость тока электроокисления индия в осадке индий-платина на поверхности графитового электрода: концентрация ионов индия (III) в растворе 0,5 г/дм³

Нами были проведены исследования для изучения поведения платины при изменении потенциалов электроокисления индия из ИМС. Для этого осадок платина-индий окисляли до потенциала +0,1 В, когда весь индий удаляется с поверхности электрода. Затем электрод обмывался дистиллированной водой и вносился в раствор, где находились ионы индия (III). На имеющихся центрах платины проводили электроконцентрирование индия. Затем

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колпакова Н.А., Борисова Н.В., Невоструев В.А. Природа положительного анодного пика тока на вольтамперной кривой в инверсионной вольтамперметрии бинарных систем платина-металл // Журнал аналитической химии. – 2001. – Т. 56. – № 8. – С. 835–838.
2. Доминова И.Г., Колпакова Н.А., Стромберг А.Г. Определение платины в присутствии ртути методом пленочной полярографии с накоплением // Журнал аналитической химии. – 1977. – Т. 32. – № 10. – С. 1980–1983.
3. Чемоданов А.Н., Колотыркин Я.М., Дембровский М.А. Исследование процесса растворения платины в кислых электролитах при различных поляризациях с применением радиохимического метода // Электрохимия. – 1970. – Т. 6. – № 4. – С. 460–465.

осадок окисляли. На вольтамперной зависимости наблюдали максимумы электроокисления индия из ИМС с платиной. Это свидетельствует о том, что при потенциалах селективного электроокисления индия платина на поверхности ГЭ не окисляется.

Выводы

1. Посредством метода растровой электронной микроскопии изучены электролитический осадок индия, платины и сплав индий-платина на поверхности графитовых электродов после инверсионной вольтамперметрии.
2. С помощью растровой электронной микроскопии установлено, что сплав индий-платина на поверхности графитового электрода представлен индием, платиной и хлором. Платину на поверхности графитового электрода с применением растровой электронной спектроскопии обнаружить не удалось, т. к. без металл-активатора платина на поверхность графитового электрода осаждается в очень незначительных количествах.
3. При анодном окислении осадка индий-платина на вольтамперных зависимостях наблюдаются анодные максимумы, обусловленные селективным электроокислением индия из интерметаллических соединений с платиной.
4. Платина остается на поверхности электрода и может быть окислена на электроде при потенциалах очистки электрода более 1 В.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука», № 5.4730.2011.

4. Устинова Э.М., Горчаков Э.В., Колпакова Н.А. Изучение состава бинарного электролитического осадка индий-платина // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320. – № 3. – С. 56–58.
5. Ustinova E.M., Gorchakov E.V., Kolpakova N.A. Anodic stripping determination of Pt (IV) based on the anodic oxidation of In from electrochemically deposited Pt–In alloy phases // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2012. – V. 16. – № 7. – P. 2455–2458.
6. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. – М.: Химия, 1982. – 298 с.

Поступила 05.02.2013 г.