

О. Я. Добровецька

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

ОСАДЖЕННЯ БІМЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК Pd-Au ЗА ІМПУЛЬСНОГО РЕЖИМУ ЕЛЕКТРОЛІЗУ У DMSO РОЗЧИНАХ

© Добровецька О. Я., 2014

Досліджено електрохімічне співосадження паладію та золота на поверхні склографіту з розчинів їх солей у диметилсульфоксиді (DMSO). Показано, що за концентрацій $0.004\text{M PdCl}_2 + (0.002\text{--}0.004)\text{M HAuCl}_4 + 0.05\text{M Bu}_4\text{NClO}_4$, $E = -0.3\text{--}1.5\text{V}$, за імпульсного електролізу формується осад у вигляді дискретних сфероподібних частинок розміром 30–140 нм, які рівномірно розподілені на підкладці. Із збільшенням E_{cathode} зростає густина заповнення частинками поверхні склографіту. Вміст металів у біметалевому осаді співвідносний пропорції їх іонів у розчині.

Ключові слова: Pd-Au, наночастинки, співосадження, імпульсний режим, DMSO.

The electrochemical co-deposition of palladium and gold on the glassy carbon surface from solutions of their salts in dimethylsulfoxide (DMSO) is studied. It is shown that the precipitate in the form of discrete sphere-like particles of 30...140nm, which are uniformly distributed on the substrate, is formed at concentrations of $0.004\text{M PdCl}_2 + (0.002\text{...}0.004)\text{M HAuCl}_4 + 0.05\text{M Bu}_4\text{NClO}_4$, $E = -0.3\text{...}1.5\text{V}$, at pulse electrolysis. The density of filling the glassy carbon surface by the particles is growing with the increase of E_{cathode} . The content of metals in bimetallic deposits is correlative to the proportion of their ions in the solution.

Key words: Pd-Au, nanoparticles, co-deposition, pulse mode, DMSO.

Вступ. Біметалеві наночастинки останнім часом привертають значну увагу через унікальні оптичні, електричні та хімічні властивості, які є вищі від властивостей монометалевих наночастинок. Серед біметалевих наночастинок, паладій–золото (Pd-Au) є однією з найперспективніших систем через можливість їх ефективного використання у гетерогенному каталізі, зокрема як каталізатор для реакцій окиснення CO, вуглеводнів і багатьох інших сполук.

Постановка задачі та огляд джерел літератури. Одним із методів одержання каталітичних наноструктурних біметалів є електрохімічне співосадження їх на підкладку. Електрохімічний метод дає можливість контролювати розмір частинок електролітичного сплаву, вміст, розподіл по поверхні [1] тощо. Відомі дослідження співосадження біметалевих наночастинок Pd-Au [2] показали, що їх структура, властивості значною мірою залежать від вмісту та співвідношення металів у сплаві. Поряд з тим, на характеристики покриттів значний вплив має аніонний склад розчину, із якого одержують осад [3].

Електрохімічне співосадження біметалевих осадів Pd-Au є найбільше вивчене у водних розчинах [4–6], проте в останні роки збільшується інтерес до використання органічних апротонних розчинників, що своєю чергою зумовлено низкою переваг неводного середовища [7]. Електрохіміки кафедри хімії і технології неорганічних речовин Львівської політехніки досліджують одержання нанорозмірних частинок металів імпульсним електролізом у середовищі апротонних розчинників, зокрема диметилсульфоксиді, диметилформаміді, ацетонітрилі та інших [8–10]. Робота є продовженням системних досліджень, зокрема співосадження біметалевих наночастинок Pd-Au у диметилсульфоксидних розчинах.

Мета роботи. Метою роботи було одержати наночастинки Pd-Au співосадженням паладію і золота на поверхні склографіту імпульсним електролізом з диметилсульфоксидних розчинів.

Методика виконання досліджень. Співосадження здійснювали з диметилсульфоксидних розчинів $0.004 \text{ M PdCl}_2 + (0.002\text{--}0.004) \text{ M HAuCl}_4 + 0.05 \text{ M Bu}_4\text{NClO}_4$. Електрохімічні дослідження проводили у стандартній термостатованій електрохімічній скляній комірці об'ємом 50 cm^3 за допомогою потенціостата IPC-Pro у діапазоні потенціалів $-0.3\text{--}1.5 \text{ V}$ за температури $35 \text{ }^\circ\text{C}$. Робочим електродом був склографітовий стрижень діаметром 5 mm , бокова поверхня якого ізольована тефлоною стрічкою. Допоміжний електрод – платинова пластина, електрод порівняння – насичений хлорид-срібний. Склографітові електроди шліфували тонким наждачним папером і полірували пастою на основі алюмінію оксиду, після чого промивали ізопропанолом та ацетоном. Перед початком експериментів зразки витримували у робочому розчині протягом 1 min . Тривалість електролізу визначали за кількістю витраченої електрики, за якої товщина умовно компактного осаду становила 30 nm .

Процес відбувався за імпульсного режиму електролізу за тривалості імпульсу (τ_{on}) 6 ms , паузи (τ_{off}) – 300 . Після завершення процесу зразки з осадом промивали у DMSO, ізопропанолі та сушили потоком теплого повітря. Морфологію поверхні з біметалевими наночастинками Pd-Au досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа ZEISS EVO 40XVP, вміст паладію та золота – за допомогою енергодисперсійного методу.

Результати досліджень та їх обговорення. У діапазоні катодних потенціалів $-0.3\text{--}1.5 \text{ V}$ за імпульсного режиму електролізу паладій та золото співосаджуються з утворенням системи Pd-Au (рис. 1, a). При тому вміст металів залежить від концентрації іонів осаджуваних металів у розчинах та значення катодного потенціалу.

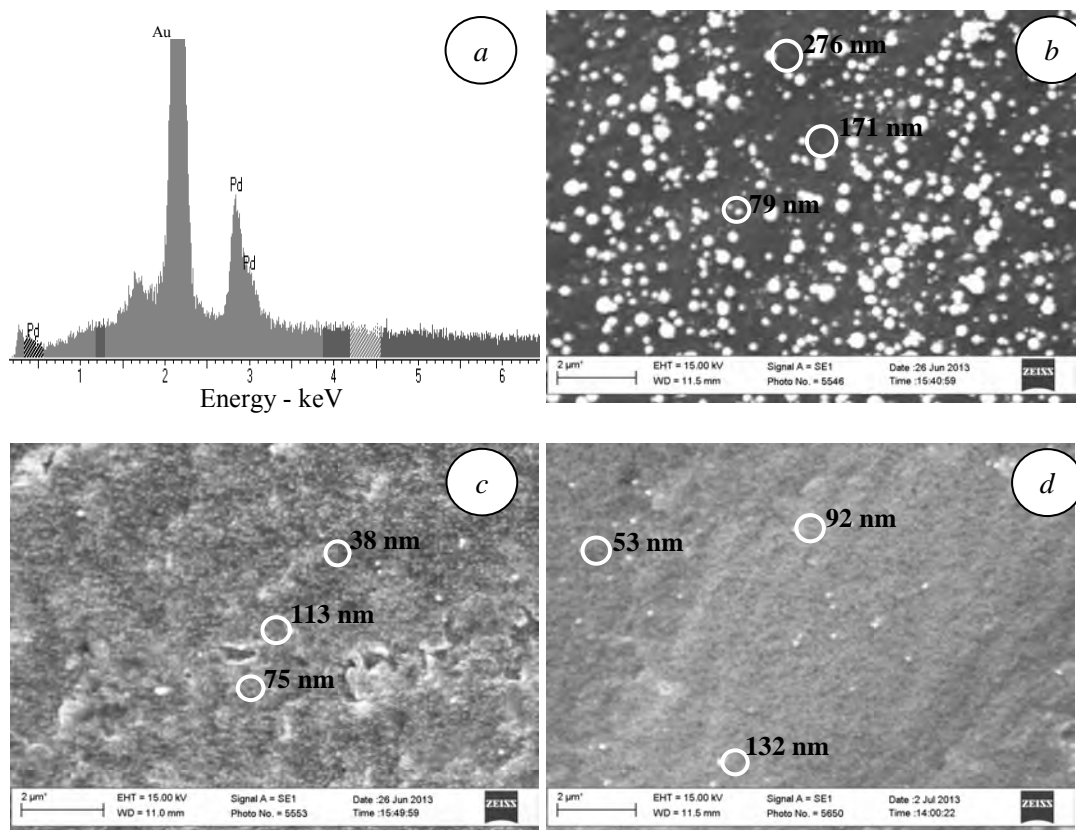


Рис. 1. EDAX наночастинок Pd-Au (a) та SEM-зображення поверхні склографіту з осадом Pd-Au, одержаним у DMSO розчині $0.004 \text{ M PdCl}_2 + 0.004 \text{ M HAuCl}_4 + 0.05 \text{ M Bu}_4\text{NClO}_4$ за потенціалів (V): b) -0.3 , c) -0.5 , d) -1.5

Зростання концентрації іонів металу у розчині спричиняє збільшення його вмісту в осаді. Наприклад, за концентрації компонентів 0.004 М PdCl₂ + 0.002М HAuCl₄ – 61 ат.% Au, за 0.004М PdCl₂ + 0.004 М HAuCl₄ – 71 ат.% (E = -0.75V). За збільшення значення катодного потенціалу тенденція до зростання вмісту паладію в осаді спостерігається в інтервалі -0.3...-0.75V, тоді як за E = -1.0...-1.5 V чіткої закономірності потенціал-вміст металу в осаді не помічається. Це, очевидно, зумовлено особливостями зміни значення катодного струму від потенціалу. Так, в діапазоні E = -0.3...-1.0V спостерігається значний приріст густини катодного струму ($\Delta i_{\text{cathode}}$), тоді як у подальшому $\Delta i_{\text{cathode}}$ є незначне (рис. 2). Зважаючи на відмінність значень стандартних електродних потенціалів осаджуваних металів ($E^{\circ}_{\text{Pd}} = 1.2 \text{ V}$, $E^{\circ}_{\text{Au}} = 1.42 \text{ V}$) слід очікувати неоднакового впливу значення катодного струму на відновлення золота і паладію, які відбуваються відповідно за реакціями:

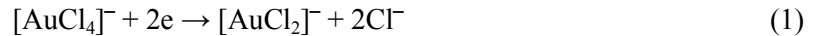
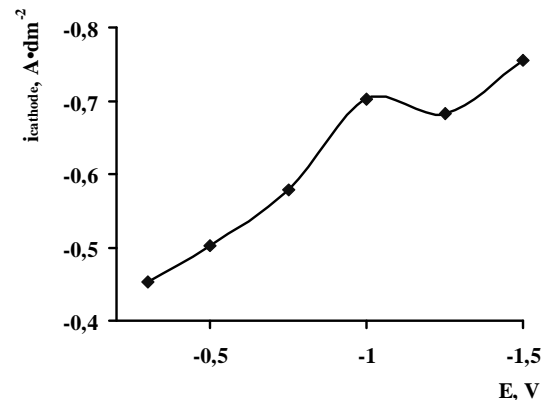


Рис. 2. Поляризаційна крива у розчині 0.004М PdCl₂ + 0.004М HAuCl₄ + 0.05М Bu₄NClO₄ у DMSO розчині за 35 °C τ_{on} : $\tau_{\text{off}} = 6:300\text{ms}$



За всіх досліджуваних потенціалів за імпульсного режиму електролізу формуються наночастинки Pd- Au сфероподібної форми, які порівняно рівномірно розподілені по поверхні склографіту (зображення *b-d*). За концентрацій 0.004М Pd Cl₂ і (0.002–0.004)М HAuCl₄ та за E = -0.3...-1.5V формується осад у вигляді дискретних частинок розміром 30–140 nm. Використання органічного апротонного розчинника забезпечує утворення поверхневих комплексів на зародках, що запобігає агломерації частинок. Отже, за імпульсного режиму електролізу значення катодного потенціалу є ефективним фактором впливу на вміст, форму та розмір біметалевих частинок.

Із збільшенням потенціалу протягом усього періоду електролізу густина катодного струму зростає. Це сприяє процесу зародкоутворення, тобто збільшенню густини заповнення частинками поверхні підкладки. Водночас зростання значення i_{cathode} спричиняє дифузійний контроль процесу відновлення металів і відповідно зростання утворених зародків. При тому значний вплив катодного потенціалу спостерігається за E = -0.3...-1.0 V, де $\Delta i_{\text{cathode}}$ є найбільшим. Так, за E = -0.3 V ($i = 0.45 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$) розмір біметалевих частинок знаходиться в діапазоні 50–370nm, тоді як за E = -1V ($i = 0.7 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$) – 26–140 nm. Подальше зростання катодного потенціалу, як видно із залежності E– i_{cathode} , мало впливає на значення струмів, що відображається й на розмірах частинок. Так за E = -1.25 V ($i = 0.68 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$) діапазон розмірів частинок 26–140 nm, E = -1.5 V ($i = 0.76 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$) – 26–145.

Підвищення значення катодного струму призводить до одночасного зменшення розмірів та збільшення густини заповнення поверхні. Як наслідок спостерігається тенденція до агломерації дискретних частинок та формування плівкоподібних осадів. Зважаючи, що переважна частина структурних одиниць такого осаду дорівнюють 26–66 nm, утворені з них плівки є фактично нанорозірні, оскільки за товщиною останні не перевищують 100 nm (рис. 1 *c, d*, рис. 3 *a, b*).

Зменшення розмірів біметалевих наночастинок Pd-Au відбувається також за зміни концентрації. Так, за 0.004M PdCl₂ + 0.002M H₂AuCl₄ + 0.05M Bu₄NClO₄, порівняно із попереднім (0.004M PdCl₂ + 0.004 M H₂AuCl₄ + 0.05M Bu₄NClO₄) розчином розмір частинок є меншим. За E = - 0.5 V (i = 0.48A·dm⁻²) розмір біметалевих частинок знаходиться в діапазоні 26–96 nm, за E = - 0.75 V (i = 0.68A·dm⁻²) – 39–116 nm, за E = -1V (i = 0.49A·dm⁻²) – 26–118 nm.

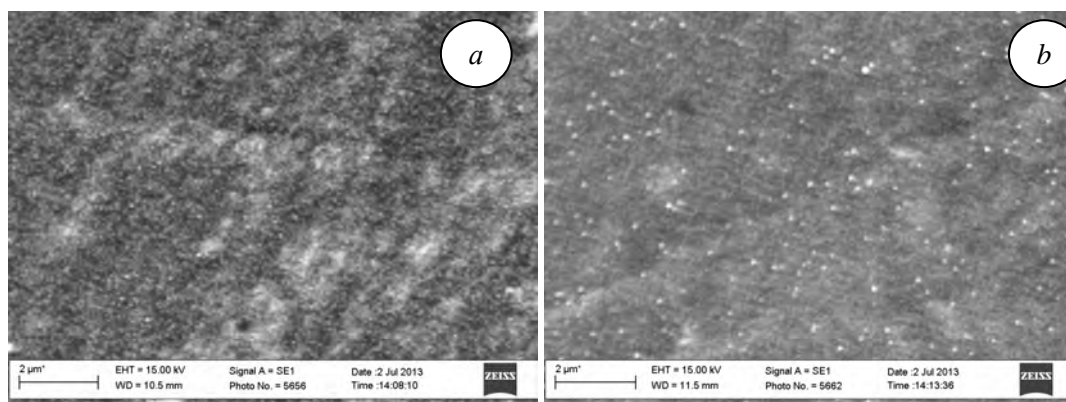


Рис. 3. SEM-зображення поверхні склографіту з осадом Pd-Au, одержаним у DMSO розчині 0.004M PdCl₂ + 0.002M H₂AuCl₄ + 0.05M Bu₄NClO₄ за потенціалів (V): a) -0.5, b) -0.75

Висновки. 1. За імпульсного режиму, за потенціалу - 0.3...-1.5V, за $\tau_{\text{on}}: \tau_{\text{off}} = 6:300\text{ms}$ формується Pd-Au осад у вигляді дискретних сфероподібних частинок, які порівняно рівномірно розподілені по поверхні склографіту.

2. Наночастинки розміром 30–140nm системи Pd-Au осаджують на поверхні склографіту з розчинів 0.004 M PdCl₂ + 0.004 M H₂AuCl₄ + 0.05M Bu₄NClO₄ за потенціалу - 1...-1.5V, а із 0.004M PdCl₂ + 0.002M H₂AuCl₄ + 0.05M Bu₄NClO₄ – за потенціалу -0.5V.

3. Вміст металів у біметалевому осаді співвідносний до пропорції їх іонів у розчині.

1. Kuntiyi Orest Metal content and morphology of nanostructured Ag-Pd co-deposits // O. Kuntiyi, I. Saldan, O. Bilan', Y. Okhremchuk, J. Hapke // *Materials Letters.* – 2012. – V. 69. – P. 79–81.
2. Tharamani Chikka Nagaiah Electrochemically Deposited Pd-Pt and Pd-Au Codeposits on Graphite Electrodes for Electrocatalytic H₂O₂ Reduction / T. C. Nagaiah, D. Schäfer, W. Schuhmann, and N. Dimcheva // *Analytical Chemistry.* – 2013. – V. 85, N 16. – P. 7897–7903.
3. P. Venkatesan Core-Shell Bimetallic Au-Pd Nanoparticles: Synthesis, Structure, Optical and Catalytic Properties / P. Venkatesan, J. Santhanalakshmi // *Nanoscience and Nanotechnology.* – 2011. – V.1. – P. 43-47.
4. Yong Ding Atomic Structure of Au-Pd Bimetallic Alloyed Nanoparticles / Yong Ding, Fengru Fan, Zhongqun Tian, and Zhong Lin Wang // *Journal of the American Chemical Society.* – 2010. – V. 132. – P. 12480–12486.
5. Supriya Devarajan Bimetallic nanoparticles: A single step synthesis, stabilization, and characterization of Au-Ag, Au-Pd, and Au-Pt in sol-gel derived silicates / Supriya Devarajan, Parthasarathi Bera, S. Sampatha // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2005. – V. 290. – P. 117–129.
6. Naoki Toshima, Tetsu Yonezawa Bimetallic nanoparticles – novel materials for chemical and physical applications // *New Journal of Chemistry.* – 1998. – V. 22. – P. 1179–1201.
7. Kosuke Izutsu *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions* / I Kosuke // (Matsumoto, Japan). Wiley-VCH: Weinheim., 2002. – 360 p.
8. Kuntiyi O. I. Electrochemical depositions of palladium on indium tin oxide-coated glass and their possible application in organic electronics technology / Kuntiyi O. I., Stakhira P. Y., Cherpak V. V., etc // *Micro & Nano Letters.* – 2011. – V. 6. – P. 592–595.
9. Pokhmurskii V. I. Formation of palladium nanoparticles under pulse current in a dimethylformamide solution / Pokhmurskii V. I., Kuntiyi O. I., Kornii S. A., etc // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces.* – 2011. – V. 47. – P. 59–62.
10. Kuntiyi O. I Morphology of silver electrolytically precipitated from acetonitrile solutions of silver nitrate / Kuntiyi O. I., Bilan' O.I., and Okhremchuk E. V. // *Russian Journal of Applied Chemistry.* – 2011. – V. 84. – P. 199–203.