



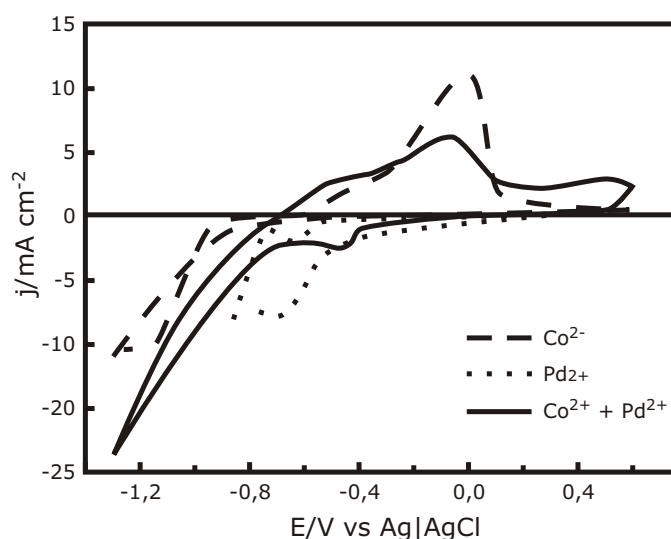
Wpływ stałego pola magnetycznego na kinetykę procesów elektrochemicznych i własności materiałów

Elektrochemiczna redukcja stopów kobalt-pallad

Marek Zieliński*

Wprowadzenie

Stopami palladu zainteresowano się w latach 60-tych XX wieku. Niektóre z nich mają własności fizykochemiczne lepsze od złota czy samego palladu [1]. Skład stopu otrzymywanego elektrochemicznie zależy m.in. od stosunku wzajemnych stężeń współosadzających się metali, od gęstości prądu, pH roztworu czy temperatury roztworu [2]. K. Suresh i in. [3] badali np. stop Ni-Pd, zwiększając gęstość prądu od 3 do 13 mA/cm² zaobserwowali zmniejszanie się zawartości Pd w stopie od 27 do 11%. Ciekawym powodem badań tych właśnie stopów jest również ich zdolność do absorpcji wodoru, oprócz zdolności adsorpcji wodoru, tlenu czy innych substancji na drodze reakcji [4]. Samo osadzanie palladu jest możliwe tylko dla cienkich warstw, gdyż powstają duże naprężenia własne. Poszukuje się więc stopów palladu w celu zmniejszenia tych naprężeń. Na drodze obróbki elektrochemicznej można wprowadzić różne zmiany w stopie [5, 6]. Można zmienić skład stopu, liczbę faz, stopień rozwinięcia powierzchni. Pozwala to otrzymywać np. elektrody stopowe o określonych cechach elek-



Rys. 1. Woltamperogramy cykliczne dla roztworów zawierających Co^{2+} [$0,3 \text{ mol/dm}^3$] i Pd^{2+} [$0,3 \text{ mol/dm}^3$], o $\text{pH} = 6,5$ i prędkości przyrostu potencjału 50 mV/s [7]

trosorpcyjnych a więc i elektrokatalitycznych. Metodami badawczymi stopów Co-Pd są m.in.: chronowoltamperometria cykliczna (CVC) [7], mikroanaliza rentgenowska (EDX), skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) czy dyfrakcja rentgenowska (XRD). Przykładowe woltamperogramy CVC badania reakcji redoks w roztworach Co^{2+} i Pd^{2+} przedstawia rys.1.

Część doświadczalna

Badanie kinetyki redukcji stopów Co-Pd odbywało się w środowisku stałego pola magnetycznego o różnej indukcji magnetycznej $B = 0$;

200; 600 i 1200 mT, dla roztworów galwanicznych o różnej temperaturze $T = 5$; 20; 34 i 43 °C oraz o różnym stężeniu (tabela 1).

Roztwory galwaniczne o $\text{pH} = 5$ składały się z następujących składników:

- $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$
($M = 284,22 \text{ g/cm}^3$),

- $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
($M = 281,12 \text{ g/cm}^3$),
- $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
(cytrynian sodu)
($M = 294,12 \text{ g/cm}^3$),
- $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (EDTA)
($M = 372,24 \text{ g/cm}^3$),
- $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Metodą pomiarową była chronowoltamperometria cykliczna (CVC). Badania prowadzono na polikrystalicznych elektrodach złotych ($\text{Au} = 99,99\%$), dyskowych o powierzchni $0,1 \text{ cm}^2$ (rys.2).

Powierzchnie elektrod przygotowywane były mechanicznie (papier ścierny 2000, pasta kwarcowa, szczotki jubilerskie), chemicznie (chromianka) i elektrochemicznie (polaryzacja w roztworze podstawowym $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH} = 1,5$) w przedziale potencjałów $(-1,5 \text{ V}; +1,5 \text{ V})$, przy prędkości przyrostu potencjału 100 mV/s . Elektroda odniesienia była nasycona elektroda kalomelowa, a elek-

Tabela 1. Stężenia metali w roztworze

Nr roztworu	Stężenie Co [mol/dm ³]	Stężenie Pd [mol/dm ³]
1	0,0010	0,0005
2	0,0020	0,0010
3	0,0040	0,0020
4	0,0100	0,0050

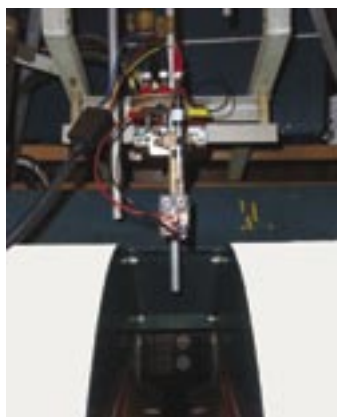


Rys. 2. Elektroda robocza, złota, dyskowa o średnicy 5mm, grubości 3mm i powierzchni 0,1cm²



Rys. 3. Potencjostat - zestaw do badań elektrochemicznych ATLAS 99 [9933 ElectrochemicalInterface, 9923 Frequency Response Analyser)

trodą pomocniczą elektroda platynowa, siatkowa. Procesy elektrochemiczne dla zbadania kinetyki zachodzących reakcji prowadzono przy prędkości przyrostu potencjału 50 mV/s.



Rys. 4. Elektromagnes laboratoryjny typu ER-2505 z opuszczanym naczynkiem elektrochemicznym

Układ pomiarowy

Badania metodą CVC wykonywano na aparaturze złożonej z: potencjostatu - zestawu do badań elektrochemicznych ATLAS 99 [9933 Electrochemical Interface, 9923 Frequency Response Analyser) i komputera (z programami: POL-99 i IMP-99)(rys.3), elektromagnesu laboratoryjnego typu ER-2505 (rys.4) urządzenia sterującego elektromagnesem PZP – 80, czujnika hallotronowego stałego pola magnetycznego, teslomierza hallotronowego typu TH-26, cyfrowego regulatora temperatury typu CMR-02 oraz głowicy obrotowej z elektrodą roboczą (dyskową, złotą) (rys.5), umieszczoną w naczynku elektrochemicznym zawierającym elektrodę pomocniczą (platynową, siatkową)



Rys. 5. Głowica obrotowa z roboczą elektrodą złotą, dyskową



Rys.6. Naczynko elektrochemiczne

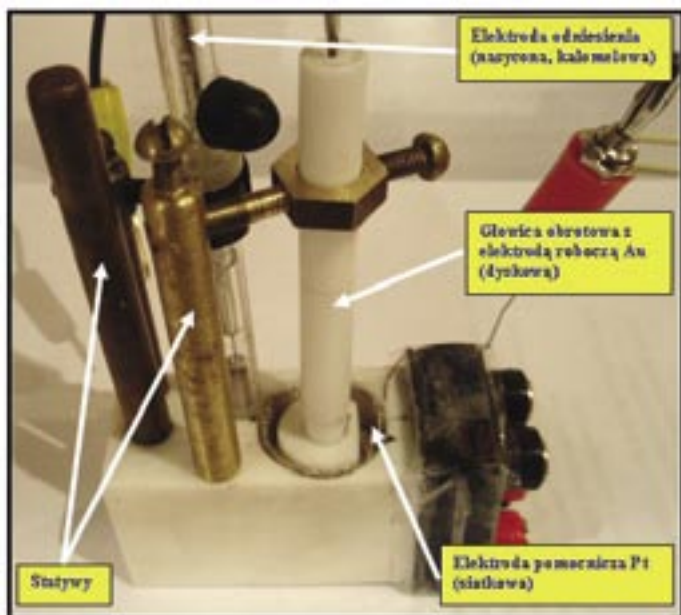
ową) oraz elektrodę odniesienia (nasyconą, kalomelową) (rys.6 i 7).

Wyniki badań

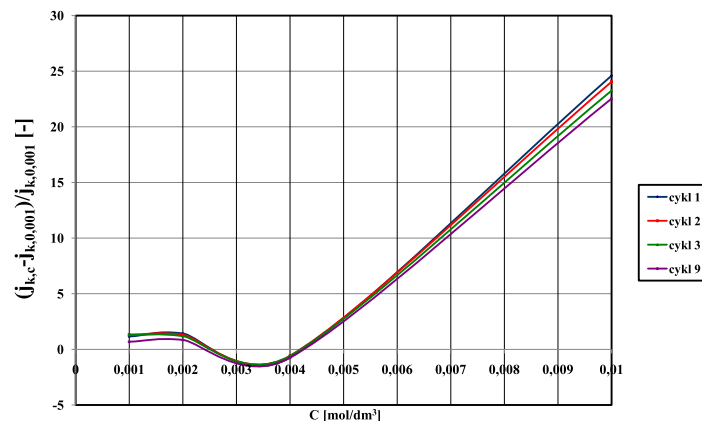
Badania kinetyki elektrochemicznej redukcji stopów Co-Pd metodą chronowoltamperometrii cyklicznej (CVC) obejmowały wpływ stałego pola magnetycznego z przedziału indukcji magnetycznej od 0 do 1200 mT, wpływ stężenia poszczególnych metali w roztworze od $5 \cdot 10^{-4}$ do $1 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³ oraz wpływ temperatury roztworu od 5 do 43°C. W zależności od indukcji pola magnetycznego B, obserwowano znaczny wzrost prądów katodowych przy B = 200 mT, a następnie spadek przy B = 600 mT i pewną stabilizację przy B = 1200 mT, jednak na

poziomie większym niż bez udziału pola magnetycznego, dla wszystkich otrzymanych cykli CVC (rys.8).

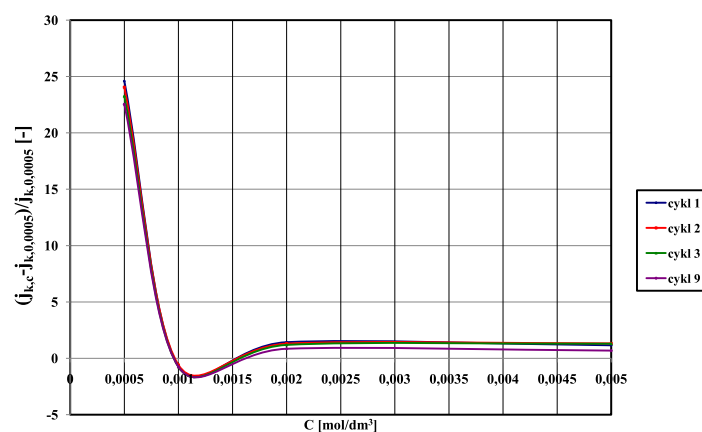
Zaobserwowano również wzrost prądów katodowych na skutek wzrostu temperatury roztworu galwanicznego od 20 do 43°C. Do temp. 20°C nie zauważono widocznych zmian prądowych (rys.9). W miarę wzrostu stężenia metali w roztworze od $5 \cdot 10^{-4}$ do $1 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³ zaobserwowano, że wzrost stężenia Co w roztworze powodował wzrost gęstości prądów katodowych w metodzie CVC, ale dopiero od stężenia $4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ (rys.10). Wzrost stężenia Pd w roztworze w przedziale (od $5 \cdot 10^{-4}$ do $1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³) powodował spadek prądów katodowych (rys.11).



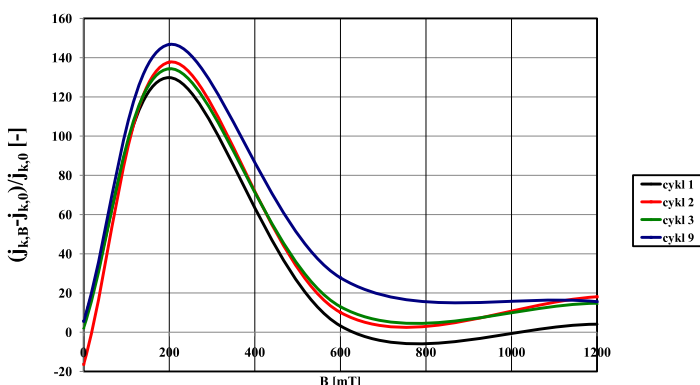
Rys. 7. Trójelektrodowe naczynko elektrochemiczne z głowicą obrotową



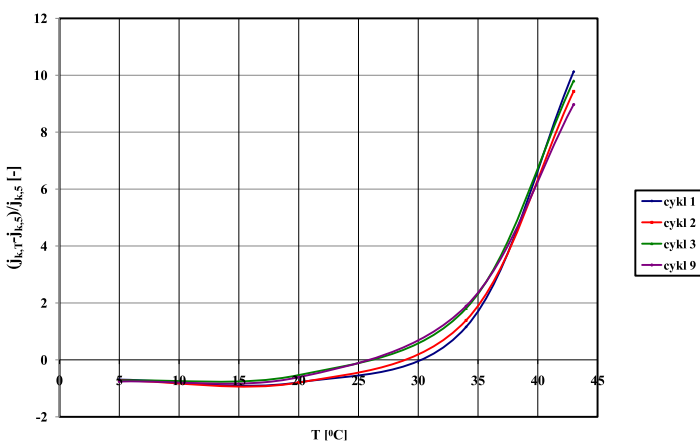
Rys. 10. Zależność gęstości prądu (j_k) od stężenia kobaltu w roztworze (C_{Co}) w procesie elektroredukcji stopu Co-Pd dla cykli 1-9 w metodzie CVC



Rys. 11. Zależność gęstości prądu (j_k) od stężenia palladu w roztworze (C_{Pd}) w procesie elektroredukcji stopu Co-Pd dla cykli 1-9 w metodzie CVC



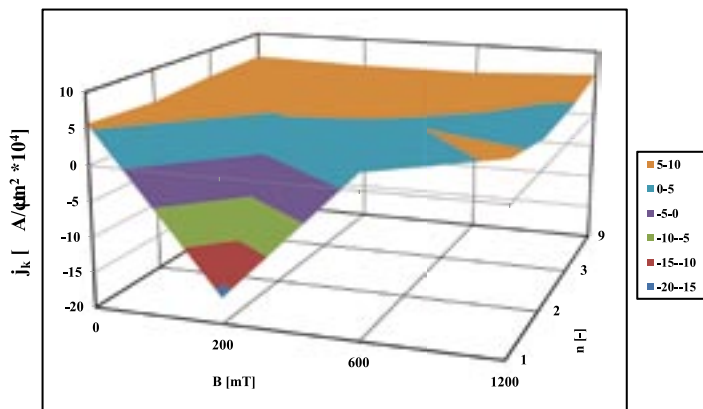
Rys. 8. Zależność gęstości prądu (j_k) od indukcji magnetycznej (B) w procesie elektroredukcji stopu Co-Pd dla cykli 1-9 w metodzie CVC



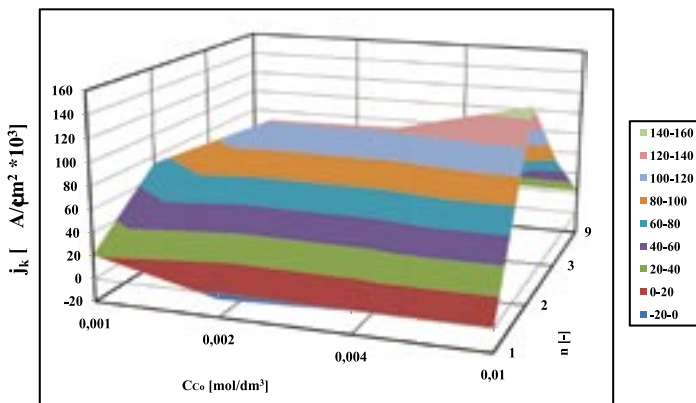
Rys. 9. Zależność gęstości prądu (j_k) od temperatury roztworu (T) w procesie elektroredukcji stopu Co-Pd dla cykli 1-9 w metodzie CVC

Dalszy wzrost stężenia Pd w roztworze w przedziale (od $2 \cdot 10^{-3}$ do $5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³) nie powodował już znaczących zmian gęstości prądów katodowych w procesach elektroredukcji stopów Co-Pd. Rysunki 12.1-12.4. przedstawiają przestrzenie trójwymiarowe przedstawiające zmieniające się jednocześnie parametry procesu takie jak gęstość prądu, indukcja magnetyczna, temperatura roztworu galwanicznego, stężenie kobaltu i palladu w roztworze i kolejny cykl woltamperometryczny.

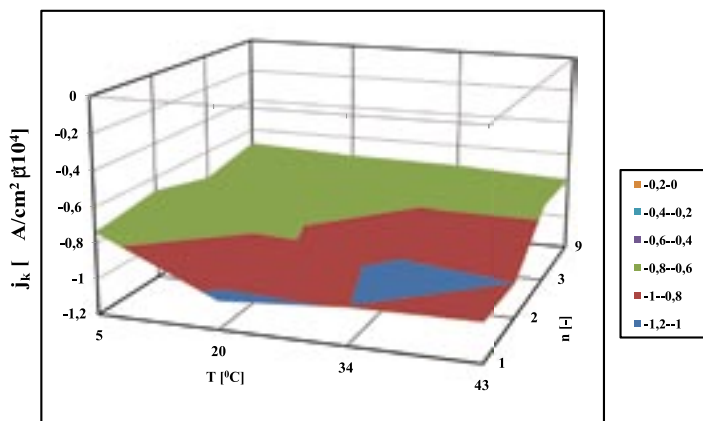
Podsumowując, w badaniach, metodą chronowoltamperometrii cyklicznej (CVC), wpływ stałego pola magnetycznego (s.p.m.) z przedziału od 0 do 1200 mT na reakcje elektroredukcji stopów Co-Pd, zaobserwowano wzrost gęstości prądów katodowych przy indukcji magnetycznej $B = 200$ mT, a następnie spadek przy $B = 600$ mT i pewną stabilizację przy $B = 1200$ mT, dla wszystkich cykli CVC od 1 do 9. W miarę wzrostu stężenia metali w roztworze od $5 \cdot 10^{-4}$ do $1 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³ zaobserwowano, że wzrost stężenia Co w



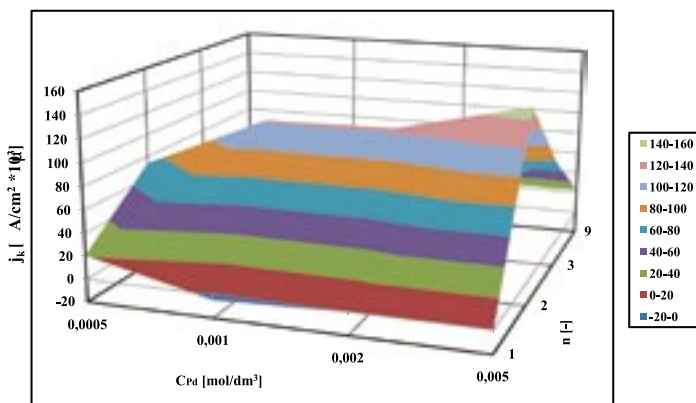
Rys.12.1. Wykresy przestrzenne zależności gęstości prądu katodowego (j_k) i cyklu CVC od indukcji magnetycznej (B)



Rys.12.3. Wykresy przestrzenne zależności gęstości prądu katodowego (j_k) i cyklu CVC od stężenia kobaltu (C_{Co}) w roztworze



Rys.12.2. Wykresy przestrzenne zależności gęstości prądu katodowego (j_k) i cyklu CVC od temperatury roztworu galwanicznego (T)



Rys.12.4. Wykresy przestrzenne zależności gęstości prądu katodowego (j_k) i cyklu CVC od stężenia palladu (C_{Pd}) w roztworze

roztworze powodował wzrost gęstości prądów katodowych w metodzie CVC, ale dopiero od stężenia $4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³. Wzrost stężenia Pd w roztworze w przedziale (od $5 \cdot 10^{-4}$ do $1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³) powodował spadek prądów katodowych. Dalszy wzrost stężenia Pd w roztworze w przedziale (od $2 \cdot 10^{-3}$ do $5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³) nie powodował już znaczących zmian gęstości prądów katodowych w procesach

elektroredukcji stopów Co-Pd. Na skutek wzrostu temperatury roztworu od 5 do 43°C zaobserwowano wzrost gęstości prądów anodowych i katodowych w reakcjach redoks stopów Co-Pd w metodzie CVC dopiero od temperatury 20°C. Do tej temperatury nie było widocznych zmian prądowych.

Literatura

[1] W. Siegert, I. O'Grady, *Metaloberfläche*, **43** (1993) 378.

[2] K. Schulze-Berge, *Galvanotechnik*, **72** (1981) 9.
 [3] K. Suresh, P. Haridass, S.K. Seshdri, *Surface and Coatings Technology*, **202** (2008) 1764-1770
 [4] I. Kleperis, G. Wójcik, A. Czerwiński, I. Skowroński, M. Kopczyk, M. Bełtowska-Brzezińska, *J. Solid State Electrochem.*, **5** (2001) 229.
 [5] D.A.J. Rand, R. Woods, *Surf. Sci.*, **41** (1974) 611.
 [6] A. Capon, R. Parsons, *J.*

Electroanal. Chem., **65** (1975) 285.
 [7] F.M. Takata, P.T.A. Sumodjo, *Electrochimica Acta*, **52** (2007) 6089-6096.
 *dr inż. Marek Zieliński, Zakład Elektrochemii, Katedra Chemii Ogólnej i Nieorganicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego
 zielmark@chemul.uni.lodz.pl