パラジウムの電析反応機構におよぼすタリウムの影響

千田 伸*, 瀬畑浩之**, 久保田昇***, 佐藤栄一**

The Effect of Thallium on Mechanism of Palladium Electrodeposition

Shin CHIDA*, Hiroyuki SEBATA**, Noboru KUBOTA*** and Eiichi SATO**

An investigation was conducted on the reaction mechanism of palladium electrodeposition from ethylenediamine-palladium (II) complex solutions, and on the effect of thallium. Cathodic current-potential curves that were free from concentration overvoltage η_c were obtained using a rotating disk electrode. The slope of the Tafel relation was about $0.10 \text{ V} \cdot \text{decade}^{-1}$ in the potential range of $-0.60 \sim -0.80 \text{ V}$ (SCE), and the charge transfer coefficient α and activation energy E_{AC} of the discharge process were determined to be 0.37 and 55.52 kJ/mol, respectively. Thallium was deposited on the electrode and acted as active sites for palladium electrodeposition. The follow electrodeposition mechanism is proposed

That is to say, electrodeposition of $\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$ proceeded through $\text{Pd}(\text{en})_{0.5}^{2+}$ as an intermediate, and it is thought that the discharge of this intermediate is the rate determining process.

Key Words : Palladium Electrodeposition, Effect of Thallium, Electrodeposition Mechanism, Reaction Parameter

1. 緒 言

鉛, タリウム, ビスマスなどの重金属イオンは, 金, 白金, パラジウムなどの貴金属電極に underpotential deposition し^{1)~4)}, 金の電析反応や水素発生反応に影響をおよぼすことが知られている^{5)~7)}。

本研究では, エチレンジアミンパラジウム (II) 錯体溶液からのパラジウムの電析に対するタリウムの接触作用を詳細に検討するとともに, 電解液中にタリウムイオンが存在する場合のパラジウム電析反応の反応パラメー

ターを測定し電析反応の機構について考察した。

2. 実 験 方 法

2.1 電解液の調整

実験に使用した電解液は, 支持電解液として $0.269 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ EDTA-2 Na, $0.198 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Na_2SO_3 水溶液を用いた。パラジウムはジクロロジアミンパラジウムとエチレンジアミンを反応させてエチレンジアミンパラジウムとして溶液に添加し, タリウムは硫酸タリウムとして加えた。表 1 に各電解液の組成を示した。

Table 1 Composition of test solutions (pH = 8.0, 250 cm^3).

Solution	EDTA-2Na	Na_2SO_3	$\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$	TI^+	$[\text{en}]_{\text{free}}$
A	0.269	0.198	0.088	0	0.024
B	0.269	0.198	0.088	5×10^{-5}	0.024
C	0.269	0.198	0.088	5×10^{-4}	0.024
D	0.269	0.198	0.088	5×10^{-3}	0.024
E	0.269	0.198	0.088	5×10^{-2}	0.024
F	0.269	0.198	0.044	5×10^{-3}	0.024
G	0.269	0.198	0.176	5×10^{-3}	0.024
H	0.269	0.198	0.088	5×10^{-3}	0.048
I	0.269	0.198	0.088	5×10^{-3}	0.121

($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

* 宇都宮大学大学院 (〒321 栃木県宇都宮市石井町2753)
Graduate School of Utsunomiya Univ. (2753, Ishii-machi, Utsunomiya-shi, Tochigi 321)
** 宇都宮大学工学部 (〒321 栃木県宇都宮市石井町2753)
Fac. of Eng., Utsunomiya Univ. (2753, Ishii-machi, Utsunomiya-shi, Tochigi 321)
*** 熊本県工業技術センター (〒862 熊本県熊本市東町3-11)
Industrial Research Institute of Kumamoto Prefecture (3-11, Higashi-machi, Kumamoto-shi, Kumamoto 862)

2.2 電流-電位曲線の測定

測定に使用した電解槽は容量 250 cm^3 で、アノードには白金線、試料極には回転ディスク電極 (RDE) として、表面積 0.07 cm^2 の白金 RDE および表面積 0.87 cm^2 の無酸素銅 (99.99%) 円板を接合した RDE を使用した。電流-電位曲線はポテンシオスタットを用い、電位走査法 (走査速度 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) および定電位ステップ法により求めた。測定は種々の回転速度 ($0 \sim 2500 \text{ rpm}$) で行い、参照電極として飽和甘コウ電極 (SCE) を用いた。また、電解液は測定前に約45分間窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を除去し、測定は窒素ガス雰囲気中で行った。

2.3 回転ディスク電極

金属錯イオンからの電析に際し、濃度過電圧 (η_c) はかなり大きな値となる。そこで、本研究では定電位ステップ法による測定の場合に RDE を用いて η_c を除去し、電荷移動過電圧 (η_a) と電流密度との関係を明らかにした。

RDE に関する式は Levich⁹⁾ により解明されており、層流領域の定常状態における対流拡散電流密度 i と回転の角速度 ω との間には、次の関係式が成立する。

$$i = 0.62 n F D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} (C_b - C_e) \\ = H \omega^{1/2} (C_b - C_e) \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 n は反応に参与する電子数、 F は Faraday 定数、 D は反応物質の拡散定数、 ν は電解液の粘性係数、 C_b 、 C_e はそれぞれ溶液沖合、電極表面での反応物質の濃度である。

一方、電気化学反応について、この反応が反応物質の濃度に対して1次であり、逆反応が無視できるような充分に分極された状態で、拡散と電荷移動反応が直列に起こると考えると、次の関係式が得られる⁹⁾。

$$1/i = 1/i_L + 1/(H \cdot C_b) \cdot (1/\sqrt{\omega}) \dots \dots \dots (2)$$

ただし、 i_L は $\omega^{-1/2}$ を0に補外したときに得られる値である。従って、一定の電位で i^{-1} を $\omega^{-1/2}$ にたいしてプロットして $\omega^{-1/2} \rightarrow 0$ に補外すると、 η_c を含まない電流値 i_L を知ることができる。さらにこの値から、電荷移動過程の機構や種々のパラメーターが推定できる。

3. 実験結果

図1に $0.088 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$ 溶液から、電位走査法により測定された電流-電位曲線におよぼす Ti^+ 濃度の影響を示す。 Ti^+ 濃度の増加とともにパラジウム電析の電流-電位曲線は貴な電位に移行し、また -0.78 V (SCE) 付近においてピーク電流値の増加が観察された。図2に示すように、このピーク電流値と Ti^+ 濃度とは直線関係を示し、直線の勾配は電極回転速度 0 rpm の場合 0.81 , 1500 rpm の場合 0.82 となる。このように Ti^+ 濃度はかきまぜに関係なく、パラジウムの析出ピーク電流に直線的に関与しているのがわかる。

また、電解液中に Ti^+ が存在しない場合、パラジウムの電析反応と水素発生反応はほぼ同一電位から開始され、両反応の分離は不可能であったが、 Ti^+ を添加することにより、パラジウム電析反応が水素発生反応と分離したので、 Ti^+ を $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 含む $\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$ 溶液から、Pt-RDE を用いて η_c を含まないカソード電流-電位曲線を測定し、パラジウムの電析反応機構について解析した。

図3に種々の $\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$ 濃度におけるパラジウム電析のカソード電流-電位曲線を示す。 $\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$ 濃度の増加とともに曲線は電流密度の高いほうへシフトし、 $-0.60 \sim -0.80 \text{ V}$ (SCE) の間で Tafel の関係が成立した。また、Tafel 直線の勾配は約 $0.10 \text{ V} \cdot \text{decade}^{-1}$ であった。

図4に遊離エチレンジアミン濃度 $[\text{en}]_{\text{free}}$ を変化させた場合のカソード電流-電位曲線を示す。曲線は $[\text{en}]_{\text{free}}$ の増加とともに電流密度の低いほうへわずかに

Fig. 1 Effect of Ti^+ concentration on cathodic current-potential curves at $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ and 0 rpm .
Solutions; a : No. A, b : No. B, c : No. C, d : No. D, e : No. E

Fig. 2 Effect of Ti^+ concentration on peak current density of cathodic current-potential curves.
a : 1500 rpm , b : 0 rpm

シフトした。また, Tafel の関係が成立する電位は $-0.70 \sim -0.80$ V (SCE) の間であり, 直線の勾配はおおよそ $0.09 \text{ V} \cdot \text{decade}^{-1}$ であった。

次に各 Tafel 直線を平衡電位 E_r まで延長して, パラジウム電析反応の交換電流密度 i_0 を求めた。なお, 平衡電位は(3)~(6)式を用いて計算した。

Fig. 3 Cathodic current-potential curves at 25 °C η_c was eliminated.

Solutions; a: No. G, b: No. D, c: No. F

Fig. 4 Cathodic current-potential curves at 25 °C η_c was eliminated.

Solutions; a: No. D, b: No. H, c: No. I

$$E^0 = +0.746 \text{ V (SCE)}^{10)}$$

$$K = 10^{28.90} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6 \text{ }^{11)}$$

$$E_r^0 = -0.050 \text{ V (SCE)}$$

$$E_r = E_r^0 + (RT/nF) \ln \{ [\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}] / [\text{en}]^2 \} \dots (6)$$

この際, Tafel 直線上では次の(7), (8)式が成立する¹²⁾。

$$i = i_0 \exp(-anF\eta/RT) \dots \dots \dots (7)$$

$$i_0 = nFk_s C_0^{(1-\alpha)} C_R^\alpha \dots \dots \dots (8)$$

ここで n は反応に関する電子数, α は還元反応の電荷移動係数, k_s は標準速度定数である。

図 5 に $\log i_0$ と $\log [\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}]$ との関係を示す。両者は直線関係を示し, 直線の勾配は $0.63 d \log i_0 / d \log C_0$ であった。この値から α を求めた。さらに, Tafel 直線の勾配は $2.303 RT/anF$ に等しいので, この関係から an を求め, n を算出した(表 2)。

図 6 に各測定温度におけるパラジウム電析のカソード電流-電位曲線を示す。測定温度の上昇とともに, 曲線は電流密度の高い方にシフトした。各曲線は $-0.60 \sim -0.80$ V (SCE) の間で Tafel の関係が成立し, 直線の勾配はおおよそ $0.09 \text{ V} \cdot \text{decade}^{-1}$ であった。次いで, (3)~(8)式を用いて i_0 を求めた。

図 7 に $\log i_0$ と測定温度の逆数 T^{-1} との関係を示す。

Fig. 5 Dependence of the exchange current density i_0 on $\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$ concentration.

Table 2 Summary of experimental results obtained by potentiostatic step measurements.

$[\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}]$ ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	$[\text{en}]_{\text{free}}$ ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	Temp. (°C)	E_r (V vs. SCE)	b (V · decade ⁻¹)	i_0 (A · dm ⁻²)	α	an	n
0.088	0.024	25	+0.015	0.095	4.27×10^{-9}	0.37	0.62	1.61
0.044	0.024	25	+0.006	0.110	2.84×10^{-9}	0.37	0.54	1.43
0.176	0.024	25	+0.024	0.104	6.79×10^{-9}	0.37	0.57	1.52
0.088	0.048	25	-0.003	0.093	3.51×10^{-9}	0.37	0.64	1.70
0.088	0.121	25	-0.027	0.082	4.27×10^{-10}	0.37	0.72	1.92
0.088	0.024	15	+0.032	0.096	1.69×10^{-9}	0.37	0.60	1.60
0.088	0.024	35	-0.003	0.093	7.84×10^{-9}	0.37	0.66	1.76
0.088	0.024	45	-0.021	0.091	1.74×10^{-8}	0.37	0.69	1.85
0.088	0.024	55	-0.038	0.088	2.84×10^{-8}	0.37	0.74	1.99

Fig. 6 Cathodic current-potential curves of solution D at each temperature η_c was eliminated.

Temperature; a : 55 °C, b : 45 °C, c : 35 °C, d : 25 °C, e : 15 °C

Fig. 7 Dependence of the exchange current density on the reciprocal of the solution temperature.

Fig. 8 Dependence of cathodic current density on $\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$ concentration at $-0.725 \text{ V (vs. SCE)}$.

両者は直線関係を示し、勾配は $-2900 d \log i_0 / d T^{-1}$ であった。ここでパラジウム電析反応の活性化エネルギーを E_{AC} とすると、標準速度定数 k_s は Arrhenius の式¹²⁾

$$k_s = k' \exp(-E_{AC}/RT) \dots \dots \dots (9)$$

で表される。(8)式より i_0 は k_s に比例するので、この直線の勾配は $E_{AC}/2.303 R$ に等しい。この関係から、パラジウム電析反応の活性化エネルギーは 55.52 kJ/mol と計算された。また、各測定温度における反応パラメーターを表 2 にしめた。

4. 考 察

Ti^+ 存在下におけるパラジウム電析反応において、濃度過電圧を除去した過電圧と電流密度との関係が Tafel の関係を満足することから、電析に際して化学反応は律速ではないと考えられる¹³⁾。従って律速反応は配位子を介して行われ、また電荷移動係数 α が 0.37 であることから、エチレンジアミン配位子により電解液側に大きく歪んだエネルギー障壁が生じ¹⁴⁾、このエネルギー障壁の高さが電荷移動反応の活性化エネルギー $E_{AC} = 55.52 \text{ kJ/mol}$ であると推測される。

還元反応において、 p 次で逆反応が無視できる場合、次式が成立する。

$$(\partial \ln i / \partial \ln C_0)_E = p \dots \dots \dots (10)$$

この関係式から、Tafel の関係が成立する電位域において、電位一定で $[\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}]$, $[\text{en}]_{\text{free}}$ に対する電流の依存性を求めると、 Ti^+ が存在する場合における、錯体および配位子の電荷移動反応に対する反応次数を求めることができる。図 8 および図 9 に、一定電位において、 $[\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}]$, $[\text{en}]_{\text{free}}$ を変化させたときの電流密度の依存性を示す。図 8 に示したように、電流密度と $[\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}]$ とは直線関係を示し、直線の勾配が 1.24

Fig. 9 Dependence of cathodic current density on ethylenediamine concentration at constant potential.

Potential (V vs. SCE); a : -0.775 , b : -0.750 , c : -0.725

であることから、 $\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$ の反応次数が1であることがわかる。一方、電流密度と $[\text{en}]_{\text{free}}$ とは直線関係を示さないが、濃度の増加とともに電流密度は減少した(図9)。しかし、 $[\text{en}]_{\text{free}} = 0.024 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ における曲線の勾配が0.43であることから、エチレンジアミンは律速反応に対して0.5次的に関与していると考えられる。

以上、表2に示したパラジウム電析反応の反応パラメーターおよび律速反応に対する $\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$ 、エチレンジアミンの反応次数から、電析反応の反応機構として、次の機構が推測できる。

ところで上記の反応は、 Ti^+ 存在のもとで生じる $\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$ の還元反応である。また、 Ti^+ は電極表面に析出し、パラジウムの電析に対して接触作用を示した。このことより、電極上に析出したタリウムがパラジウム電析の活性サイトとして電析を促進し、競合反応、特に水素発生反応を抑制することが推測される。以下、パラジウムの電析反応に対する Ti^+ の影響について考察した。

カソード電流-電位曲線の測定の際、貴な電位においては i^{-1} と $\omega^{-1/2}$ との間には相関関係が無く、ある程度卑な電位から(2)式に合致する直線関係が成立する。また図9に示したように、エチレンジアミンがある程度濃厚になると電流密度が減少しにくくなる。この現象は $\text{Cu}(\text{en})_2^{2+}$ からの銅の電析¹⁴⁾ の場合と同様に、電極表面へのエチレンジアミンの吸着の効果を考慮することにより説明できる。すなわち、貴な電位においては電極表面にエチレンジアミンの吸着層が形成され、ある程度卑な電位に達するまで電極表面への $\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$ の移動と吸着を抑制する。ここで、電解液中に Ti^+ が存在する場合、 Ti^+ が電極表面に析出してタリウムの原子層を形成し、電極界面のエチレンジアミン吸着層が破壊される。そして、電極表面への $\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$ の移動と吸着が促進され、水素の発生が抑制されるので、電流-電位曲線が貴に移行してパラジウムの吸着が促進されると推測できる。

また、図2に示すように、 Ti^+ 濃度はパラジウム電析のピーク電流値に直線的に関与し、次式が成立する。

$$(\partial \log i_p / \partial \log a_{\text{Ti}^+}) \cong 0.8 \cdots \cdots (14)$$

この式より Ti^+ 濃度はパラジウムの電析に対し0.8次的に関与しており、著者らが先に見出したヒ素の触媒的作用¹⁵⁾ と同様、析出したタリウムが活性サイト(A)として電析に寄与すると考えると、活性サイトの濃度は

$$[\text{A}] = k[\text{Ti}^+]^{0.8} \cdots \cdots (15)$$

となる。すなわち、パラジウムの電析速度は活性サイトの数、換言すれば Ti^+ 濃度に依存している。

以上より、パラジウム電析反応機構におよぼす Ti^+ の

影響として、以下の機構が提案される。

あるいは、

5. 結 論

パラジウムの電析反応機構におよぼすタリウムの影響を検討した結果、以下に示す知見が得られた。

反応系に Ti^+ が存在する場合、パラジウム電析反応の律速過程は $\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$ からエチレンジアミンが一部解離した $\text{Pd}(\text{en})_{0.5}^{2+}$ からの放電反応であり、この反応の電荷移動係数 α は0.37、活性化エネルギー E_{AC} は55.52 kJ/molであった。

また、 Ti^+ は電極表面上に析出してタリウム原子層を形成し、電極界面のエチレンジアミン吸着層を破壊することにより、電極表面への $\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$ の移動と吸着を促進する。さらに、析出したタリウム原子は活性サイトとして作用してパラジウムの電析を促進すると考えられる。

(1987-3-18 受理)

文 献

- 1) S. Swathirajan, S. Bruckenstein; *Electrochim. Acta*, **28**, 865 (1983)
- 2) H. Bort, K. Jüttner, W. Lorenz, G. Staikov, E. Budevski; *Electrochim. Acta*, **28**, 985 (1983)
- 3) 三国房子, 高村 勉; 電気化学, **37**, 852 (1969)
- 4) 三国房子, 高村 勉; 電気化学, **38**, 113 (1970)
- 5) S.H. Cadel, S. Bruckenstein; *Anal. Chem.*, **43**, 1858 (1971)
- 6) J.D.E. McIntyre, W.F. Peck, Jr.; *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1800 (1976)
- 7) R.R. Adzic, M.D. Spasojevic, A.R. Despic; *Electrochim. Acta*, **24**, 569 (1979)
- 8) V.G. Levich; *Physicochemical Hydrodynamics*, p.60, (Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1962)
- 9) 吉沢四郎, 竹原善一郎, 山川宏二; 電気化学, **42**, 62 (1974)
- 10) W.M. Latimer; *Oxidation Potential Chap. 12*, p. 202, (Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1952)
- 11) L.G. Sillén, A.E. Martell; *Stability Constants of Metal-ion Complexes, Special Publication, No. 17*, p. 373, (The Chemical Society, London, 1964)
- 12) 外島 忍著; 基礎電気化学, p.355 (朝倉書店, 1965)
- 13) 堀越 徹, 久保田昇, 佐藤栄一; 日化, **1980**, (1982)
- 14) 細川邦典, 乾 忠孝, 竹原善一郎, 吉沢四郎; 電気化学, **39**, 705 (1971)
- 15) 吉村俊一, 千田 伸, 久保田昇, 佐藤栄一; 金属表面技術, **36**, 359 (1985)