エチレンジアミンパラジウム (II) 錯体溶液からの パラジウム電析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 Palladium Electrodeposition from Ethylenediamine-Palladium (II) Complex Solutions

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

The effect of thallium on palladium electrodeposition was investigated by the addition of thallium ion to ethylenediamine-palladium (II) complex solutions. Thallium ion resulted in underpotential deposition on copper and palladium electrodes and shifted the current-potential curves of the palladium electrodeposition to the more noble side. It also activated the electrodeposition of palladium and inhibited hydrogen evolution, so that the hydrogen content of deposits was decreased. In addition, thallium ion influenced the nucleation and growth processes of crystals so that the crystal size of deposits increased with greater overpotential, and it also changed the morphology of the deposits. Thus it is concluded thallium has catalytic effects on the electrodeposition of palladium.

Key Words : Palladium Electrodeposition, Electrocatalysis, Underpotential Deposition, Depolarization

1. 緒 言

パラジウムは耐食性に優れ、耐摩耗性、展延性に富むなど良好な物理的・化学的性質を有しており、金、銀などの代替材料として注目されている^{1)~3)}。しかし電析の際、結晶内に水素を吸蔵して電析皮膜の物性が低下するという欠点がある^{4),5)}。

ところで、IIb~Vb 族のヒ素、鉛、タリウム、ビスマスなどは、貴金属電極上に析出して水素発生反応を変化させたり^{6)~10)}、金の電析反応に対して接触作用^{11),12)}を示すなど、貴金属原子との相互作用の大きいことが知られている。また、著者らは先に、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してヒ素が触媒的に作用し、電流効率を向上させるとともに水素吸蔵量を減少させ、電析物中に微量共析して皮膜を非晶質化させることを見出した^{13),14)}。

本研究では、酸性溶液中でパラジウム電極の水素発生の活性サイトに析出し、水素の発生を抑制する^{8),10)}といわれるタリウムに注目した。エチレンジアミンパラジ

ウム (II) 錯体溶液にタリウムイオンを添加してパラジウムの電析を行い、パラジウムの電析反応、電析皮膜の水素吸蔵量や結晶構造などの特性に対するタリウムの影響を検討した。

2. 実 験 方 法

2.1 電解液の調製

実験に使用した電解液は、支持電解液として 0.269 mol·dm⁻³ EDTA-2 Na, 0.198 mol·dm⁻³ Na₂SO₃ 水溶液を用いた。パラジウムはジクロロジアンミンパラジウム (Pd(NH₃)₂Cl₂) とエチレンジアミン(en) を次式のように反応させ、エチレンパラジウム錯体 (Pd(en)₂²⁺, 0.088 mol·dm⁻³) として溶液に添加した。タリウムは硫酸タリウム (Tl₂SO₄, 2.5×10⁻³ mol·dm⁻³) として加え、電解液 (pH=8.0, 25℃, 250 cm³) を調製した。

2.2 皮膜の電析および分極曲線の測定

電析皮膜の下地基板には無酸素銅 (99.99%) 板を用いた。基板に、前処理としてバフ研磨、アセトン脱脂、化学研磨、酸浸せきを施したのち、蒸留水で十分洗浄して試料に供した。皮膜の電析は対極に白金電極、参照電極に飽和甘コウ電極 (SCE) を使い、通過電流量を 18 クーロン·cm⁻² として定電位電解法により行った。

カソード分極曲線の測定には容量 250 cm³ の電解槽を用いた。アノードに白金線、試料極には表面積 0.87 cm² の無酸素銅円板あるいは Ti⁺ を含まない電解液が

* 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)

ら Pd を電析させた銅円板を Pt-RDE (回転ディスク電極) に接合した電極を用い、SCE を参照電極として電位走査法 (走査速度: $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) にて測定した。電解液は約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。

電析皮膜中の Tl の共析量は電析物を王水で溶解し、蒸留水で希釈して ICP 発光分光分析器を用いて分析し決定した。また、パラジウム電析の電流効率は電析前後の重量変化および皮膜の組成から、水素吸蔵量は $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH 水溶液中で電析皮膜を酸化水銀電極に対して $+0.122 \text{ V}$ に保ち、吸蔵水素をアノード酸化した際に流れた電流量から算出した⁴⁾。

2.3 皮膜の結晶構造と表面観察

電析皮膜の結晶構造は X 線回折 (Cu-K α 線使用、管電圧 40 kV、管電流 20 mA) により同定した。各回折線の面指数は、格子定数と面指数との関係式を用いて決定した¹⁵⁾。また結晶粒径は回折線の強度が大きく、読み取りの誤差の少ない (111) 面の半価幅を測定し、Sherrer の式により計算した。加えて走査型電子顕微鏡 (SEM) により皮膜の表面を観察した。

3. 実験結果および考察

3.1 カソード分極曲線

図 1 および図 2 にエチレンジアミンパラジウム錯体 $[\text{Pd}(\text{en})_2]^{2+}$ およびタリウムイオンを添加した際の、銅電極およびパラジウム電極におけるカソード分極曲線をそれぞれ示す。銅電極において (図 1), タリウムイオンを添加すると、 $-0.70 \text{ V}(\text{SCE})$ 付近に還元電流ピークが生じた。この電位は(2)式¹⁶⁾からタリウムの析出電位と考えられる (曲線 b)。

Fig. 1 Cathodic current-potential curves obtained in each solutions on Cu electrode at $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.
Solutions ; a : supporting electrolyte,
b : $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Tl}^+$,
c : $0.088 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Pd}(\text{en})_2^{2+}$,
d : $0.088 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Pd}(\text{en})_2^{2+} + 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Tl}^+$

$$E_{\text{SCE}} = -0.578 + 0.0591 \log(\text{Tl}^+) \text{ V} \\ = -0.714 \text{ V}(\text{Tl}^+ : 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

一方, $\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$ を添加した場合 (曲線 c), $-0.75 \text{ V}(\text{SCE})$ 付近から電流が急激に増加してパラジウムと水素が電析かつ発生した。

エチレンジアミンパラジウムからパラジウムが析出する電位は恐らく(3)^{17), 18)}式から $0.01 \text{ V}(\text{SCE})$ 付近であるが、実験結果からパラジウムが盛んに電析するのは $-0.75 \text{ V}(\text{SCE})$ 付近の電位であった。

$$E_{\text{SCE}} = -0.050 + RT/nF \ln([\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}]/[\text{en}]^2) \\ = 0.015 \text{ V}(\text{Pd}(\text{en})_2^{2+} : 0.088 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, \\ \text{en} : 0.024 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

さらにタリウムイオンを添加すると (曲線 d) $-0.60 \text{ V}(\text{SCE})$ から電流の急激な増加が開始され、 $-0.75 \text{ V}(\text{SCE})$, $-0.87 \text{ V}(\text{SCE})$ 付近に電流ピークが生じた。このように、タリウムイオンの添加はパラジウムの急激な析出電位を約 150 mV も貴に移行しパラジウムの電析に対して有効な接触作用を示す。

Pd 電極における分極曲線 (図 2) も同様であり、電解液中にタリウムイオンが存在すると $-0.70 \text{ V}(\text{SCE})$ よりも卑な電位に存在したパラジウム電析の分極曲線はより貴な電位に移行し、パラジウムの電析が開始された。また、 $-0.95 \text{ V}(\text{SCE})$ 付近において、タリウムの析出が活発になるとともにパラジウムの電析も促進された。

3.2 電流効率と水素吸蔵量に対するタリウムの影響

図 3 には定電位電解を行った場合のパラジウム電析の電流効率と電析皮膜中のタリウムの共析量を、図 4 には電析皮膜の水素吸蔵量を示す。図 3 ~ 8 に用いた試料は

Fig. 2 Cathodic current-potential curves obtained in each solutions on Pd electrode at $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.
Solutions ; a : supporting electrolyte,
b : $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Tl}^+$,
c : $0.088 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Pd}(\text{en})_2^{2+}$,
d : $0.088 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Pd}(\text{en})_2^{2+} + 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Tl}^+$

18クーロン・ cm^{-2} で作成した。電解液中にタリウムイオンが存在しない場合、パラジウム電析の電流効率は低く皮膜中に多量の水素が吸蔵されている。このことは、パラジウムの電析とともに水素が共析してパラジウムの電析を抑制するとともに、皮膜表面で生成した吸着水素原子が内部に拡散して吸蔵される¹⁹⁾ことを示している。一方電解液中にタリウムイオンが存在する場合、パラジウム電析の電流効率が增加するとともに、皮膜中にタリウムが30 at. %程度も共析して水素吸蔵量が著しく低下した。タリウムは水素過電圧が大きく^{20), 21)}、吸着水素原子の生成を抑制することから、共析したタリウムが水素の発生を抑制してパラジウムの電析を促進しその結果電流効率が增加して水素吸蔵量が著しく低下したと推測される。

Fig. 3 Current efficiency of electrodeposition of palladium (a, b) and composition of electrodeposits (c).
a: $0.088 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$,
b, c: $0.088 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$
 $+ 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Tl}^+$

Fig. 4 Hydrogen content of electrodeposits obtained by potentiostatic electrolysis.
○: $0.088 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$,
●: $0.088 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$
 $+ 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Tl}^+$

3.3 皮膜の構造や表面形態に対する影響

図5に $-1.0 \text{ V}(\text{SCE})$ の定電位電解で得られた電析皮膜のX線回折図形を示す。各回折線の面指数から電析皮膜の結晶構造を推定した結果、すべての皮膜が面心立方格子を有することが判明した。また、タリウムイオンを含まない電解液から得られた電析皮膜の回折図形における回折ピークの位置 (b) はJCPDS パラジウム標準図 (a) と一致しているが、タリウムイオンを含む電解液から得られた電析皮膜の回折ピーク (c) は低角度側に移行した。回折ピークの位置から算出した結晶の格子定数も、電解電位には関係なく、電析皮膜中へのタリウムの共析によりおよそ $3.89 \text{ \AA}$ から $4.07 \text{ \AA}$ に変化した。単体のタリウムは、常温において六方最密格子を有するが、電析皮膜は面心立方格子を有するので、パラジウムとタリウムは固溶体を形成していると考えられ、結晶格子点のパラジウム原子がタリウム原子と置換され、その

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of electrodeposits obtained in each solutions at $-1.00 \text{ V}(\text{SCE})$.
a: Pd (JCPDS Card), b: $0.088 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$,
c: $0.088 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Pd}(\text{en})_2^{2+} + 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Tl}^+$

Fig. 6 Crystal size of electrodeposits obtained at each potential.
○: $0.088 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$,
●: $0.088 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$
 $+ 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Tl}^+$

結果格子定数が変化したと推測される。

図6に各電位において定電位電解して得られた電析皮膜の結晶粒径を示す。タリウムイオンを含まない電解液から得られた電析皮膜の結晶粒径は、電解電位が卑になるとそれによって140 Å から125 Å へとわずかに小さくなった。しかし、タリウムイオンを含む電解液から得られた電析皮膜においては電解電位により結晶粒径が大きく変化し、電位が卑になるにつれ、すなわち過電圧の増加とともに結晶粒径は40 Å から240 Å へと増加した。図3に示すように、電析皮膜中のタリウム共析量は電解電位と無関係にほぼ一定であるので、結晶の大きさは電析皮膜の組成に依存せず、過電圧の変化に伴う結晶核発生速度と結晶成長速度の変化に起因すると思われる。すなわちタリウムイオンによりパラジウム電析の結晶化過程が変化し、低過電圧においては吸着あるいは析出しているものと思われるタリウム原子が結晶核発生の活性サ

イトとなり¹¹⁾、核発生が優先的に起こるので微結晶の電析物が得られる。また、過電圧が増加すると図1曲線b, dに示すようにタリウムの通常析出(overpotential deposition)¹⁰⁾が開始され、析出したタリウムが結晶の成長反応を促進した結果結晶粒径が増大したと考える。

図7にタリウムイオンを含まない電解液から-0.8 ~ -1.1 V(SCE)で定電位電解して得られた電析皮膜のSEM像を示す。最も貴な電位で得られた皮膜(a)の表面には、小さな球状の析出物が存在した。しかし、電解電位が卑になるに従って皮膜表面の凹凸が成長し、無定形塊状の析出物の存在する黒灰色の粉末状表面へと変化した((b)~(d))。また、この電解液から得られた電析皮膜表面にはすべてクラックが観察された。

図8にタリウムイオンを含む電解液から各電位において得られた電析皮膜のSEM像を示す。タリウムが吸着または析出しているものと推測される-0.7 V(SCE)においては光沢を持つ平滑な皮膜(a)が電析されたが、電解電位が卑になるに従って、タリウムイオンが存在しない場合と同様に表面の凹凸が成長し、球状の析出物の存在する黒灰色表面へと変化した((c)~(e))。

図7, 8の電析皮膜表面の変化から、析出物の形態に対するタリウムイオンの影響として、次のことが推測される。電解液中にタリウムイオンが存在しない場合には、電析皮膜中に多量の水素が吸蔵されて内部応力が増大した結果クラックが生じた。また、共析する水素が電析パラジウム原子の表面拡散を不均一にするため、塊状の析出物が形成される。しかし、タリウムイオンが存在する場合には、タリウムが電極上に析出して水素の発生が抑制されるので水素吸蔵量が低下してクラックは消滅し、電析パラジウム原子の球状拡散²²⁾がおこるため、析出物が塊状から球状に変化したと考えられる。

3.4 タリウムの接触作用

McIntyre ら¹¹⁾はタリウムなどの重金属イオンが電析

Fig. 7 SEM photographs of electrodeposits obtained from $0.088 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Pd(en)}_2^{2+}$ solution.
Potential (V vs. SCE);
(a): -0.80, (b): -0.90, (c): -1.00, (d): -1.10

Fig. 8 SEM photographs of electrodeposits obtained from $0.088 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Pd(en)}_2^{2+} + 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Tl}^+$ solution.
Potential (V vs. SCE);
(a): -0.70, (b): -0.80, (c): -0.90, (d): -1.00, (e): -1.10

におよぼす接触作用として、これらのイオンが恐らく吸着あるいは析出しているものと推測され、かつ単原子層を形成することにより析出電位を貴に移行 (depolarization) して析出および溶解を促進し、また、二次元核発生の活性サイトになることにより結晶化過電圧を増大させ、結晶核発生と成長の速度に大きな変化を与えることを見出ししている。本研究においてもこれらと同様に、タリウムイオンはパラジウムの電析を促進し、析出電位を貴に移行させて結晶核発生速度や結晶成長速度を変化させるなど電極触媒としての作用を示しており、タリウムイオンがパラジウムの電析に対して接触作用を示すことは明白である。

$$\begin{aligned} \text{二次元核発生理論}^{23)} \text{によれば、結晶核発生速度 } J \text{ は} \\ J = K \exp(-\Delta G/RT) = K \exp(-\pi \eta^2 V/RTzF\eta) \\ = K \exp(-K' \eta^2/\eta) \dots \dots \dots (4) \end{aligned}$$

で与えられる。ここで K , K' は定数, η は結晶化過電圧, r は電位の関数である。すなわち結晶化過電圧の増加が核発生速度を増大させる直接の要因である。図 6 からわかるように、電解液中にタリウムイオンが存在する場合、貴な電位において電析皮膜の結晶粒径は非常に小さく、タリウムイオンが結晶化過電圧を増大させて核発生速度を大きくしたことは明らかである。また、結晶化過電圧は次式で表される²³⁾。

$$\eta = (RT/zF) \ln(C/C_0) \dots \dots \dots (5)$$

ここで、 C は吸着イオン濃度、 C_0 は吸着イオン濃度の平衡値である。この式より、タリウムイオンが存在する場合吸着イオン濃度が大きくなり、 Pd(en)_2^{2+} の吸着が促進されることは明白となる。

また、電解液中にタリウムイオンが存在する場合、電位が卑になるほど結晶粒径は大きくなるが、この理由は前述のようにタリウムの析出形式の相違によると考えられる。すなわち、吸着あるいは析出しているものと思われる場合と overpotential deposition ではタリウム析出層の構造が異なることが知られており⁸⁾、この構造の相違がパラジウム電析の結晶化過程に影響をおよぼすと推測される。

以上のことから、パラジウムの電析に対するタリウムイオンの接触作用をまとめると以下になる。

タリウムイオンはパラジウム上に析出して水素の発生を抑制するとともに Pd(en)_2^{2+} の吸着を促進し、パラジウム電析の分極曲線を貴に移行して電析を促進する。また、パラジウム上に析出し、パラジウム電析の活性サイトとなり、印加過電圧中の結晶化過電圧を増大させて結晶核発生を促進した結果結晶を微細化する。そして、卑な電位になるとともにタリウムの overpotential deposition が開始され、結晶成長反応が促進されて電析皮膜の結晶粒径を増大させる。

なお、パラジウムの電析反応機構におよぼすタリウム

の underpotential deposition については更に検討中である。

4. 結 言

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およぼすタリウムの影響について検討し、次のような知見を得た。

タリウムは銅およびパラジウム上に析出してパラジウム電析の分極曲線を約 100 mV 貴な電位に移行するとともに水素の発生を抑制し、パラジウム電析の電流効率を向上させて水素吸蔵量を著しく減少させた。また、電析物の結晶粒径や表面形態を変化させ、電析皮膜に共析して格子定数を変化させた。すなわち、タリウムはパラジウムの電析に対して接触作用を示している。

(1987-2-24 受理)

文 献

- 1) J.A. Harrison, J. Thompson; *Electrochim. Acta*, **18**, 829 (1973)
- 2) A.W. Grobin, Jr., V. Veronesei; *Praktische Metallographie*, **18**, 181 (1981)
- 3) R.T. Hill; *Trans. Inst. Met. Fin.*, **59**, 135 (1981)
- 4) H.D. Hedrich, Ch.J. Raub; *Metalloberfläche*, **31**, 512 (1977)
- 5) H.D. Hedrich, Ch.J. Raub; *Surf. Tech.*, **8**, 347 (1979)
- 6) R.R. Adzic, M.D. Spasojevic, A.R. Despic; *Electrochim. Acta*, **24**, 569 (1979)
- 7) S. Swathirajan, S. Bruckenstein; *Electrochim. Acta*, **28**, 865 (1983)
- 8) H. Bort, K. Jüttner, W. Lorenz, G. Staikov, E. Budevski; *Electrochim. Acta*, **28**, 985 (1983)
- 9) 三国房子, 高村 勉; 電気化学, **37**, 852 (1969)
- 10) 三国房子, 高村 勉; 電気化学, **38**, 113 (1970)
- 11) J.D.E. McIntyre, W.F. Peck, Jr.; *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1800 (1976)
- 12) S.T. Rao, R. Weil; *Trans. Inst. Met. Fin.*, **57**, 97 (1979)
- 13) 吉村俊一, 千田 伸, 久保田昇, 佐藤栄一; 金属表面技術, **36**, 359 (1985)
- 14) 千田 伸, 久保田昇, 佐藤栄一; 金属表面技術, **38**, 74 (1987)
- 15) B.D. Cullity 著, 松村源太郎訳; X線回折要論, p. 301 (アグネ, 1969)
- 16) W.M. Latimer; *Oxidation Potential Chap.9*, p.163 (Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1952)
- 17) L.G. Sillén, A.E. Martell; *Stability Constants of Metal-ion Complexes, Special Publication, No.17*, p.373 (The Chemical Society, London, 1964)
- 18) 千田 伸, 瀬畑浩之, 久保田昇, 佐藤栄一; 金属表面技術, **38**, 537 (1987)
- 19) 白鳥 一; 電気化学, **29**, 561 (1961)
- 20) B.W. Conway, J.O.M. Bockris; *J. Chem. Phys.*, **26**, 532 (1957)*
- 21) 喜多英明, 本多正孝; 電気化学, **38**, 17 (1970)
- 22) N. Ibl, J.L. Puipe, H. Angerer; *Surf. Tech.*, **6**, 287 (1978)
- 23) 日本化学会編; 分子レベルからみた界面の電気化学, p.59 (学会出版センター, 1978)