

А.Б. Баяшов, Н. С. Иванов, М. Ж. Журинов
ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ
ПАЛЛАДИЯ

Впервые исследовано влияние окислительно-восстановительной системы катионов металлов в водном растворе на процесс образования порошка палладия. Изучено влияние различных факторов на выход по току образования порошка. Установлено, что в присутствии окислительно-восстановительных систем при катодном формировании порошков палладия та часть тока, которая расходовалась на восстановление ионов водорода, будет тратиться на образование дополнительных количеств порошка металла. Показано, что в оптимальных условиях выход по току образования порошка палладия повышается на 24 – 85 %.

Среди направлений современной цветной металлургии, наиболее бурно развивающихся и имеющих большую перспективу, особое место занимает порошковая металлургия [1]. По сравнению с классическими методами изготовления изделий из металлов метод порошковой металлургии имеет ряд несомненных преимуществ. Это, во-первых – практически полная безотходность технологии, во-вторых, возможность изготовления деталей самой сложной конфигурации. Кроме того, порошковая металлургия позволяет создавать принципиально новые материалы с заданными свойствами, структурой, составом и т.д.

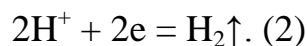
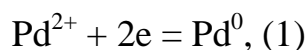
Как и для любой технологии, главным звеном в порошковой металлургии является способ получения исходного сырья, в данном случае порошка металла. При этом способ получения порошка металла не только определяет рентабельность всей технологии, но и в значительной степени влияет их структуру и свойства новых материалов.

Среди методов получения палладиевых порошков выделяют два основных: химическое и электрохимическое восстановление палладия с образованием порошков и черни. Метод восстановления палладия из растворов в виде порошков и черней применяется для получения катализаторов химических реакций. Восстановителями обычно служат формальдегид, гидразин и водород. При восстановлении палладия (II) формальдегидом в щелочном растворе (метод Н.Д. Зелинского) образуются порошки палладия высокой степени дисперсности. Так, в

работе [3] был получен порошок палладия с площадью поверхности 90 – 100 м²/г путем прибавления к 1 л 0,1%-ного раствора хлористого палладия 4 мл 50%-ного раствора NaOH и 25 мл 0,7%-ного раствора формальдегида.

Палладий с высокоразвитой поверхностью можно получить и электрохимическим восстановлением его ионов. Наиболее часто для этих целей используются хлоридные растворы, обычно 1%-ный раствор PdCl₂ и 0,1 н HCl. Ил с сотр. [4] осаждали на палладий палладиевую чернь из растворов состава: PdCl₂ – 0,02 и 0,05 М и NaCl – 1 М при рН=0,2, причем значение рН регулировалось добавлением HCl.

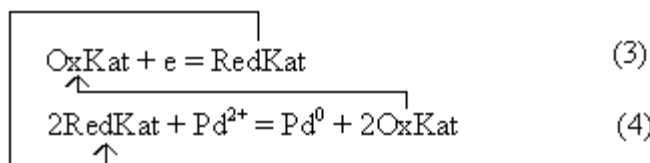
Однако перечисленные методы имеют свои недостатки. Отработанные восстановители в дальнейшем не применяются и создают определенные проблемы, связанные с необходимостью их утилизации. Как известно [1], в случаях электрохимического восстановления ионов металла при плотностях тока выше предельной на катоде также будет протекать побочный процесс восстановления водорода, например в случае формирования порошка палладия



Естественно, что вследствие протекания побочного процесса (2) выход по току (ВТ) основного процесса (1) всегда намного ниже 100%.

В данной работе нами для повышения выхода по току образования порошка палладия была использована окислительно-восстановительная каталитическая система. Принцип ее работы состоит в следующем: в раствор, содержащий соль палладия (II) и серную кислоту, добавляли окисленную форму электрокатализатора (ОxKat). При достижении плотности тока выше предельной на катоде та часть тока, которая ранее расходовалась на восстановление ионов водорода, будет расходоваться на восстановление окисленных форм катализатора. Далее восстановленная

форма электрокатализатора (RedKat) в прикатодном пространстве раствора восстанавливает палладий (II) до металлического состояния:



Окисленная форма катализатора опять восстанавливается на катоде с образованием низковалентных ионов. Таким образом, описанная схема позволяет обеспечить непрерывный цикл восстановления палладия, а также повысить выход по току. Нами было исследовано влияние различных параметров на выход по току восстановления палладия: концентрации катализатора, катодной плотности тока, концентрации Pd (II), концентрации серной кислоты и продолжительности электролиза.

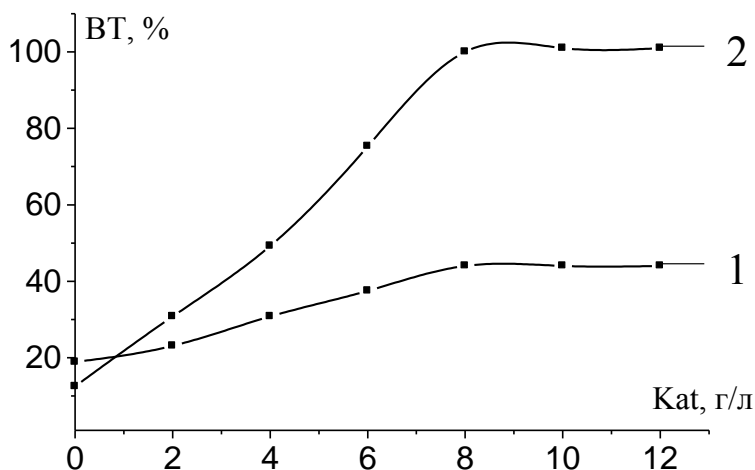


Рис. 1. Влияние концентрации катализатора на выход по току образования порошка палладия: плотность тока на титановом проволочном катоде: 1 – 3000 А/м², 2 – 1000 А/м² (фон – 3н Н₂SO₄, концентрация Pd(II) = 2 г/л, τ – 15 мин)

Как видно из рис. 1, оптимальной концентрацией катализатора при различных плотностях тока является 8 г/л. Увеличение выхода по току составило в первом случае более 20%, а во втором – более 85%. С

повышением концентрации электрокатализатора растет скорость его восстановления и, соответственно, концентрация восстановителя в приэлектродном слое также будет больше, что количественно отражается на ВТ образования порошка палладия. После достижения концентрации 8 г/л наблюдается площадка насыщения и дальнейшего повышения выхода по току не происходит.

Далее нами было изучено влияние плотности тока на проволочном титановом катоде на выход по току образования порошка.

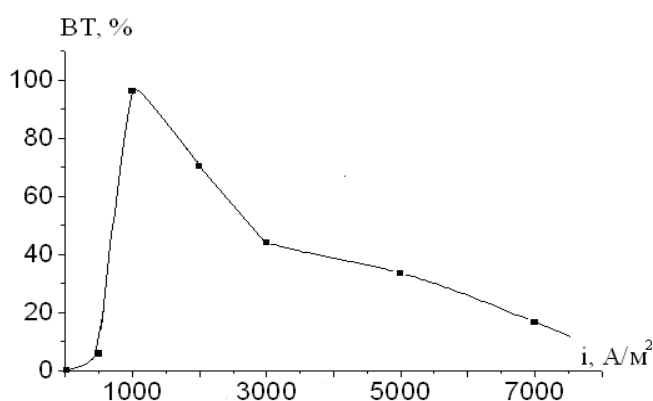


Рис. 2. Влияние плотности тока на титановом проволочном катоде на выход по току образования порошка палладия: концентрация катализатора – 8 г/л, фон – 3 н H_2SO_4 , концентрация $Pd(II) = 2$ г/л, $\tau = 15$ мин

Как и следовало ожидать, с ростом катодной плотности тока ВТ образования палладиевого порошка снижается, что обусловлено повышением скорости побочного процесса, т.е. выделения водорода. Низкий ВТ при небольших плотностях тока объясняется тем, что в этих условиях палладий на катоде восстанавливается в виде компактного осадка. При повышенных плотностях тока осадки должны быть более мелкодисперсными, как показано в работе [5]. Дисперсность порошка является очень важной его характеристикой, и промышленность нуждается именно в мелкодисперсном порошке.

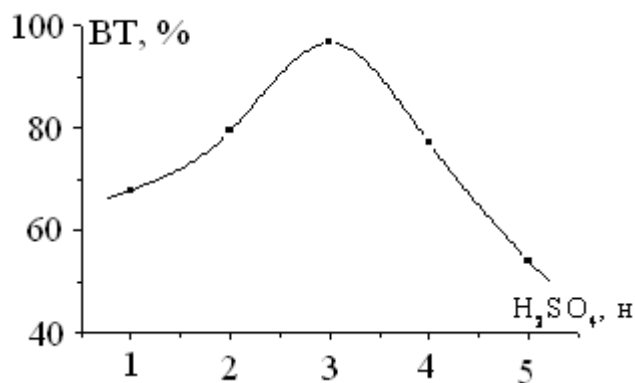


Рис. 3. Зависимость выхода по току образования порошка палладия от концентрации серной кислоты: концентрация катализатора – 8 г/л, плотность тока на титановом проволочном катоде – 1000 A/m^2 , концентрация $Pd(II) = 2 \text{ г/л}$, $\tau = 15 \text{ мин}$

Кроме того, было изучено влияние концентрации серной кислоты на VT образования порошка (рис. 3). Выбор серной кислоты в качестве фона обусловлен тем, что для стабильности окислительно-восстановительной системы необходима достаточно кислая среда. Использование соляной кислоты невозможно вследствие того, что $Pd(II)$ в солянокислой среде образует достаточно прочный комплексный анион $[PdCl_4]^{2-}$ и его разряд на катоде затрудняется и соответственно, падает выход по току.

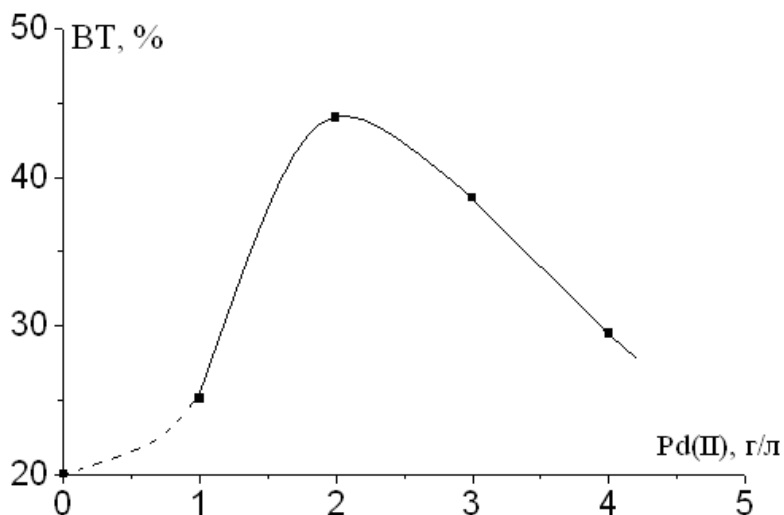


Рис. 4. Зависимость выхода по току образования порошка палладия от начальной концентрации палладия: концентрация катализатора – 8 г/л, фон – 3 н H_2SO_4 , плотность тока на титановом проволочном катоде – 3000 A/m^2 , $\tau = 15 \text{ мин}$

Как видно из рис. 4, максимальный выход по току наблюдается при концентрации $\text{Pd(II)} = 2$ г/л. Дальнейшее уменьшение ВТ, скорее всего, связано с осаждением ионов металла преимущественно в виде компактного осадка.

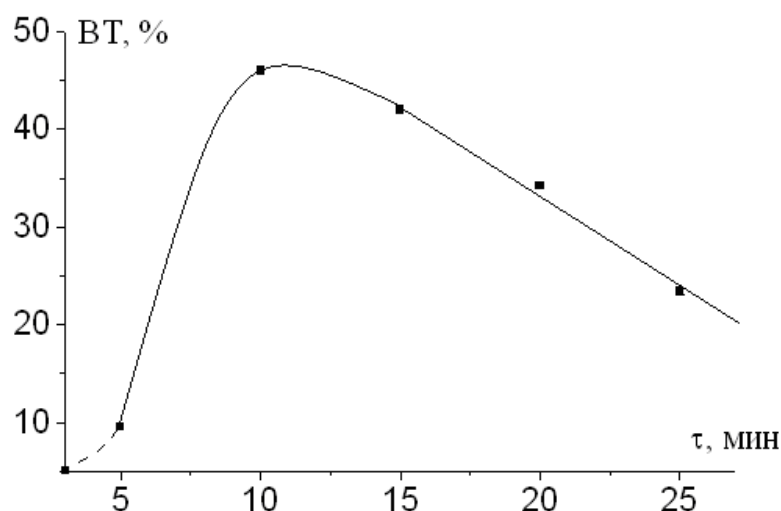


Рис. 5. Зависимость выхода по току образования порошка палладия от продолжительности электролиза: концентрация катализатора – 8 г/л, фон – $\text{Zn H}_2\text{SO}_4$, плотность тока на титановом проволочном катоде – 3000 A/m^2 , концентрация $\text{Pd(II)} = 2$ г/л

Далее был изучен фактор влияния времени электролиза на ВТ образования порошка палладия (рис. 5). Как показали исследования, максимальный ВТ наблюдается при времени электролиза 10 – 15 мин. Снижение ВТ в первую очередь объясняется уменьшением концентрации Pd(II) в растворе, т.е. обусловлено с концентрационными ограничениями процесса.

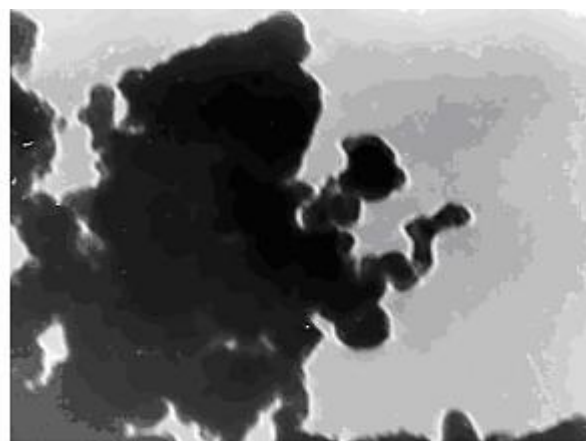
По результатам электронно-микроскопического анализа полученный порошок палладия состоит из двух видов частиц: более крупных сферической формы (рис. 6, б) и мелких в виде дендритов (рис. 6, а). В таблице приведены данные о влиянии различных параметров на размер частиц.

Таблица 1. Влияние различных параметров на размер частиц

Концентрация электрокатализатора		Плотность тока		Концентрация серной кислоты	
Концентрация катализатора, г/л	Размер частиц, нм	Плотность тока на катоде, А/м ²	Размер частиц, нм	Концентрация серной кислоты, н	Размер частиц, нм
0	10 – 12нм 2,5 – 10нм	1000	20 – 40нм 7 – 10нм	1	~200нм 10 – 20нм
4	20 – 50нм 10 – 20нм	3000	20 – 30нм ~7нм	2	~70нм ~10 нм
8	30 – 50нм ~ 20нм	5000	~20нм ~ 5нм	3	20 – 30нм ~7нм



а



б

Рис. 6. Микрофотографии порошка палладия: а – при увеличении 66 000; б – при увеличении 120 000

Таким образом, нами впервые показана возможность использования окислительно-восстановительной системы катионов в процессе образования порошка палладия. Исследовано влияние различных факторов на выход по току образования порошка. Установлено, что при катодном формировании порошков палладия та часть тока, которая расходовалась на восстановление водорода, будет тратиться на образование дополнительных

количеств порошка металла. Показано, что в оптимальных условиях выход по току образования порошка палладия может быть повышен на 24 – 85 %.

литература

1. *Либенсон Г.А.* Основы порошковой металлургии. М.: Металлургия, 1975. 200с.
2. *Коровин Н.В.* Коррозионные и электрохимические свойства палладия. М.: Металлургия, 1976. С. 130 – 138.
3. *Буриштейн Р.Х., Тарасевич М.Р., Вилинская В.С.* // Электрохимия, 1967. Т. 3. № 3. С. 349–355.
4. *Ibl N., Gut G., Weber M.* //– Electrochim acta. 1973. V. 18, № 4. P. 307–314.
5. А.С. 406955 (СССР). Способ электрохимического получения медного порошка / Пахомова Г.Н., Гаргала В.П., Номберг М.И., Романовский В.И. // БИ. 1973, № 46.

Резюме

Металдардыг тотыгган-тотыгсыздансан катиондары бар су еритиндиси жыйесинде, палладий цнтагтарыныг тльзилу лрдиси алсаш рет зерттелди. Кртльрли факторлардыг палладий цнтагыныг тльзилуиниг тог бойынша шысымына ксери харастырылды. Еритиндиде тотыгган-тотыгсыздансан металл катиондары бар кезде, бирин сутегі иондарыныг тотыгсыздануына кететин тог, носымша металл цнтагтарыныг тльзилуине жцмсалатыны аныгталды. Оптимальди жасдайда палладий цнтагтарыныг тльзилуиниг тог бойынша шысымы 24-85% жсетиндиги кжсетилди.

**Институт органического катализа
и электрохимии им. Д.В. Сокольского**

Поступила 27.02.07