

УДК 541. 13.

Ә.Б. БАЕШОВ, Б.Ә. МЫРЗАБЕКОВ, Н.С. ИВАНОВ, М.Ж. ЖУРЫНОВ

ҚҰҚІРТ ҚЫШҚЫЛЫ ЕРІТІНДІСІНДЕ НАНОӨЛШЕМДІ ПЛАТИНА ҰНТАҚТАРЫНЫҢ ТҮЗІЛУІН ЗЕРТТЕУ

Құқірт қышқылы ерітіндісінде платина ұнтағы түзілуінің ток бойынша шығымына әртүрлі параметрлердің (ток тығыздығы, электролит температурасы, қышқыл концентрациясы, электролиз ұзақтығы, титан (IV) және платина (IV) иондарының концентрациясы) әсері қарастырылған. Платина (IV) иондарының титан (IV)-титан (III) жүйесі қатысында, катодты тотықсыздануының ток бойынша шығымы мардымды жоғарылайтындығы және наноөлшемді платина ұнтақтары түзілетіндігі анықталған. Сонымен катар платина ұнтақтарының біраз бөлігі катод бетінде, ал қалғаны электролит көлемінде түзілетіндігі көрсетілген.

Қазіргі таңдағы металдарды өңдеу жұмыстарының сан түрлі әдістерінде, ұнтақ металдар metallurgиясы ерекше орын алады. Ұнтақты түрдегі металдар әртүрлі күрделі формадағы бүйімдар жасауға мүмкіндік береді [1-3]. Сонымен катар көп жағдайда бүл әдістін материалдарын колдану коэффициенті 100% жуық. Платина металының ультрадисперсті ұнтақтары катализатор ретінде кеңінен колданылады.

[4-9] ғылыми жұмыстарда, электрохимиялық жолмен бірқатар металдардың ультрадисперсті, наноөлшемді ұнтақтарын алуға болатындығы көрсетілген. Біздің ұсынып отырған жұмысымызда платина (IV) иондарының құқірт қышқыл ерітіндісінде ұнтақ түзе катодты тотықсыздануы айнымалы валентті Ti (IV)- Ti (III) иондарының жүйесі қатысында жан-жакты қарастырылды.

Зерттеу жұмысымызда жүргізілген тәжірибелер кеңістігі МК-40 катионитті мембрана арқылы бөлінген көлемі 50 мл болатын электролизерде жүргізілді. Электролизді жүргізу барысында катод ретінде – титан пластинасы, ал анод ретінде – платина электроды қолданылды.

Біздің зерттеу жұмысымызда құқірт қышқылды ортада, ерітіндідегі Pt (IV) иондарының катодта металл ұнтақтарын түзе тотықсыздану мүмкіндіктері, айнымалы валентті Ti (IV) – Ti (III) қатысында зерттелінді.

Зерттеу барысында, платина ұнтақтары түзілуінің ток бойынша шығымына (ТШ) – титан электродындағы ток тығыздығының, құқірт қышқылы және ерітіндідегі (Ti(IV)) концентрациясының, электролиз ұзақтығының, ерітіндідегі Pt

(IV) иондарының бастапқы концентрациясының және ерітінді температурасының әсерлері қарастырылды.

Электролизді Ti (IV)-Ti (III) иондарының қатысында жүргізгенде металл ұнтақтары катод бетінде және электролит кеңістігінде түзілетіндігі алғаш рет анықталды. Зерттеулерімізде түзілген ұнтақтарды бөліп алып, әрқайсысының ТШ анықталып отырды.

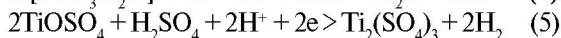
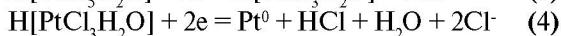
Платина (IV) иондарының айнымалы валентті Ti (IV)- Ti (III) иондарының қатысында катодты тотықсыздануына ток тығыздығының әсері 500–6000 A/m² аралығында зерттелінді. Ток тығыздығының жоғарылауымен жалпы ТШ төмендейтіндігі (1-сурет 3-қисық) анықталды. Белгілі әдеби деректерде [3] көрсетілгендей, егерде металл иондарының электрохимиялық тотықсыздануы кезінде электродтағы ток тығыздығы шекті ток тығыздығынан жоғары болғанда, катод бетінде қосымша процесс – сутегі газы бөлінеді (1-реакция). Нәтижесінде, платина ұнтақтарының түзілуінің ТШ өрдайым 100% төмен болады:



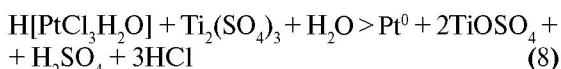
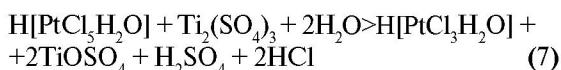
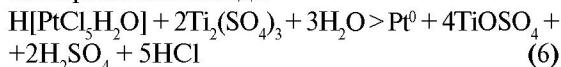
Ток тығыздығының артуымен платина (IV) иондарының катод кеңістігінде түзілуінің ТШ жоғарылайтындығын көрсетеді (1-суреттің 2-қисығы).

Сонымен электролиз кезінде катод бетінде және электролит кеңістігінде келесі реакциялар орын алуы мүмкін:

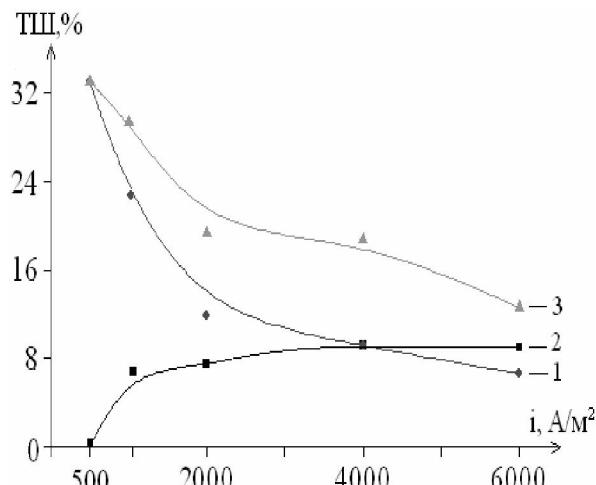
катодта:



электролит көлемінде:



Келесі зерттеуімізде платина үнтақтары түзілуінің ТШ ертіндідегі титан (IV) ионы концентрациясының өсері қарастырылды.

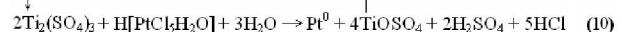
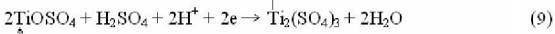


1-сурет. Платина үнтақтары түзілуінің ток бойынша шығымына ток тығыздығының өсері: 1 – катод бетінде;

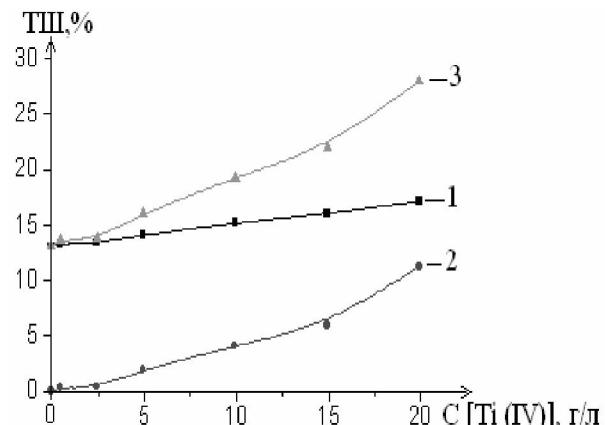
2 – электролизер кеңістігінде; 3 – түзілген платина үнтағының жалпы ТШ; ($\text{Ti(IV)} = 10 \text{ г/л}$, $\tau = 0,25 \text{ саф.}$, $t = 20^\circ\text{C}$, $\text{Pt(IV)} = 4 \text{ г/л}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 = 300 \text{ г/л}$)

Егер назар аударатын болсак, титан (IV) иондарының концентрациясы нөлге тең болғанда, платина үнтақтарының түзілуінің ТШ – 13%–тен, яғни ең тәменгі мәнге ие. Ал электролиттегі титан (IV) ионының концентрациясының жоғарылатқанда жалпы ТШ жоғарылаپ, 28%-ға дейін жететіндігі анықталды (2-сурет). Бұл күбілісты былай түсіндіруге болады: күкірт қышқылы ертіндісінде титан электродын катодты поляризациялағанда жоғарғы валентті Ti(IV) – иондары катодта тәменгі валентті Ti(III) – иондарына дейін тотықсызданды (9-реакция). Осы реакция нәтижесінде пайда болған Ti(III) – иондары, электролит кеңістігінде Pt(IV) иондарының элементті платинаға дейін тотықсыздандырып,

қайтадан жаңа Ti(IV) – иондары түзіледі (10-реакция).

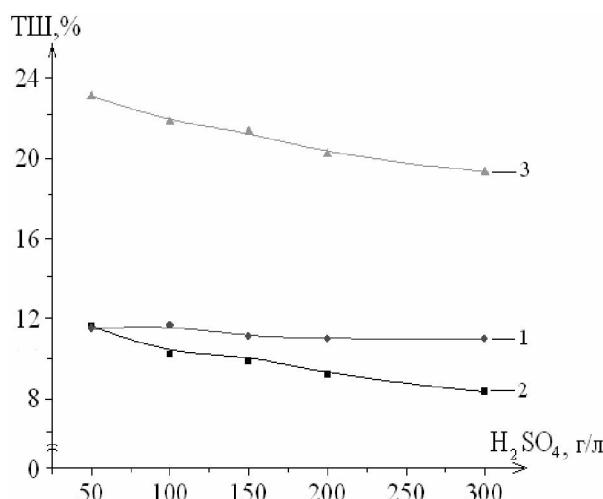


Түзілген Ti(IV) – иондары қайтадан регенерацияланады, яғни катодта қайтадан үш валентті күйге дейін тотықсызданды. Нәтижесінде цикл түрақты түрде қайталанып отырады, демек платина үнтақтары түзілу барысында Ti(IV) – иондары катализатор қызметін атқарады. Сонымен катар титан (IV) иондарының концентрациясы жоғарылауымен оның тотықсыздану жылдамдығы да артады, нәтижесінде ертінді кеңістігінде тотықсыздандырыш титан (III) иондарының концентрациясы артып, металл үнтақтары түзілуінің ТШ жоғарылатады.

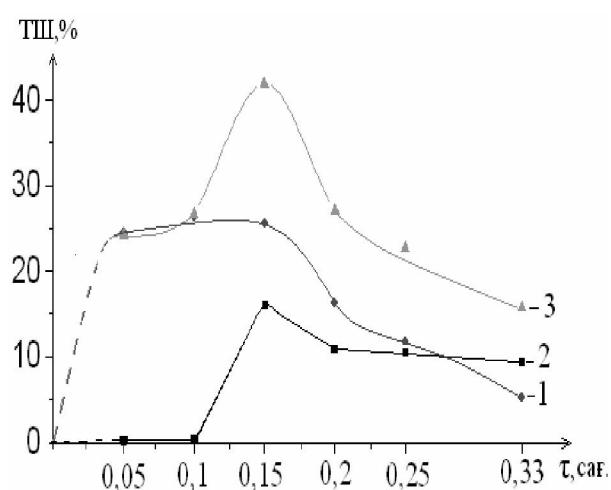


2-сурет. Платина үнтақтары түзілуінің ток бойынша шығымына титан (IV) иондары концентрациясының өсері: 1 – катод бетінде; 2 – электролизер кеңістігінде; 3 – түзілген платина үнтағының жалпы ТШ; ($i = 2000 \text{ A/m}^2$, $\tau = 0,25 \text{ саф.}$, $t = 20^\circ\text{C}$, $\text{Pt(IV)} = 4 \text{ г/л}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 = 300 \text{ г/л}$)

Платина (IV) ионының катодта металл үнтақтарын түзе тотықсыздануының ТШ, күкірт қышқылының концентрациясының өсерін қарастырғанмызыда, қышқыл концентрациясының жоғарылауымен ТШ катод бетінде де, электролизер кеңістігінде де тәмендейтіндігі анықталды (3-сурет). Біздін жорамалдауымыз бойынша, платина үнтағы түзілуінің ТШ-ның тәмендеуі, күкірт қышқылының жоғары концентрациясында, әдебиеттерде көрсетілгендей [10], ертіндіде платинаның анион түріндегі мығым комплекстері түзіліп, бұл иондардың катодта да, электролит кеңістігінде де тотықсыздануы киындауына байланысты.



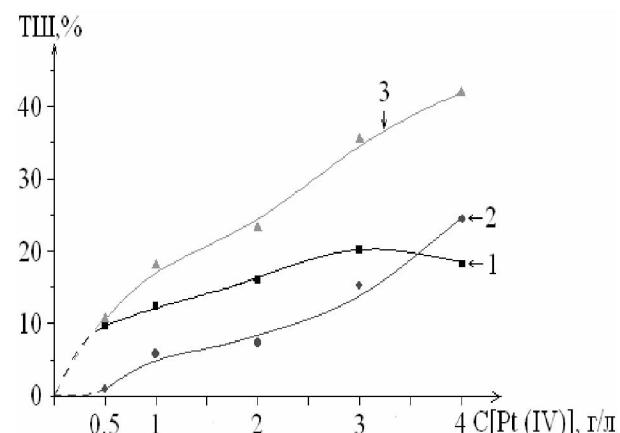
3-сурет. Платина ұнтақтары түзілуінің ток бойынша шығымына күкірт қышқылы концентрациясының әсері: 1 – катод бетінде; 2 – электролизер кеңістігінде; 3 – түзілген платина ұнтағының жалпы ТШ; ($Ti(IV) = 10$ г/л, $\tau = 0,25$ сағ., $t = 20^\circ C$, $Pt(IV) = 4$ г/л, $i = 2000 A/m^2$)



4-сурет. Платина ұнтақтары түзілуінің ток бойынша шығымына электролиз ұзактығының әсері: 1 – катод бетінде; 2 – электролизер кеңістігінде; 3 – түзілген платина ұнтағының жалпы ТШ; ($Ti(IV) = 10$ г/л, $t = 20^\circ C$, $Pt(IV) = 4$ г/л, $H_2SO_4 = 150$ г/л, $i = 2000 A/m^2$)

Электролиз процесі кезінде платина ұнтағы түзілуінің ТШ уақыттың әсері қарастырылды. Суреттен көрініп түрғандай, катодта электролиздің алғашқы сәтінен бастап платина ұнтақтары түзіле бастайды, ал электролит кеңістігінде 0,15 сағатқа дейін платина ұнтағының түзілуі байқалмайды. Біздін болжамымыз бойынша, бұл күбылдыстыбы былай түсіндіруге болады: электролит кеңістігінде 0,15 сағатқа дейін 9 - реакция нәтижесінде алғаш түзілген $Ti(III)$ иондарының мөлшері тек 7 - реакцияның журуіне ғана жетеді. Демек осы уақыт аралығында титан (III) иондарының концентрациясы электролит кеңістігінде платина (IV) иондарын элементті платинаға дейін тотықсыздандыруға жеткіліксіз, яғни уақытқа тәуелді. Ал ары қарай электролиз уақыттың арттырғанда, катод кеңістігінде тотықсыздандырылыш $Ti(III)$ иондарының концентрациясы жоғарылап 5-8 реакциялар нәтижесінде платина ұнтағының түзілуінің ток бойынша шығымы электролит кеңістігінде 17% -ға жететіп және бұл өз кезегінде жалпы ток бойынша шығымды жоғарылатады (4-сурет 2-кисық). Сонымен максимальды ТШ 0,15 -сағатта 42%-ға жететіндігі (4-сурет 3-кисығы) көрсетілді. Ары қарай электролиз ұзактығын арттырғанда платина ұнтағы түзілуінің ТШ-ның екі жағдайда да төмендеуі байқалады, бұл электролит күрамындағы платина (IV) иондары концентрациясының төмендеуіне байланысты.

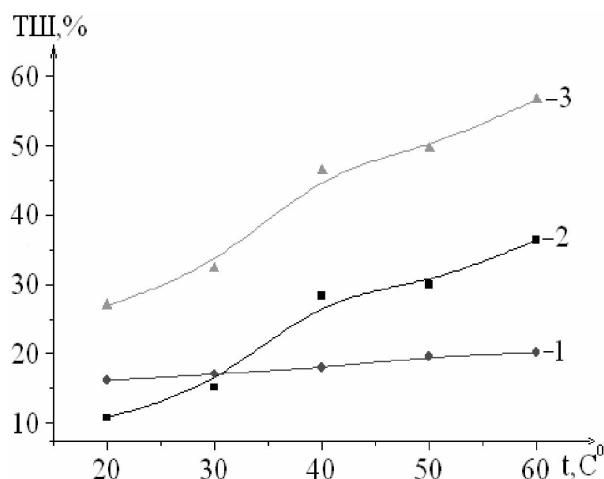
Одан әрі платина (IV) иондары тотықсыздану процесінің тиімділігіне ерітіндідегі платина (IV) иондары концентрациясының әсері қарастырылды. Ерітіндідегі платина (IV) иондарының алғашкы концентрациясы артқан сайын платина ұнтақтары түзілуінің жалпы ТШ жоғарылатындығы (5-сурет 3 - кисық), сонымен қатар 9 және 10 реакциялардың жүру жылдамдықтарының артатындығы (5-сурет 2-кисық) байқалады.



5-сурет. Платина ұнтақтары түзілуінің ток бойынша шығымына ерітіндідегі платина (IV) иондары концентрациясының әсері: 1 – катод бетінде; 2 – электролизер кеңістігінде; 3 – түзілген платина ұнтағының жалпы ТШ; ($Ti(IV) = 10$ г/л, $t = 20^\circ C$, $\tau = 0,15$ сағ., $H_2SO_4 = 150$ г/л, $i = 2000 A/m^2$)

Электролит температурасын арттырғанда катод бетінде де, электролит көлемінде де платина үнтақтары түзілуінің ТШ жоғарылап оның максимум мәні 57%-ға жететіндігі (6-сурет) анықталды.

Үнтақтардың қасиеті мен сипаттамасы, оларды алу тәсілдеріне тәуелді болатын бөлшектердің формасына байланысты. Әртүрлі өдістәсілдермен алынған үнтақ бөлшектерінің формалары, өндөу барысында олардың түрлері әртүрлі өзгерісте болатындығы әдебиеттерден белгілі [3,11].

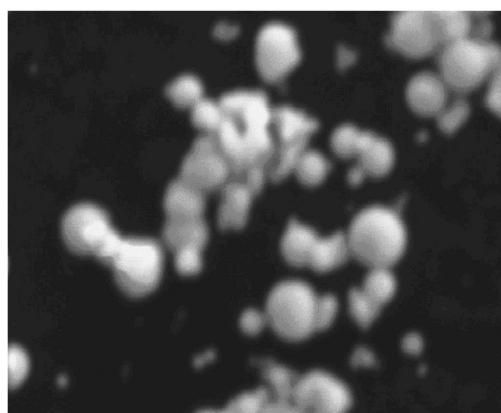


6-сурет. Платина үнтақтары түзілуінің ток бойынша шығымына температураның әсері: 1 – катод бетінде; 2 – электролиз кеністігінде; 3 – түзілген платина үнтағының жалпы ТШ; ($Ti(IV) = 10 \text{ г/л}$, $\tau = 0,2 \text{ саф.}$, $Pt(IV) = 4 \text{ г/л}$, $H_2SO_4 = 150 \text{ г/л}$, $i = 2000 \text{ A/m}^2$)

Әртүрлі параметрлердің платина үнтақтары бөлшегінің өлшемдеріне әсері кестеде көлтірілген.

Әдеби деректерде [11], металдық үнтақтардың сфералық бөлшектері химиялық реагенттермен тотықсыздандыру нәтижесінде, ал дендридті формасы электролиз нәтижесінде түзілетіндігі белгілі. Біздің зерттеу жұмыстарымыздың нәтижесінде әртүрлі орталарда алынған платина үнтақтарының электронды микроскоп әдісі арқылы микросуреттері түсірілді. Электронды микроскоптан түсірілген суреттер нәтижесінде, олардың екі түрден тұратындығы анықталды. Олар: титан (IV) ионы қатысында 6–8 және 10 – реакциялар нәтижесінде түзілген – сфералық (7а, 8а, 8б, 9а және 9б) суреттерде және катод бетінде түзілетін (7б, 9б) суреттерде көрсетілген дендридті формадағы үнтақтар.

Сонымен платина (IV) иондарының металл үнтақтарын түзе тотықсыздануы күкірт қышқылы ерітіндісінде, титан (IV)-титан (III) тотықту-тотықсыздану жүйесі қатысында алғаш рет зерттелініп, бұл жағдайда платина үнтақтары түзілуінің ТШ титан (IV) иондарының қатысында мардымды жоғарылайтындығы және платина үнтағының наноөлшемді бөлшектері түзілетіндігі анықталды. Зерттеу барысында ток тығыздығын 500-ден – 6000 A/m^2 -қа және қышқыл концентрациясын 50-ден – 300 g/l жоғарылатқанда платина үнтақтары түзілуінің ток бойынша шығымың төмендейтіндігі, ал электролиттегі платина (IV) иондарының концентрациясын және ерітінді температурасын жоғарылатқанда – ТШ жоғарылайтындығы анықталды. Сонымен қатар ток тығыздығының жоғарылауымен катод бетінде түзілген платина үнтағының орташа размері 200 нм-ден 50 нм-ге дейін, ал катод кеністігінде – 15 нм-ден 1 нм-ге дейін ұсақ болатындығы алғаш рет көрсетілді.

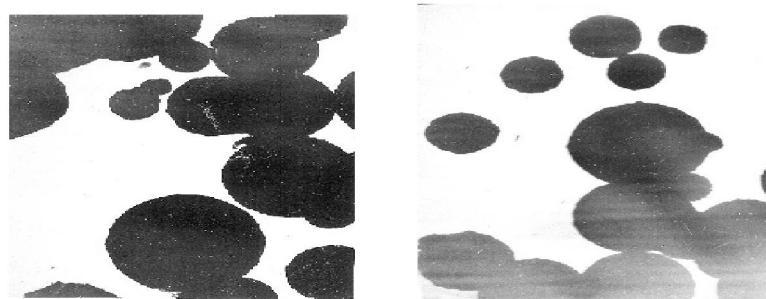


(a)

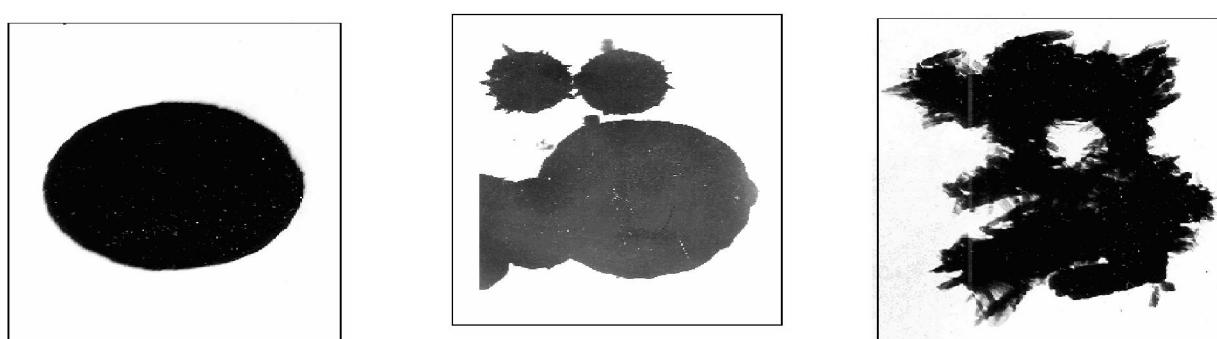


(б)

7 - сурет. Электролиз кезінде алынған платина үнтағының микросуреті: а – титан (IV) иондарының қатысында ерітінді кеністігінде (x24000), б – титан (IV) иондарының қатысынсыз катод бетінде түзілген үнтақ (x50000)



8 - сурет. Титан (IV) иондарының қатысында ерітінді кеңістігінде түзілген платина ұнтақтарының микросуреті: а – x16000, б – x24000



9 сурет. Титан (IV) иондарының қатысында әртүрлі температурада түзілген платина ұнтақтарының микросуреті: а – 40 °С – та және ә – 60 °С – та ерітінді кеңістігінде ал, б – 60 °С температурада катод бетінде түзілген (x24000) ұнтақтар

Кесте. Платина ұнтақтарының өлшеміне әртүрлі параметрлердің әсері

Катодтағы ток тығыздығының әсері			Титан (IV) иондары концентрациясының әсері			Күкірт қышкылы концентрациясының әсері		
A/m ²	Катод бетінде түзілген ұнтақтың өлшемі, нм	Ерітінді кеңістігінде түзілген ұнтақтың өлшемі, нм	Ti(IV), г/л	Катод бетінде түзілген ұнтақтың өлшемі, нм	Ерітінді кеңістігінде түзілген ұнтақтардың өлшемі, нм	H ₂ SO ₄ , г/л	Катод бетінде түзілген ұнтақтың өлшемі, нм	Ерітінді кеңістігінде түзілген ұнтақтың өлшемі, нм
500	200	10-15	0	50	Ұнтақ түзілген жок	50	300	7-10
2000	50	5-10	25	50	5-10	150	400	7-10
6000	50	1-3	10	50	1-3	300	1000	7-10

ӘДЕБИЕТ

1. Раковский В.С., Саклинский В.В. Порошковая металлургия в машиностроении. М.: Машиностроение. 1973. 454 с.
2. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия. М.: Металлургия, 1980. 496 с.
3. Кудрявцев Н.Т., Михайлов И.И., Новиков А.А. Получение высокодисперсного медного порошка // Порошковая металлургия. 1963. №3. С.18-24.

4. Баешов А.Б., Иванов Н.С., Журинов М.Ж. Электрокатализитический метод получения порошков палладия // Известия НАН РК. 2007. №1. С. 11-14.

5. Баешов А.Б., Журинов М.Ж. О формировании ультрадисперсных порошков металлов в водных растворах при катодной поляризации и при поляризации переменным током // Вестник КазНУ им. Аль-Фараби, 2008. №2 (50). С. 12-15.

6. Баешов А.Б. Разработка научных основ новых электрохимических методов переработки медь-, халько-

генсодержащих материалов: Автореферат док. дисс. 1990.- 44 с.

7. Баевов А.Б. Применение новых электрохимических методов в решении проблем металлургии, химии и экологии // Программа, пленарные доклады и тезисы Международной школы-семинара «ПРОБЛЕМЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ ХХI ВЕКА». Алматы, 2007. С. 37-47.

8. Жұрынов М.Ж., Баевов А.Б., Баевова А.К. Қын тотықсызданатын селенат-, теллурат- және арсенат-иондарының су ерітінділердегі электрокатализикалық катодты тотықсызданды // «XXI ғасырдағы электрохимия проблемалары» Халықаралық мектеп-семинарының БАҒДАРЛАМАСЫ, ПЛЕНАРЛЫҚ, БАЯНДАМАЛАРЫ МЕН ТЕЗИСТЕРІ, Алматы 2007, 14-20 б.

9. Баевов А. Қазақстандағы электрохимия ғылымының дамуы // Тр. Евразийского Симпозиума по инновациям катализа и электрохимии. Алматы 2010. С. 6-11.

10. Погодин А. Благородные металлы. М.: Знание, 1979. 286 с.

11. Либенсон Г.А. Основы порошковой металлургии. М.: Металлургия, 1975. 256 с.

Резюме

Рассматривается влияние окислительно-восстановительной системы титан (IV)-титан (III) на процесс катодного

восстановления ионов платины (IV) с образованием ее порошка из сернокислого раствора. Изучено влияние различных параметров на выход по току образования порошка. Установлено, что в присутствии ионов титана (IV) формируются наноразмерные порошки платины и увеличивается выход по току. Показано, что при этом часть порошка образуется на поверхности катода, а часть – в объеме раствора.

Resume

In this article the influence of oxidation-recovery system of titanium (IV)-titanium (III) on process of cathodic recovery of platinum (IV) ions with powder formation from sulfuric acid solution is considered. The influence of various parametres on current efficiency of powder formation is studied. It is established that in the presence of titanium (IV) ions nanosized platinum powders are formed and current efficiency increases. It is shown that part of powder is formed on cathode surface and another part – in solution volume.

Д.В. Сокольский атындағы

Органикалық катализ

және электрохимия институты АҚ,

Алматы қ.

24.11.2010 ж. түсі