

М.Ж. ЖУРИНОВ, А.Б. БАЕШОВ, Б.Ю. НОГЕРБЕКОВ,
Н.С. ИВАНОВ, Б.Э. МЫРЗАБЕКОВ, Л.В. КОМАШКО

КАТОДНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ПОРОШКОВ ПЛАТИНЫ В ФОСФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

(АО Институт Органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского)

Показано, что на процесс формирования платины в порошкообразной форме оказывает природа материала катода и плотность тока. В качестве катодных материалов были использованы свинец, цинк, плата, вольфрам. Получены порошки платины, содержание ультрадисперсных фракций в которых колеблется от 25 до 65%.

Ультрадисперсная платина с размерами частиц $6 \cdot 10^{-3}$ - $14 \cdot 10^{-3}$ мкм используется в качестве катализаторов. Электрохимические методы получения ультрадисперсной платиновой черни с данным размером частиц достаточно хорошо изучены [1-4]. Однако получение порошковой платины электрохимическим методом, имеющих более крупный размер частиц от 0,5 мкм до 500 мкм, и по принятой классификации относится к порошковым материалам [5], относится к малоизученной области электрохимии.

Анализ научно-технических источников [6-7] показал, что процесс формирования на катоде дисперсных осадков металлов зависит от материала катода и протекает в области предельных токов.

С целью выяснения влияния природы материала катода на процесс образования порошков платины в фосфатных электролитах нами в качестве катодов использовались: платина, цинк, вольфрам, свинец, имеющие поликристаллическую структуру.

Порошки платины получали в терmostатированном электролизере при температуре 35 °C объемом 50 мл. В качестве источника постоянного тока использовался выпрямитель марки В-24, который позволял задавать и поддерживать необходимую на катоде плотность тока.

Поляризационные кривые для расчета величин предельного тока снимались в потенциодинамическом режиме с применением потенциометра марки IPC-Pro MF в терmostатированной ячейке при температуре 35 °C с разделенным электродным пространством. В качестве электрода сравнения использовался хлорсеребряный электрод. Полученные измерения пересчитывались по водородной шкале.

Электролиз при получении порошков и снятие поляризационных кривых осуществляли в электролитах, содержащих $2,4 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ платинохлористоводородной кислоты и 0,7 моль·л⁻¹ фосфорнокислого натрия.

Порошки платины диагностировались с использованием рентгено-фазового и электронно- и микрофотографического методов.

Перед снятием поляризационных кривых и получении порошков платины электроды шлифовались с использованием шлифовальных материалов с номерами 800, 1000, 1500.

Использованные в работе реактивы и соединения платины имели классификацию «ч.д.а.».

Формирование порошков платины исследовалось в области предельных токов, поляризационные кривые которых предоставлены на рисунке 1.

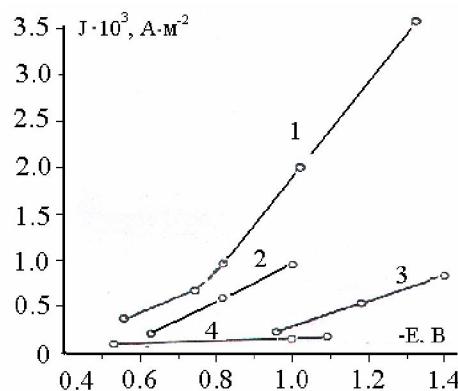
Из представленных на рисунке данных можно видеть, что кривые имеют различный угол наклона к оси абсцисс, который возрастает от цинка к платине в той же последовательности, с какой возрастает относительно платины перенапряжение выделения водорода в ряду Pt<W<Pb<Zn.

Однако на начальных участках кривых платинового, вольфрамового и цинкового электродов находятся в близкой области потенциалов, которая ограничивается величинами плотности тока 0,09-0,32 А·м⁻² и потенциалом «минус» 0,5 – «минус» 0,6 В. Исключение составляет свинец. Начальная область предельного тока, для которого ограничивается потенциалом «минус» 0,9 В и плотностью тока 0,24 А·м⁻². В дальнейшем с увеличением плотности тока I-E кривые имеют различный наклон, который определяется двумя процессами:

Восстановлением ионов платины (IV) и воды по суммарным реакциям:



где М – Pt, W, Zn, Pb.



Состав электролита, моль·л⁻¹: $2,4 \cdot 10^{-3}$ H_2PtCl_6 ; 0,7 Na_2HPO_4

1- Pt; 2- W; 3- Pb; 4- Zn.

Рис. 1. Зависимость изменения плотности тока от потенциала электродов в фосфатных электролитах

Переход осадков платины в порошкообразную форму был отмечен при плотностях тока $1000 \text{ A} \cdot \text{м}^2$ и выше.

В данных условиях проведения электролиза на катоде происходит одновременное восстановление ионов платины (IV) и водорода. Однако процесс восстановления водорода по сравнению с восстановлением ионов платины (IV) будет преобладающим из-за концентрационных и диффузионных ограничений подвода к электроду ионов платины [6]. При этом адсорбированные [8] на катоде атомы платины должны либо включаться в формирование решетки, или же их разряд должен происходить непосредственно на участках роста решетки.

При этом кристаллизация платины, определяемая кристаллизационными явлениями нарушается в результате выделения водорода на кристаллизационных центрах платины. Дальнейший рост кристаллов не происходит и приводит к осаждению платины в порошкообразной форме.

В таблице 1 приведены фракционный состав и средний размер частиц порошка платины, полученных при данной плотности тока на катодах вышеперечисленных металлов.

Таблица 1. Фракционный состав и средний размер частиц порошков платины, полученных при катодной плотности тока $1000 \text{ A} \cdot \text{м}^2$

Материал электрода	Средний размер частиц порошка, мкм	Фракционный состав, %					
		Размеры частиц, мкм					
		5	10	20	40	80	160
Платина	5	49,0	29,4	13,2	8,5	3,2	0,7
Вольфрам	5	38,0	25,2	28,9	5,3	2,1	0,5
Свинец	5	38,0	28,9	18,7	11,4	2,3	0,5
Цинк	7	48,6	19,3	13,8	8,3	7,2	2,8

Представленные в таблице 1 результаты показывают, что средний размер частиц порошка платины, полученного на платиновом, вольфрамовом и свинцовом электродах, составляет 5 мкм, но порошки, полученные на цинковом электроде, имеют средний размер частиц 7 мкм. Для цинкового электрода при данной плотности тока характерно образование крупных частиц порошка платины диаметром 80 и 160 мкм, содержание которых по сравнению с порошками, полученными на платиновом, вольфрамовом и свинцовом электродах значительно выше.

Следует отметить, что содержание фракции с размерами частиц порошка до 5 мкм по сравнению с более крупными частицами достигает 38-49 %.

В таблице 2 приведены результаты определения фракционного состава порошков платины, полученных при плотности тока 5000 A/m^2 .

Таблица 2. Фракционный состав и средний размер частиц порошков платины, полученных при катодной плотности тока $5000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$

Материал электрода	Средний размер частиц порошка, мкм	Фракционный состав, %					
		Размеры частиц, мкм					
		5	10	20	40	80	160
Платина	12	-	23,0	18,1	27,6	22,8	8,5
Вольфрам	4	55,2	21,6	16,0	6,3	0,9	-
Свинец	4	65,6	14,2	10,0	6,8	2,4	1,0
Цинк	6	24,8	42,3	21,0	8,7	3,0	0,2

Повышение плотности тока привело к увеличению среднего диаметра частиц порошка, полученного на платиновом электроде до 12 мкм. При этом увеличилось до 23 % содержание фракции с размерами частиц 10 мкм, а процент фракции с размерами частиц 160 мкм достигает 8,5 %.

Однако на вольфрамовом и свинцовом электродах средний размер частиц порошка платины при данной плотности тока уменьшился до 4 мкм за счет повышения фракции размером 5 мкм, содержание которой достигает 55-65 %.

На цинковом электроде при плотности тока 5000 A/m^2 , средний размер частиц порошка платины равен 6 мкм. Однако снижается выход фракции до 5 мкм и повышается содержание фракции с размером частиц 10 мкм до 42,3 % по сравнению с платиновым порошком, полученным при плотности тока 1000 A/m^2 .

Перенапряжение выделения водорода оказывает неоднозначное влияние на фракционный состав порошков платины. Так, при плотности тока 1000 A/m^2 выход фракции $\leq 5 \text{ мкм}$ на платиновом и цинковом электродах повышается, но перенапряжение водорода возрастает от платины к цинку. На цинковом электроде увеличивается выход крупных фракций. Это приводит к увеличению среднего размера частиц порошка платины (табл.1).

При плотности тока 5000 A/m^2 на электродах, выполненных из свинца, вольфрама и платины, и на которых перенапряжение водорода должно возрастать от платины к свинцу, но на платине наблюдается увеличение среднего диаметра частиц порошка до 12 мкм и образование более крупных частиц. Напротив, на вольфрамовом и свинцовом электродах процент фракции $\leq 5 \text{ мкм}$ повышается до 55-65 %, тогда как на цинковом электроде выход данной фракции составляет 25 %.

Как показали электронно-микроскопических снимки частиц порошка платины, полученных на исследованных катодах в фосфатном электролите, имеют одинаковый тип частиц.

На рисунках 2 приведены электронно-микроскопические снимки частиц порошков платины, полученных на платиновом электроде при плотности тока $3000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$. Частицы порошка платины представлены плотными агрегатами, по краям которых имеются скопления из частиц сферического типа, размеры которых варьируются от 0,02 до 0,06 мкм (рисунок 2а). Наиболее наглядно строение частиц порошка платины можно видеть из снимка 2б, снятом при малом увеличении, на котором скопление мелких частиц порошка платины образуют крупные агрегаты. Образование данного типа частиц порошка платины отмечено и на других электродах.

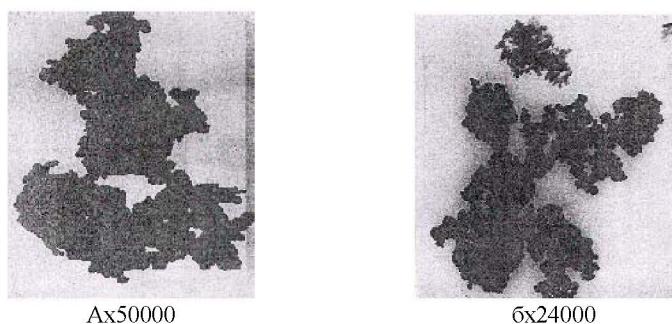


Рис. 2. Типы частиц порошка платины, полученного на платиновом электроде, плотность тока $3000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$.

Полученные порошки платины имеют черный цвет, сыпучи и пирофобны.

В зависимости от плотности тока и материала катода содержание ультрадисперсной фракции $\leq 5\text{ мкм}$ колеблется в пределах от 25 до 65%. Частицы порошка размером $>5\text{ мкм}$ не прочные и при слабом нажатии рассыпаются на мелкие частицы. По принятой классификации по размерам частиц относятся к ультратонким порошкам.

Полученные в данной работе результаты показывают: изменения природу катода и плотность тока можно изменять фракционный состав порошков платины.

REFERENCES

1. Petri O.A., Tserlina G.A., Pronkin S.N., Spiridonov F.M., Chrucheva M.L. Elektrochemistral, **1999**, Т.35, № 1, 12-13 (in Russ.)
2. Gamburg U.D., Petuhova R.P., Podlovchenko B.I., Podlojvenko B.I., Polukarov U.M., Issledovanie struktur planinirovannoi // Elektrochemistral, **1974**, Т.10, № 5, 751-755 (in Russ.)
3. Podlovchenko B.I., Petuhova B.I., Vlaniye potenciala i temperature electroosojdenie na svoistva platinirovannogo I platino-rutennievogo electrodov // Elektrochemistral, **1970**, Т.6, № 2, 198-202. (in Russ.)
4. Petuhova R.P., Astahanov I.I., Podlovchenko B.I., Ob osobennostiah povedenia platinirovannih platinovih electrodov, osajdennih pri potencialah videlenia vodoroda // Elektrochemistral, **1971**, Т.7, № 10, 1548-1552. (in Russ.)
5. Viaznikov N.F., Ermakov C.C., Metallokeramijeskie materiali I izdelia. M.: Machinostroenie, **1967**, 224, 751-755. (in Russ.)
6. Lochkarev M., Ozerov A., Kudriavsev N. Diepercnoe otlojenie metallov pri visokih plotnostiah toka // Jurn. pricl. Chemical, **1949**. – Т. 22, № 3, 204-306. (in Russ.)
7. Vagramian A.T., Kudryavcev V.P. O zakonomernoctiah obrazovanie electrolitijeckih porochkov jeleza // Izvectia AN SSR, cer. chem. 1903, № 2, 265-268. (in Russ.)
8. Sokolski D.V., Sokolskaia A.M. Metalli katalizatory gydrogenizasi. Izd-vo «Nauka» Kaz CCR, Alma-ata, **1970**. 432. (in Russ.)

Жүрінов М.Ж., Баешов Ә.Б., Ногербеков Б.Ю.,
Іванов Н.С., Мырзабеков Б.Ә., Комашко Л.В.

ФОСФАТТЫ ЭЛЕКТРОЛИТТЕ ПЛАТИНА (IV) ИОНДАРЫН КАТОДТЫ ТОТЫҚСЫЗДАНДЫРЫП ОНЫң ҰНТАҒЫН АЛУ

Фосфатты электролитте платина ұнтағының түзілуі не әртүрлі катод материалының әсерін анықтау мак-
сатында электролиз, әртүрлі электротарда жүргізілді. Катод ретінде поликристалды құрылымды қасиетке ие
платина, мырыш, вольфрам, корғасын электротарды қолданылды. Алынған платина ұнтағының құрамы мен
құрылымына рентген-фазалық және электронды-микрофотографиялық әдістер арқылы талдау жасалынды.
Ток тығыздығының және катод материалының әсерін қарастырғанымызда, $\leq 5\text{ мкм}$ тең ультрадисперсті
фракцияның мөлшері 25% -дан 65% аралығында болады.

Біздің жұмысымыздың нәтижесінде алынған ұнтақтар қабылданған класификация бойынша ультрадис-
персті ұнтақтар қатарына жататындығы және эксперимент нәтижесінде алынған мәліметтер көрсеткендегі,
ток тығыздығын және катод материалын өзгерту арқылы платина ұнтағының фракциялық құрамын өзгертуге
болатындығы анықталды.

Zhurinov M. Zh., Bayeshov A.B., Nogerbekov B. Yu.,
Ivanov N.S., Myrzabekov B.E., Komashko L.V.

CATHODE FORMATION OF PLATINUM POWDERS IN PHOSPHATE ELECTROLYTES

With an aim to elucidate the effect of cathode nature on formation of platinum powders in phosphate electrolytes the following material with polycrystalline structure have been used as cathodes: platinum, zinc, wolfram, and lead.

Platinum powders have been studied by using X-Ray analysis and electron microscopy. It has been shown that the content of ultra-dispersed fraction $\leq 5\text{ }\mu\text{m}$ is varied from 25 to 65% depending on current density. The particles with size $>5\text{ }\mu\text{m}$ are not strong and failed in weak compression. They have black color and are free-flowing bulk and non-pyrolytic material. According to the common classification they can be attributed to the ultra-dispersed powders.

The results show that the fraction composition of platinum powders can be varied depending on cathode nature and current density.