

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”**

АФОНІНА ІРИНА ОЛЕКСАНДРІВНА



УДК 541.13

**СЕЛЕКТИВНЕ ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ВИЛУЧЕННЯ ПАЛАДІЮ
З СИРОВИНИ І ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ ПРИ ЕЛЕКТРОСИНТЕЗІ
КАТАЛІТИЧНО АКТИВНИХ СТРУКТУР**

Спеціальність 05.17.03 – технічна електрохімія

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2011

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі технічної електрохімії Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України.

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Байрачний Борис Іванович,
Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”,
завідувач кафедри технічної електрохімії

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, доцент
Ліночева Ольга Володимирівна,
Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут”, м. Київ,
завідувач кафедри технології
електрохімічних виробництв

кандидат технічних наук,
старший науковий співробітник
Лукашук Тетяна Сергіївна,
Науково-дослідний інститут хімії Харківського
національного університету ім. В. Н. Каразіна,
старший науковий співробітник

Захист відбудеться “21” квітня 2011 р. о 15⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 в Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21, технічний корпус (аудиторія 22).

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

Автореферат розісланий “19” березня 2011 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



Г. М. Шабанова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Проблема ефективного використання вторинних ресурсів набуває особливої гостроти у зв'язку з тим, що запаси сировини в надрах Землі, й у тому числі в Україні, обмежені. Водночас промислові відходи, з одного боку, завдають величезної шкоди навколишньому середовищу, з іншого – є найціннішими ресурсами, які за вмістом корисних компонентів у сотні й тисячі разів перевищують природні джерела. Значний інтерес становлять метали платинової групи, які широко використовуються в автомобільній, хімічній, ювелірній галузях промисловості, в електроніці, медицині та ін. Сучасні методи переробки паладієвмісної сировини перебувають на такому технічному рівні, який забезпечує видобування дорогоцінного металу на 90–95 %, а отже, застосування цих методів призводить до небажаних втрат цінного металу на головних операціях переробки вторинної сировини. Тому розробка ефективних, екологічно безпечних технологій видобування благородних металів з вторинної сировини має ґрунтуватись на результатах дослідження фізико-хімічних характеристик відходів і закономірностей процесів, покладених в основу переробки. Відсутність наукових основ і уявлень про оптимальні параметри комплексної переробки складної паладієвмісної сировини не дозволяє одержувати цінний метал з високим ступенем вилучення.

Розвиток водневої енергетики зумовив створення нових типів електродних матеріалів для газових сенсорів. Відомо, що сучасні промислові датчики водню мають обмеження щодо широкого використання як контролюючі пристрої у паливних елементах і в системах пожежобезпеки через великі габарити та високу вартість. Вирішити цю проблему можна завдяки застосуванню електрохімічних сенсорних систем на основі модифікованих електродів з розвиненою робочою поверхнею, яка являє собою порувану матрицю з іммобілізованим нанорозмірним металом-каталізатором. Як метал-каталізатор доцільно використовувати метали, вилучені з вторинної сировини, зокрема паладій, який відносно водню проявляє унікальні властивості.

Таким чином, розробка схеми вилучення паладію з техногенних відходів чистотою 99,99 %, підбір матриці для іммобілізації металу, яка забезпечить розвинену робочу електродну поверхню та гарну проникність для водню, використання каталітичних властивостей паладію для детектування водню є актуальними завданнями, які визначили напрям дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано на кафедрі технічної електрохімії НТУ “ХПІ” за планами науково-дослідних робіт відповідно до завдань держбюджетних тем МОН України: “Дослідження електродних рівноваг і кінетичних закономірностей в електрохімічних системах з метою ресурсозбереження і охорони навколишнього середовища” (ДР № 0106U001503), “Дослідження електрохімічних процесів формування електродних матеріалів для потреб водневої енергетики та охорони довкілля” (ДР № 0109U002410), у яких здобувач була виконавцем окремих етапів.

Мета і задачі досліджень. *Мета дослідження* – встановлення закономірностей переробки техногенних паладієвмісних відходів та електросинтезу електропровідної пористої матриці з іммобілізованим нанорозмірним паладієм і використання його каталітичних властивостей для детектування водню.

Для досягнення зазначеної мети поставлено такі задачі:

1. Встановити закономірності переробки паладієвмісних відходів, розробити і теоретично обґрунтувати схему переробки компонентів і виділити паладій зі 100 % виходом за речовиною і чистотою 99,99 %.
2. Підібрати матрицю на основі провідного полімеру для іммобілізації паладію.
3. Визначити кінетичні закономірності та механізм формування електропровідного полімеру – поліаніліну.
4. Розробити режим диспергування паладію матрицею поліаніліну.
5. Виготовити і випробувати експериментальний макет сенсорного пристрою амперометричного типу для детектування водню з використанням синтезованого індикаторного електрода.

Об'єктом дослідження є хімічні та електрохімічні процеси виділення паладію з паладієвмісної сировини та електрохімічні процеси створення каталітично активних паладієвмісних структур.

Предмет дослідження – закономірності виділення паладію з паладієвмісної сировини, технологічні параметри процесу формування ПАН-Pd-електрода для детектування водню.

Методи дослідження. Дослідження кінетики виділення паладію та розрахунок кількості осажденного поліаніліну та паладію виконували за допомогою гравіметричного аналізу. Механізм катодного виділення паладію вивчали методом лінійної вольтамперометрії. Ступінь чистоти паладію, отриманого в результаті рафінування, встановлювали за даними рентгенофлюорисцентного аналізу. Дослідження механізму формування поліанілінової плівки, композитного електрода ПАН-Pd та реакції окиснення водню проводили з використанням циклічної вольтамперометрії, потенціостатичних поляризаційних вимірювань. Провідність синтезованого поліаніліну визначали методом імпедансної спектроскопії. Морфологію синтезованих покриттів досліджували за даними електронної сканувальної мікроскопії.

Наукова новизна одержаних результатів. На підставі теоретичних досліджень здобувачем:

1. Запропоновано осадження паладію, вилученого з вторинної сировини чистотою 99,99 %, у провідну полімерну плівку, що є основою для створення перспективного індикаторного електрода для детектування водню в сенсорах амперометричного типу.

2. Вперше розраховано термодинамічні та кінетичні характеристики процесу вилуговування паладію з паладієвмісної сировини, що дозволило запропонувати оптимальний режим проведення цього процесу: температура 80–90 °С, концентрація електроліту $C_{\text{HCl}} = 9\text{--}11$ моль/дм³ у присутності окисника FeCl_3 концентрацією $C_{\text{FeCl}_3} = 0,25\text{--}0,37$ моль/дм³, перемішування розчину, який забез-

печить максимально повне розчинення паладію з паладієвмісної сировини. Визначено, що лімітуючою стадією процесу вилуговування паладію є дифузія реагентів до поверхні реакції і виведення продуктів реакції в глибину розчину.

3. Розроблено процес селективного виділення паладію з розчину вилуговування у вигляді важкорозчинної сполуки діаміндихлорпаладію, яка забезпечує видобування паладію з максимальним ступенем чистоти (99,99 %). Для інтенсифікації процесу електроекстракції паладію з суспензії діаміндихлорпаладію запропоновано додавати відновник, що дає можливість виділяти паладій зі 100 % виходом за речовиною.

4. Встановлено механізм катодного виділення паладію з суспензії діаміндихлорпаладію і доведено, що електрохімічна реакція визначається змішаною кінетикою, яка включає стадію дисоціації діаміндихлорпаладію з утворенням іона PdCl_4^{2-} і наступним його розрядом.

5. Вперше створено сенсорну систему на основі електропровідного полімеру поліаніліну, допованого нанорозмірними частинками паладію. Запропоновано електрохімічний синтез провідникового поліаніліну для формування композитного електрода ПАН-Pd, який забезпечує рівномірний розподіл частинок паладію по всій товщині плівки і формування розвиненої робочої поверхні електрода. Розраховані питомі характеристики композитного електрода, які дозволяють формувати матрицю з заданою пористістю й необхідною кількістю наночастинок паладію залежно від кількості детектованого водню.

Комбінаторний підхід до синтезу провідного полімеру поліаніліну з паладієвим допантом, основи якого удосконалено, може бути адаптований для вирішення широкого кола тих завдань в електроніці, матеріалознавстві і технологічних виробництвах, які пов'язані з оптимізацією функціональних властивостей наноструктур.

Практичне значення одержаних результатів для електрохімічної галузі полягає у створенні перспективної схеми переробки техногенних паладієвмісних відходів. Запропоновано комбінований метод електрохімічного синтезу електропровідного полімеру поліаніліну з іммобілізованим нанодисперсним паладієм для подальшого використання при детектуванні водню у паливних елементах і в системах пожежобезпеки. Синтезовані електроди з паладієм, іммобілізованим у полімерну матрицю, які застосовувались як індикаторні електроди при створенні макетів сенсорів амперометричного типу та у дослідно-промислових зразках сенсорних систем амперометричного типу, виготовлених у вибухобезпечному корпусі, пройшли випробування на підприємствах ТОВ “Альянс-груп” (м. Харків), ТОВ “Науково-технічний центр прикладної науки та техніки” (м. Харків), НПФ “Оріон” (м. Харків) і показали технічну й економічну доцільність їх застосування.

Результати дисертаційної роботи використано в навчальному процесі кафедри технічної електрохімії НТУ “ХП” при викладанні дисципліни “Електро-синтез у хімічних технологіях” та при підготовці лабораторного практикуму “Дослідження процесу вилуговування металів” для студентів за спеціальністю-

ми 091603 Технічна електрохімія та 091609 Хімічна технологія рідкісних, розсіяних елементів та матеріалів на їх основі.

Особистий внесок здобувача. Положення і результати, винесені на захист дисертаційної роботи, отримані здобувачем особисто. Серед них: обробка літературних і патентних даних, теоретичне обґрунтування і проведення експериментальних досліджень розчинення паладію з вторинної сировини; виготовлення експериментальних зразків ПАН-Pd-електродів, визначення їх електрохімічних і технологічних властивостей; виготовлення зразків сенсорної системи, проведення їх експериментального дослідження та випробування; систематизація одержаних результатів. Постановка мети і задач досліджень, обговорення отриманих даних виконувалися здобувачем спільно з науковим керівником.

Апробація результатів. Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідалися: на XV–XVIII Міжнародних науково-практичних конференціях “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров’я” (м. Харків, 2007–2010 рр.); V Міжнародній конференції “Сотрудничество для решения проблемы отходов” (м. Харків, 2008 р.); V Українському з’їзді з електрохімії (м. Чернівці, 2008 р.); IV Міжнародній конференції з хімії та хімічної освіти “Свиридовские чтения – 2008” (м. Мінськ, Білорусь, 2008 р.); Всеукраїнських науково-технічних конференціях “Молодіжний електрохімічний форум-2009” (МЕФ-2009) та “Молодіжний електрохімічний форум-2010” (МЕФ-2010) (м. Харків, 2009–2010 рр.); II Міжнародній (IV Всеукраїнській) науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих учених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2009 р.); I Міжнародній науково-практичній конференції “Сучасні енерго- і ресурсозберігаючі технології. Проблеми і перспективи” (м. Одеса, 2009 р.).

Публікації. За темою дисертації надруковано 16 робіт, у тому числі 5 статей у наукових фахових виданнях ВАК України, 1 патент України на спосіб одержання паладію.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, додатків, списку літератури. Загальний обсяг роботи становить 199 сторінок, що містять 46 рисунків по тексту, 13 рисунків на 7 сторінках, 25 таблиць по тексту, 2 таблиці на 2 сторінках, 7 додатків на 16 сторінках, 99 найменувань використаних літературних джерел на 11 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та задачі досліджень і визначено напрямки їх вирішення, викладено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

У **першому розділі** проведено аналіз літературних джерел за темою дисертації. Узагальнено відомості про вторинну паладієвмісну сировину, подано методологію її переробки. Відзначено, що існуючі методи мають ряд недоліків, головними з яких є неповне вилучення паладію (ступінь вилучення становить 90–95 %) та присутність домішок неблагородних металів у вихідному продукті.

Відомо, що паладій відносно водню проявляє унікальні властивості. У зв'язку з цим перспективним є використання вторинного паладію при створенні електрода для детектування водню. Дослідження показали, що каталітичні властивості паладію поліпшуються в разі включення металу в полімерну матрицю – поліанілін (ПАН). Проведено систематизацію параметрів режимів синтезу ПАН, які впливають на електропровідність ПАН, поруватість плівки і дисперсність іммобілізованого металу.

Проаналізовано літературні дані щодо перспектив використання іммобілізованого в полімерну матрицю паладію як індикаторного електрода в амперометричному сенсорі водню.

На підставі аналізу наведених матеріалів сформульовано задачі досліджень та напрями їх вирішення, а також виділено такі частини роботи: 1) розробка схеми, яка забезпечує вилучення паладію зі 100 % виходом за речовиною та чистотою 99,99 %; 2) синтез електропровідної полімерної матриці з іммобілізованим паладієм; 3) застосування розробленого ПАН-Pd електрода як індикаторного електрода в сенсорних системах для детектування водню.

У **другому розділі** викладено методику експериментальних досліджень, подано характеристику матеріалів для експериментальних досліджень, описано статистичні методи обробки даних та використану апаратуру.

Основні дослідження виконували в лабораторії кафедри технічної електрохімії НТУ “ХП”.

Вилуговування паладію проводили з відпрацьованих паладієвмісних катализаторів та брухту електроніки з вмістом паладію 0,16–2 %.

Кінетику розчинення паладію досліджували гравіметричним методом. Для приготування електролітів використовували реактиви марок “хч” та “чда”.

Механізм катодного виділення паладію визначали за допомогою лінійної вольтамперометрії. Як допоміжний електрод використовували Pt, як електрод порівняння – аргентум-хлоридний напівелемент ЭВЛ-1М1. Усі значення потенціалів перераховували за водневою шкалою. Хімічний склад порошку паладію оцінювали рентгенофлюорисцентним методом.

Механізм формування поліанілінової плівки та композитного ПАН-Pd електрода досліджували з використанням циклічної вольтамперограми та потенціостатичних поляризаційних вимірювань. Для визначення провідності синтезованого поліаніліну проводили імпедансні виміри за допомогою моста змінного струму Р-5083 в інтервалі частот 0,02–100 кГц за послідовною схемою заміщення. Морфологію синтезованих покриттів вивчали за даними електронної сканувальної мікроскопії.

Поляризаційні виміри (потенціодинамічні, потенціостатичні, цикловольтамперограми) виконували імпульсним потенціостатом ПИ 50-1.1 і програматором ПР-8. Зміну струму або напруги фіксували двокоординатним реєстром ПДА-1. Дослідження проводили в скляній герметичній трьохелектродній комірі.

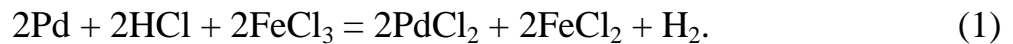
Каталітичну активність синтезованого композитного ПАН-Pd-електрода оцінювали в реакції окиснення водню з використанням потенціостатичних поляризаційних вимірювань. Як дозатор воднево-повітряної суміші в лаборатор-

них умовах було застосовано апарат Кіппа. Експериментальні дослідження композитного ПАН-Pd-електрода проводили на підприємствах ТОВ “Альянс-груп” (м. Харків), ТОВ “Науково-технічний центр прикладної науки та техніки” (м. Харків), НПФ “Оріон” (м. Харків) у вибухобезпечному корпусі макета сенсорної системи амперометричного типу.

У **третьому розділі** наведено результати досліджень процесу переробки паладієвмісної вторинної сировини та виконано вибір технологічної схеми, яка повинна забезпечувати виділення паладію зі 100 % виходом за речовиною та чистотою 99,99 %.

Першою операцією переробки паладієвмісної вторинної сировини є видалення залишків згоряння органічних відкладень шляхом їх випалювання за температурою 300–500 °С. Другою операцією є руйнування структури носія для досягнення високого ступеня вилучення паладію у разі низького його вмісті – до 0,05 %. Оптимальним ступенем помолу є фракція з розміром частинок менше 1,7 мм, що забезпечує практично повне вилучення паладію та задовільну конвекцію під час кислотної екстракції.

Наступною операцією є вилуговування паладію. Для реалізації цього процесу як розчинник вибрано хлоридну кислоту. Збільшення швидкості вилуговування паладію забезпечує використання окисника ферум (III) хлорид, який дешевший та менш токсичний порівняно з ціанідами



На підставі розрахунків термодинамічних характеристик процесу вилуговування паладію в інтервалі температур розчину 333–373 К (табл. 1) показано, що дана реакція – екзотермічна ($\Delta U < 0$), протікає самовільно в прямому напрямку ($\Delta F < 0$, $K_c > 1$) і практично необоротна (K_c має велике значення). Встановлено, що оптимальний температурний режим проведення процесу становить 353–363 К, за якою значення енергії Гельмгольца найбільш від’ємне.

Таблиця 1

Термодинамічні характеристики процесу вилуговування паладію

Характеристики	Температура розчину, К				
	333	343	353	363	373
Тепловий ефект реакції ΔU , кДж/моль	-177,23	-177,09	-176,96	-176,82	-176,68
Зміна енергії Гельмгольца ΔF , Дж/моль	-114,37	-115,96	-117,55	-119,15	-120,77
Константа рівноваги K_c	$8,59 \cdot 10^{11}$	$4,22 \cdot 10^{12}$	$3,15 \cdot 10^{13}$	$1,81 \cdot 10^{14}$	$1,16 \cdot 10^{15}$

Для дослідження швидкості перебігу реакції вилуговування паладію вивчено кінетику цього процесу. Експериментально визначено вплив робочої температури T , концентрації електроліту та перемішування на ступінь вилучення паладію з вторинної сировини. Доведено, що найбільша швидкість вилугову-

вання паладію досягається за $T = 353\text{--}363$ К, концентрації хлоридної кислоти $C_{\text{HCl}} = 9\text{--}11$ моль/дм³ та концентрації ферум (III) хлориду $C_{\text{FeCl}_3} = 0,25\text{--}0,37$ моль/дм³.

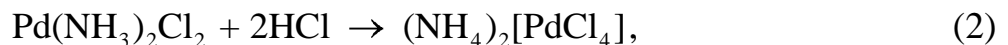
Максимально повне розчинення металу забезпечується застосуванням перемішування. Цей факт підтверджує значення константи швидкості реакції вилуговування, яка в разі перемішування розчину ($K_c = 9,5 \cdot 10^{-2}$ хв⁻¹) є вищою, ніж за його відсутності ($K_c = 9 \cdot 10^{-3}$ хв⁻¹). Розрахунок енергії активації свідчить про те, що в інтервалі $T = 353\text{--}373$ К процес перебігає в дифузійній області ($E = 15,3$ кДж), тобто лімітуючою стадією є дифузія реагентів до поверхні реакції і відведення продуктів реакції в глибину розчину, а при $T = 333$ К процес проходить у кінетичній області (лімітуючою стадією є хімічна реакція, $E = 66,93$ кДж), що підтверджує доцільність проведення процесу за підвищеної температури.

Таким чином, максимально повне розчинення паладію з техногенних відходів досягається за умов $C_{\text{HCl}} = 9\text{--}11$ моль/дм³, $C_{\text{FeCl}_3} = 0,25\text{--}0,37$ моль/дм³, температурі розчину $T = 353\text{--}363$ К, використанні перемішування.

На основі наведених розрахунків сформульовано вимоги до реактора вилуговування паладію, який має бути періодичної дії з перемішуванням розчину та підігрівом електроліту.

На основі термодинамічних і кінетичних розрахунків запропоновано математичну модель процесу вилуговування паладію, яка дозволяє визначити динаміку зміни концентрацій HCl і паладію в розчині в процесі вилуговування, що є важливою характеристикою при практичному проведенні зазначеного процесу.

З розчину вилуговування паладій селективно виділяють у вигляді важкорозчинної сполуки діаміндихлорпаладію $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, що дозволяє забезпечити виділення металу з максимальним ступенем чистоти. Запропоновано електрохімічний спосіб виділення паладію з суспензії $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. У хлоридному електроліті $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ розчиняється з утворенням комплексної сполуки $[\text{PdCl}_4](\text{NH}_4)_2$, що розпадається на іони:



У хлоридній кислоті іон PdCl_4^{2-} дисоціює з утворенням комплексних іонів PdCl_3^- , PdCl_2 , PdCl^+ . На основі розрахунків іонної рівноваги комплексних іонів паладію (рис. 2) доведено, що в 1–2 М HCl розряджається іон PdCl_4^{2-} :



Одним з основних чинників інтенсифікації процесу розряду іонів PdCl_4^{2-} є температура (рис. 3). Полярizaційні залежності відновлення паладію з суспензії $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ у хлоридному електроліті мають дві хвилі в катодній області з чітко вираженим граничним струмом. Лінійність залежності $\lg(j \cdot j_{\text{гп}} / j_{\text{гп}} - j) - \Delta E$ ($j_{\text{гп}}$ – гранична густина струму, А/дм²; j – густина струму, А/дм²; ΔE – зміна потенціалу, В)

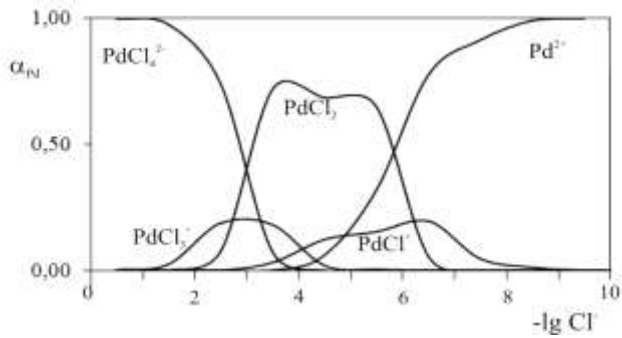


Рис. 2. Іонна рівновага комплексних іонів паладію в хлоридній кислоті

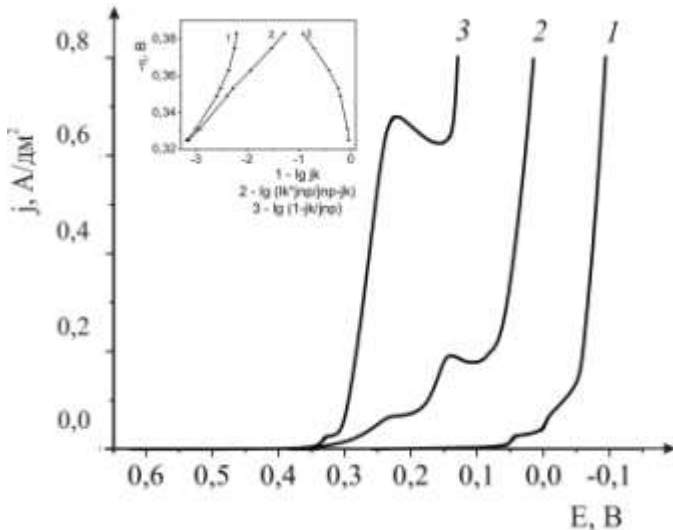


Рис. 3. Поляризаційні залежності відновлення паладію на Ті-електроді в електроліті 2 М НСІ, що містить 0,047 моль/дм³ Pd(NH₃)₂Cl₂ за температур, °С:
1 – 20; 2 – 50; 3 – 90

ного вилучення паладію з розчину за один цикл електролізу доцільно застосувати перемішування, а в разі концентрації паладію в розчині менше 1 г/дм³ запропоновано вводити 0,008–0,015 моль/дм³ метанової кислоти, яка відновлює метал, забезпечуючи при цьому 100 % вихід за речовиною паладію.

Рекомендовано електрохімічно виділяти паладій на титановій підкладці за температури 80–90 °С, густині струму 0,55–0,6 А/дм² з розчину 1,8–2,5 М НСІ, який містить 0,045–0,049 моль/дм³ Pd(NH₃)₂Cl₂ із застосуванням перемішування.

На підставі отриманих даних запропоновано схему вилучення паладію з паладієвмісної вторинної сировини (рис. 4), яка дозволяє виділяти метал зі 100 % виходом за речовиною та чистотою 99,99 %.

Четвертий розділ присвячений питанням іммобілізації вторинного паладію в провідникову полімерну матрицю для застосування системи як індикаторного електрода в сенсорних системах для детектування водню.

Сформульовано такі вимоги до електрода: 1) регульована поруватість; 2) висока електропровідність; 3) висока адгезія; 4) пластичність; 5) проникність для водню.

свідчить про те, що електрохімічна реакція визначається змішаною кінетикою, тобто сповільнена стадія розряду паладію з суспензії діаміндихлорпаладію (рис. 3) перебігає у присутності 1,8–2,5 М Cl⁻ іонів з попередньою хімічною стадією дисоціації Pd(NH₃)₂Cl₂ з утворенням іона PdCl₄²⁻, який розряджається.

На підставі аналізу поляризаційних залежностей визначили, що електроліз доцільно проводити в діапазоні температур 80–90 °С, підтримуючи густину струму 0,55–0,65 А/дм². Після включення катодного струму концентрація іона PdCl₄²⁻ біля поверхні електрода зменшується й рівновага реакції (3) зміщується в бік утворення PdCl₄²⁻. По мірі зменшення концентрації іонів PdCl₄²⁻ починає переважати реакція (5), оскільки накопичуючись в об'ємі електроліту, водень відновлює паладій. Для інтенсифікації процесу і максимального

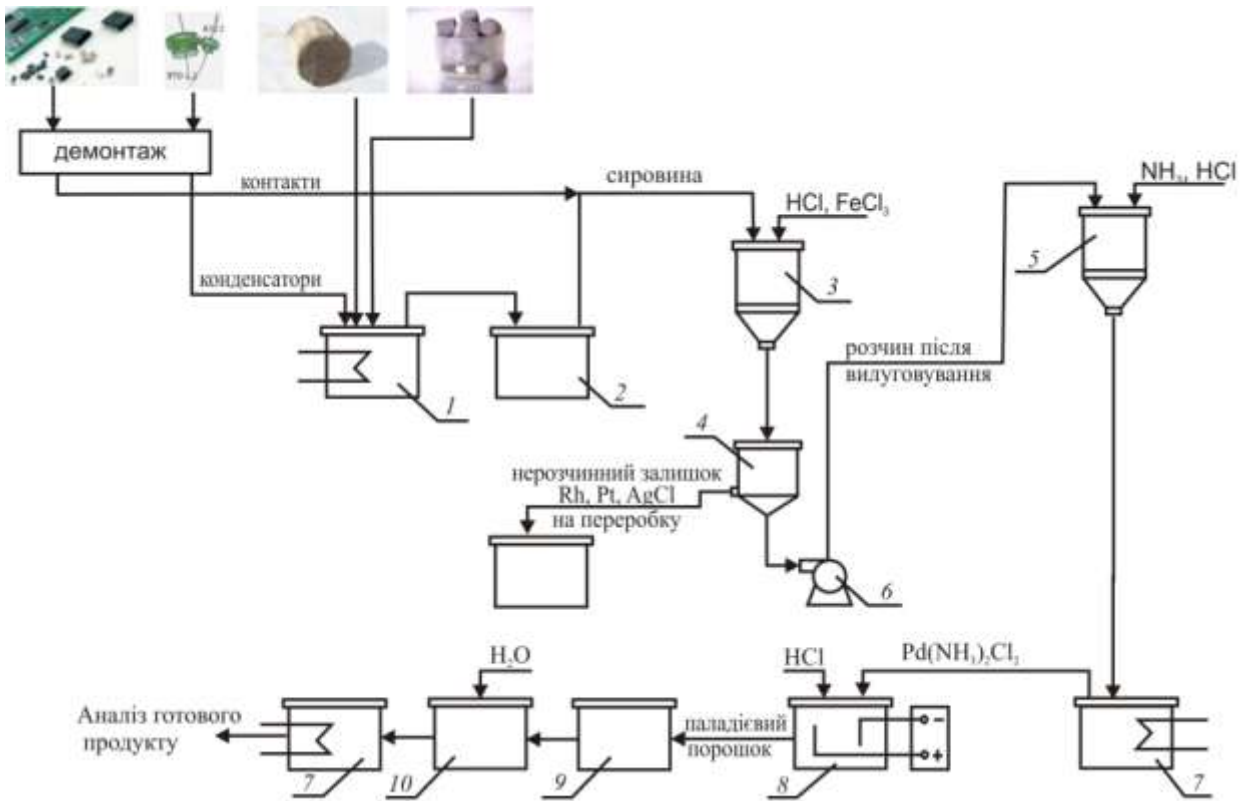


Рис. 4. Схема вилучення паладію з техногенних відходів:

1 – випал; 2 – розмелювання; 3 – вилуговування; 4 – фільтрація; 5 – осадження $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$; 6 – насос; 7 – сушіння; 8 – електроекстракція; 9 – уловлювання; 10 – промивання

Використання полімеру поліаніліну (ПАН) для створення індикаторного електрода дозволяє синтезувати розвинену матрицю. Перевага матриці з полімерної плівки поліаніліну полягає в тому, що вона визначає розвиток металевої фази. Властивості самої матриці можна варіювати, змінюючи умови формування плівки на поверхні, які забезпечують осадження наночастинок паладію. При цьому витрати паладію різко зменшуються, а як підкладки для синтезу полімеру з іммобілізованим паладієм можна використовувати неблагородні метали або вуглецеві матеріали.

Полімерну поліанілінову плівку синтезували електрохімічним методом, а саме: циклюванням потенціалу електрода від 0,0 до 1,0 В у розчині $0,1 \text{ M C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, що дозволяє отримувати електроактивні плівки з високою електропровідністю, гарною адгезією до підкладки. Встановлено, що сульфатна кислота забезпечує синтез плівки з глобулярною поруватою структурою, а при використанні хлорної кислоти синтезуються плівки без крупних пор. Пористістю ПАН плівки керували, варіюючи режими синтезу полімеру, і, таким чином, вивчили вплив швидкості розгорнення потенціалу електрода, кінцевого потенціалу E_k циклювання на морфологію полімерної матриці. Найкращі результати отримані за швидкості розгорнення потенціалу 10^{-2} мВ/с . При $E_k = 0,55 \text{ В}$ розмір пор становить $r = 3\text{--}350 \text{ нм}$, а при $E_k = 0,8 \text{ В}$ спостерігається більш волокнисто-глобулярна структура з розміром пор $r = 40\text{--}5000 \text{ нм}$ (рис. 5), але при $E_k = 0,8 \text{ В}$ електропровідні властивості плівки погіршуються, що пояснюється переходом ПАН у форму перніграніліну, тобто збільшенням частки хіноїдних структур у полімерному ланцюзі.

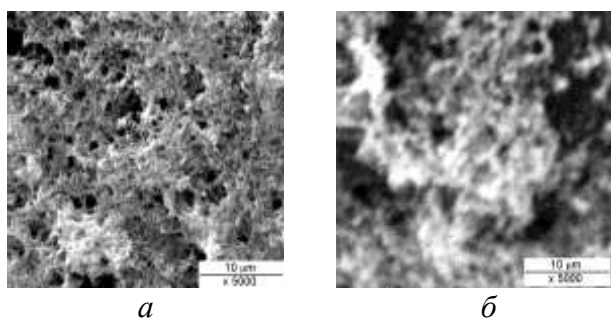
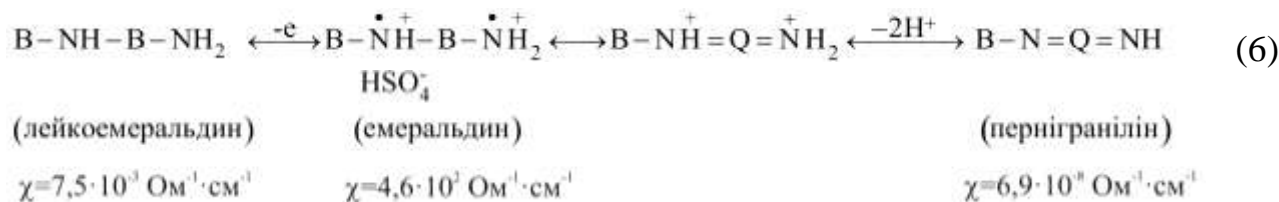


Рис. 5. Мікрофотографії поверхні ПАН, синтезованого циклічним методом ($\tau = 60$ хв, $V = 0,01 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$) при потенціалах допування: $a - 0,55 \text{ В}$; $b - 0,8 \text{ В}$

можуть бути метали, які мають на поверхні оксидні плівки (Ti). У зв'язку з цим запропоновано як підкладку використовувати графітізований бутилкаучук або графітізовану тканину, які забезпечують високу електропровідність і при цьому є економічно вигідними.

ПАН залежно від потенціалу допування або кінцевого потенціалу циклювання E_k існує в трьох формах: лейкоемеральдину (ЛЕ), емеральдину (Е) і перніграніліну (ПНА). Форма окислення впливає на електропровідність полімерної матриці. Методами імпедансної спектроскопії та декорування міддю встановлено, що у проміжному стані окислення (емеральдин) провідність поліаніліну збільшується до рівня металевого провідника ($\chi = 4,6 \cdot 10^2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), а при граничному окисленні до перніграніліну ($\chi = 6,9 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) або відновленні до лейкоемеральдину ($\chi = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) – значно знижується, майже до рівня діелектрика. Це пов'язано з тим, що електрохімічно активним фрагментом у провідниковому поліаніліні є подвійний зв'язок, відщеплення електрона від якого (окислення) призводить до формування катіон-радикала (полярона):



Надлишковий позитивний заряд (полярон), утворений у полімерному ланцюзі для збереження електронейтральності полімеру, компенсується за рахунок інтеркаляції в полімерну матрицю аніонів HSO_4^- , що зумовлює змішану електронно-іонну провідність. Такий механізм перетворень робить можливим використання поліаніліну для електрохімічних сенсорів, вторинних ХІТ.

Серед різних методів нанесення композитних покриттів на провідні підкладки найбільш доцільним, на нашу думку, є електрохімічний метод осадження з розчину $2 \cdot 10^{-3} \text{ М PdCl}_2 + 0,1 \text{ М C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ шляхом циклювання потенціалу електрода від 0,0 до 1,0 В (рис. 6). Такий спосіб отримання Pd-ПАН-електродів передбачає послідовне формування полімерної матриці з включенням наночастинок паладію, тобто достатньо рівномірний розподіл частинок металу по всій товщині матриці. Це досягається завдяки тому, що внаслідок роз-

Таким чином, синтез ПАН у сульфатній кислоті за швидкості розгорнення 10^{-2} мВ/с і кінцевого потенціалу циклювання $E_k = 0,55 \text{ В}$ забезпечує найкращі умови розвитку металеві фази.

Дослідження матеріалу підкладки показали, що його природа практично не впливає на процес синтезу і властивості провідникових полімерних плівок у разі їх товщини в десятки чи більше моношарів. Винятком

горнення потенціалу електрода в область позитивних значень на поверхні електрода відбувається синтез поліанілінового покриття й аніон PdCl_3^- включається в позитивно заряджену полімерну матрицю як протиіон. При реверсі потенціалу в катодну область аніон в об'ємі полімеру відновлюється до високодиспергованого металу (рис. 7).

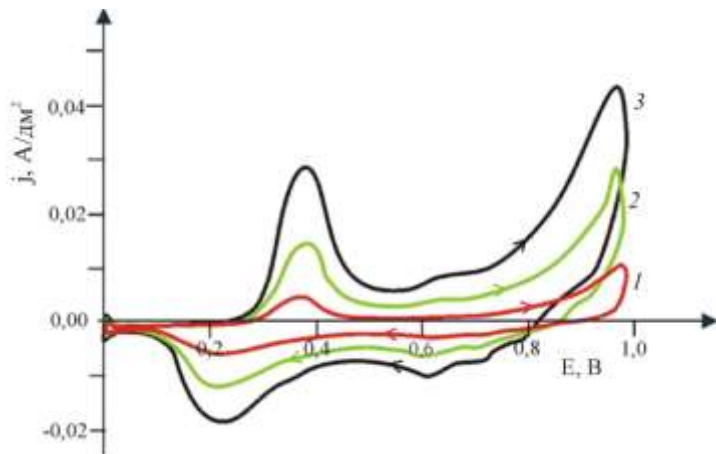


Рис. 6. Циклічні вольтамперограми отримання системи ПАН+Pd з розчину $2 \cdot 10^{-3} \text{ M PdCl}_2 + 0,1 \text{ M C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ залежно від часу, хв: 1 – 15; 2 – 30; 3 – 60

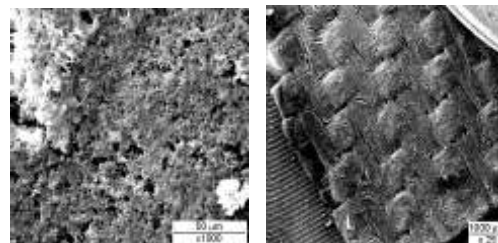


Рис. 7. Мікрофотографії плівки ПАН-Pd, синтезованої на графітізованій тканині протягом 60 хв

Осадження паладію в полімерну матрицю – доволі складний процес. Було досліджено розподіл паладієвих частинок у матриці поліаніліну при одночасному осадженні металу і полімеру. Схематично структуру ПАН-електроду показано на рис. 8. Приймаємо, що безпоруваті частинки ПАН зображуються у вигляді торців циліндричних волокон, паралельних до поверхні електрода. При цьому передбачається, що радіус циліндра набагато менший за його довжину, тобто масообміном з торців циліндра можна знехтувати.

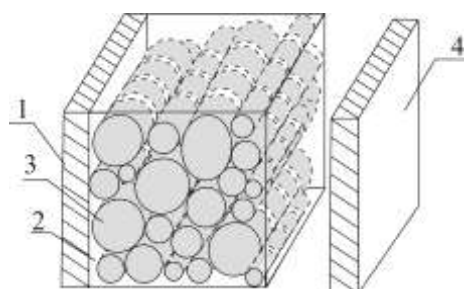


Рис. 8. Модель структури поліанілінового електрода: 1 – струмопідвід електрода, що досліджується; 2 – пори, насичені електролітом; 3 – частинки ПАН; 4 – протиелектрод

У зарядженому стані частинки ПАН насичені протиіонами HSO_4^- і PdCl_3^- . У процесі розряду протиіони дифундують з глибини волокон ПАН до зовнішньої поверхні, на якій відбуваються електрохімічні реакції:



Введено допущення, що пори поліаніліну мають циліндричну форму, а частинки паладію – сферичну. Розмір осаджених металевих частинок паладію ($r_{\text{Pd}} = 4\text{--}15 \text{ nm}$) на підкладку площею 2 cm^2 при сумісному нарощуванні ПАН та іммобілізації паладію було знайдено за формулою

$$r = \frac{3m}{S \cdot \rho}, \quad (9)$$

де m – маса паладієвих частинок, г; S – істинна поверхня паладієвих частинок, см^2 ; ρ – густина паладію, $\text{г}/\text{см}^3$.

Загальну кількість паладієвих частинок ($N = 2,6 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$) визначено зі співвідношення

$$N = \frac{S}{4\pi \cdot r^2}. \quad (10)$$

За значенням поруватості ПАН, яка становить 20 % від об'єму полімеру, розраховано кількість Pd-частинок, що відновились у порах ПАН ($N_{\text{Pd}} = 4,4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$):

$$N_{\text{Pd}} = \frac{V_p}{\pi r_{\text{Pd}}^2 r_p} \text{ або } N_{\text{Pd}} = \frac{0,2V_{\text{пл}}}{\pi r_{\text{Pd}}^2 r_p}, \quad (11)$$

де V_p , $V_{\text{пл}}$ – об'єм пори та плівки ПАН, см^3 ; r_p – радіус пори ПАН, нм.

Вираз (11) справедливий для максимального заповнення пор частинками металу, коли $r_{\text{Pd}} \ll r_p$. Якщо $r_{\text{Pd}} \approx r_p$, то формула (11) матиме такий вигляд:

$$N_{\text{Pd}} \approx N_p \cdot \frac{h}{2r_{\text{Pd}}} = \frac{0,2V_{\text{пл}}}{2\pi r_{\text{Pd}} r_p^2}. \quad (12)$$

З отриманих даних можна зробити висновок, що паладій осаджується не тільки у порах, але й на поверхні волокон полімеру. Варіючи пористість поліаніліну, кількість осаженного паладію (площу істинної поверхні), можна керувати розміром паладієвих частинок, які визначають ефективну роботу індикаторного електроду при детектуванні водню в різному діапазоні концентрацій.

Таким чином, запропонований метод синтезу композитного електроду дозволяє керувати масою ПАН-плівки, поруватістю, кількістю активних частинок паладію, що необхідно для ефективної роботи модифікованого ПАН-Pd-електроду в сенсорній системі детектування водню і для створення різного типу систем на основі паладію.

У **п'ятому розділі** відображені результати експериментальних досліджень використання синтезованого ПАН-Pd композитного електроду як індикаторного електроду для детектування водню в сенсорах амперметричного типу.

Перевага ПАН-Pd-електроду полягає в тому, що пориста структура полімерної матриці забезпечує вільний доступ водню до паладію, не взаємодіючи при цьому з газом. Завдяки пластичності поліаніліну не відбувається руйнування матриці за рахунок зміни її об'єму під час поглинання водню паладієм.

Установлено, що швидкість окислення молекулярного водню на паладії, який іммобілізований у ПАН (рис. 9), а отже, і значення струму реакції окиснення H_2 лімітується швидкістю дифузії водню в електроді та швидкістю адсорбції водню на металі-катализаторі з подальшими стадіями каталітичної іонізації водню, перенесення електронів до поліаніліну і дифузії протонів у електроліт:



У процесі іонізації водню не відбувається деградації ПАН-плівки завдяки тому, що утворені іони H^+ допують полімер, підтримуючи електропровідні властивості ПАН.

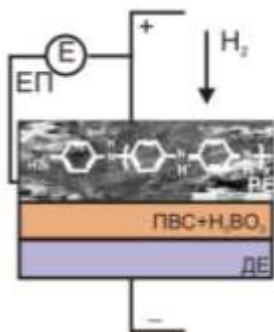


Рис. 9. Схема індикаторного електрода сенсорної системи для детектування водню

Дослідження впливу кількості водню на струмові сигнали ПАН-Pd-електрода показали, що за зміни концентрації H_2 в газоповітряній суміші відбувається лінійна зміна струму, що пояснюється зміною концентрації водню на поверхні паладію. Визначено, що найбільша швидкість іонізації водню досягається за робочої напруги 0,4–0,6 В.

За результатами досліджень системи ПАН-Pd створено макет сенсорної системи з робочим ПАН-Pd-електродом: як протиелектрод застосовано свинець,

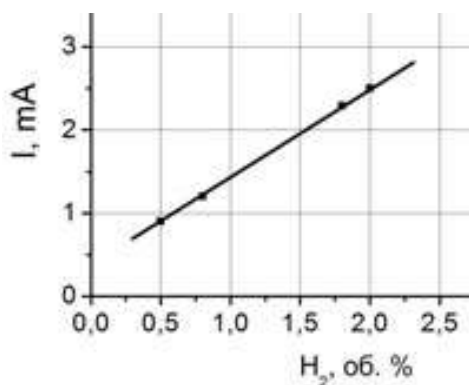


Рис. 10. Калібрувальна крива ПАН-Pd-електрода, отримана в результаті випробування макета на підприємстві НПФ "Оріон"

як електрод порівняння – аргентум-хлоридний електрод. Питома кількість паладію в зразку становить 85 мкг/см^2 . Як електроліт запропоновано використовувати протонний електроліт: полівініловий спирт – борна кислота – вода у масовому співвідношенні 1:0,5:3. Макет було реалізовано у вибухобезпечному корпусі. Встановлений час вихідного сигналу сенсорної системи – не більше 2 хв.

Результати дослідно-промислових досліджень макета сенсорної системи (рис. 10) добре узгоджуються з випробуваннями, проведеними на макетних зразках у лабораторних умовах.

За результатами дослідів запропоновані технічні характеристики макету сенсорної системи.

У додатках наведено акти випробування макета сенсорної системи на підприємствах ТОВ "Альянс-груп" (м. Харків), ТОВ "Науково-технічний центр прикладної науки та техніки" (м. Харків), НПФ "Оріон" (м. Харків), та акт впровадження у навчальний процес кафедри технічної електрохімії НТУ "ХПІ".

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено науково-практичну задачу встановлення закономірностей переробки техногенних паладієвмісних відходів та електролізу електропровідної пористої матриці з іммобілізованим нанорозмірним паладієм і використання його каталітичних властивостей для детектування водню.

1. Запропоновано і теоретично обґрунтовано основні стадії переробки паладієвмісних техногенних відходів (найбільш поширених), що забезпечує мак-

симальне вилучення паладію й отримання його у вигляді порошку чистотою 99,99 %.

2. Визначено можливість керування процесом вилуговування паладію шляхом розрахунку термодинамічних характеристик. Показано, що процес розчинення паладію перебігає у дифузійному режимі. Встановлено, що факторами інтенсифікації процесу є: температура $t = 80\text{--}90\text{ }^\circ\text{C}$, висока концентрація розчинника $C_{\text{HCl}} = 9\text{--}11\text{ моль/дм}^3$ у присутності окисника $C_{\text{FeCl}_3} = 0,25\text{--}0,37\text{ моль/дм}^3$, перемішування розчину. На основі термодинамічних і кінетичних розрахунків запропоновано математичну модель, яка дозволяє визначити концентрацію паладію і реагентів у будь-який момент часу, що є доцільним при практичному застосуванні запропонованої технології. Сформульовано рекомендації щодо вибору реактору вилуговування.

3. Показано, що паладій з розчину вилуговування доцільно виділяти у вигляді комплексної солі діаміндихлорпаладію $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ з подальшою електроекстракцією паладію з суспензії $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ у $1,8\text{--}2,5\text{ М HCl}$, що забезпечує чистоту порошку паладію 99,99 %. На підставі дослідження іонної рівноваги визначено природу іона, який розряджається. Встановлено, що зі зменшенням концентрації іонів PdCl_4^{2-} починає переважати реакція виділення водню, який, накопичуючись в об'ємі електроліту, відновлює паладій. Запропоновано вводити $0,008\text{--}0,015\text{ моль/дм}^3$ метанової кислоти для повного осадження паладію з суспензії $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ за концентрації PdCl_4^{2-} в розчині менше 1 г/дм^3 .

4. Застосовано метод циклічної вольтамперометрії для створення модифікованого електрода, який являє собою порувату поліанілінову матрицю з керованими властивостями і можливістю іммобілізації паладію. Визначено вплив природи електроліту, кінцевого потенціалу циклювання E_k на поруватість полімерної матриці, яка регулює розвиток металевої фази. Методом імпедансної електроскопії визначено, що ПАН у формі емеральдину проявляє змішану електронно-іонну провідність, яка забезпечує максимальне осадження паладію в поліанілінову матрицю.

5. Доведено, що сумісне осадження ПАН матриці й паладію електрохімічним методом циклювання потенціалу електрода від $0,0$ до $1,0\text{ В}$ дозволяє отримувати частинки паладію нанометрових розмірів ($r = 3\text{--}15\text{ нм}$), забезпечуючи при цьому рівномірний розподіл паладію по всій товщині матриці. Встановлено, що паладій осаджується не тільки в порах, але й на поверхні волокон полімеру. Іммобілізація паладію в поліанілінову матрицю суттєво зменшує витрати металу порівняно з паладієвим покриттям. Показано, що варіюванням режимів синтезу ПАН-Pd-електрода, складу електроліту можна синтезувати композитний електрод з керованою пористістю та заданою кількістю металу в порах.

6. Обґрунтована можливість використання синтезованого ПАН-Pd-електрода як індикаторного електрода в сенсорній системі детектування водню з протонним електролітом складу полівініловий спирт – борна кислота – вода у масовому співвідношенні $1:0,5:3$. Залежність струмових сигналів сенсорної системи від концентрації водню в газоповітряній суміші є лінійною в діапазонах концентрацій $0\text{--}2\text{ об. \% H}_2$.

7. Розроблено зразки сенсорної системи з використанням нанодисперсного паладію в полімерній матриці. Варіювання кількості паладію і морфології матриці робить можливим створення сенсорних систем, призначених для детектування різної кількості водню.

8. Проведено дослідно-промислові випробування ресурсу роботи сенсорної системи з вмістом Pd 85 мкг/см² (ТОВ “Альянс-груп” (м. Харків), ТОВ “Науково-технічний центр прикладної науки та техніки” (м. Харків), НПФ “Оріон” (м. Харків)), які довели технічну й економічну доцільність її практичного використання. Результати досліджень вилуговування паладію впроваджено в навчальний процес кафедри технічної електрохімії НТУ “ХП”.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Афоніна І. О. Визначення кінетичних характеристик процесу вилуговування срібла з електротехнічних відходів / Б. І. Байрачний, Л. В. Ляшок, Т. В. Орехова, Т. М. Горова, І. О. Афоніна // Вісник НТУ “ХП”. – Харків: НТУ “ХП”, 2007. – № 9. – С. 50–55.

Здобувачем знайдено енергію активації та порядок реакції, що дозволило визначити лімітуючу стадію процесу вилуговування за різних температур.

2. Афоніна І. О. Електросинтез дисперсного срібла та паладію з суспензій важкорозчинних сполук / Б. І. Байрачний, І. О. Афоніна, Т. М. Токайчук, Л. В. Ляшок, Т. В. Орехова // Вісник НТУ “ХП”. – Харків: НТУ “ХП”, 2008. – № 32. – С. 3–7.

Здобувачем досліджено механізм процесів електрохімічного синтезу дисперсного паладію з суспензії діаміндихлорпаладію, визначено залежність відновлення діаміндихлорпаладію від умов проведення процесу.

3. Афоніна І. О. Дослідження процесу осадження паладію з діаміндихлорпаладію / Б. І. Байрачний, Л. В. Ляшок, І. О. Афоніна, Т. В. Орехова // Вісник НТУ “ХП”. – Харків: НТУ “ХП”, 2008. – № 15. – С. 9–12.

Здобувачем досліджено вплив температури, початкової концентрації електроліту на процес електрохімічного вилучення паладію з суспензії діаміндихлорпаладію.

4. Афоніна І. О. Електросинтез каталітично активного електрода поліанілін-паладій / Б. І. Байрачний, Л. В. Ляшок, І. О. Афоніна, Г. М. Щічка, Т. В. Орехова // Вісник НТУ “ХП”. – Харків: НТУ “ХП”, 2009. – № 21. – С. 68–72.

Здобувачем запропоновано використання методу електрохімічної полімеризації для формування провідного полімеру та досліджено можливість диспергування паладію в поліанілін.

5. Афоніна І. О. Імобілізація наночастинок Pd в полімерну матрицю / Б. І. Байрачний, Л. В. Ляшок, І. О. Афоніна, Т. В. Орехова, В. О. Черановський // Вісник НТУ “ХП”. – Харків: НТУ “ХП”, 2010. – № 30. – С. 57–61.

Здобувачем запропоновано електрохімічний метод імобілізації паладію в об’єм поліаніліну, розраховано розмір паладієвих частинок.

6. Афоніна І. А. Электрохимический синтез наноконструктивных материалов для сенсоров на основе электроактивных полимеров / Б. И. Байрачный,

Л. В. Ляшок, И. А. Афонина, В. О. Черановский, Т. В. Орехова // Украинский химический журнал. – Киев: ИОНХ им. Вернадского НАН Украины, 2010. – Т. 76, № 10. – С. 104–107.

Здобувачем запропонована модель розподілу наночастинок паладію в полімерній матриці.

7. Пат. 36293 Україна, МПК С25С 1/00, С22В 11/00. Спосіб отримання порошку паладію з паладієвмісного брухту / Байрачний Б. І., Ляшок Л. В., Орехова Т. В., Афоніна І. О. ; заявник та власник патенту НТУ “ХПІ”. – № u200804530 ; заявл. 09.04.2008 ; опубл. 28.10.2008, Бюл. № 20.

Здобувачем обґрунтовано режим для електроекстракції паладію з вторинної сировини та запропоновано для повного вилучення паладію використовувати відновник.

8. Афонина И. А. Электрохимическое селективное извлечение палладия из отработанных катализаторов / Б. И. Байрачный, Л. В. Ляшок, Т. В. Орехова, И. А. Афонина // Збірка матеріалів V Міжнародної конференції «Сотрудничество для решения проблемы отходов», 2–3 квітня 2008 р., Харків. – Харків : “Незалежне агенство екологічної інформації”, 2008. – С. 104–106.

Здобувачем експериментально селективно вилучено паладій з вторинної сировини.

9. Афонина И. А. Новые технические решения для ресурсо- и энергосбережения / И. А. Афонина, В. О. Савченко, А. М. Панчева, Т. Н. Байрачная // Сборник тезисов докладов Международной научно-технической конференции “Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии”, 19–20 ноября 2008 г., Минск : в 2 ч. . – Ч. 1 / под ред. И. М. Жарского. – Минск : БГТУ, 2008. – С. 233–237.

Здобувачем оптимізовано схему вилучення паладію з важкорозчинної сполуки з практично 100 % його вилученням.

10. Афонина И. А. Электрохимическое поведение полианилиновых пленок, модифицированных палладием / Б. И. Байрачный, Л. В. Ляшок, И. А. Афонина, Т. В. Орехова // Збірка тез доповідей II Міжнародної (IV Всеукраїнської) конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 22–24 квітня 2009 р., Київ / Укл. О. В. Гайдай. – К. : НТУУ “КПІ”, 2009. – С. 95.

Здобувачем проаналізовано використання полімеру як матриці для іммобілізації паладію.

11. Афонина И. А. Селективное извлечение платины, палладия, рения из отработанных катализаторов / Б. И. Байрачный, Л. В. Ляшок, И. А. Афонина, Е. В. Семкина, Т. В. Орехова, А. С. Момот // Збірка тез доповідей I Міжнародної науково-практичної конференції “Сучасні енерго- і ресурсозберігаючі технології. Проблеми і перспективи”, 28 вересня–2 жовтня 2009 р., Одеса. – Одеса : ОНУ ім. Мечнікова, 2009. – С. 19–20.

Здобувачем доведено екологічну актуальність використання створеної схеми переробки паладієвмісної сировини.

12. Афонина И. А. Электросинтез каталитически активного электрода полианилин-палладий / Б. И. Байрачный, Л. В. Ляшок, И. А. Афонина, А. Н. Щичка, Т. В. Орехова // Тези доповідей Всеукраїнської науково-технічної

конференції «Молодіжний електрохімічний форум-2009», 22–25 вересня 2009 р., Харків / под. ред.. В.В. Штефан – Харків : НТУ «ХПІ», 2009. – С. 21.

Здобувачем запропоновано використання методу електрохімічної полімеризації для формування провідного полімеру та досліджено можливість диспергування паладію в поліанілін.

13. Афоніна І. О. Електрохімічний синтез нанодисперсних шарів паладію в полімерній матриці / Г. М. Щічка, І. О. Афоніна, Л. В. Ляшок // Збірка тез доповідей науково-практичної конференції Всеукраїнського конкурсу студентських наукових робіт за напрямком “Хімічна технологія та інженерія”, 22–24 березня 2010 р., Донецьк. – Донецьк : ДНТУ, 2010. – С. 112–115.

Здобувачем обґрунтовано режим іммобілізації паладію в полімерну плівку.

14. Афоніна І. О. Модифікація поверхні допованим електрон-провідниковим полімером / Г.М. Щічка, Л.В. Ляшок, І.О. Афоніна, Т.В. Орехова // Тези доповідей IV Університетської науково-практичної студентської конференції магістрантів НТУ „ХПІ”, 23–25 березня 2010 р., Харків. – Харків : НТУ«ХПІ», 2010.– С.102–103.

Здобувачем обґрунтовано склад електроліту допування полімеру.

15. Афоніна І. О. Модифікація поверхні допованим електрон-провідниковим полімером і високодисперсним паладієм / І. О. Афоніна, Б. І. Байрачний, Л. В. Ляшок, Г. М. Щічка, Т. В. Орехова // Матеріали XVIII Міжнародної науково-практичної конференції “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров’я: матеріали”, 12–14 травня 2010 р, Харків : у 2 ч. – Ч. 1. / відп. вип. Г. В. Лісачук. – Харків : НТУ “ХПІ”, 2010. – Ч. 1 – С.238.

Здобувачем визначено вплив допування поліаніліну на отримання високодисперсних частинок паладію.

16. Афонина И. А. Электрохимическое конструирование индикаторного электрода водородного сенсора / Б. И. Байрачный, Л. В. Ляшок, И. А. Афонина, Т. В. Орехова, В. О. Черановский, И. А. Токарева // Тези доповідей Всеукраїнської науково-технічної конференції «Молодіжний електрохімічний форум-2010» (МЕФ-2010), 21–24 вересня 2010 р., Харків / под. ред.. В.В. Штефан – Харків : НТУ “ХПІ”, 2010. – С. 33.

Здобувачем проаналізовано здатність ПАН-Pd-електрода детектувати водень.

АНОТАЦІЇ

Афоніна І. О. Селективне електрохімічне вилучення паладію з сировини і його застосування при електросинтезі каталітично активних структур. Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2011 р.

Дисертацію присвячено встановленню закономірностей переробки техногенних паладієвмісних відходів та електросинтезу електропровідної пористої матриці з іммобілізованим нанорозмірним паладієм і запропоновано використання його каталітичних властивостей для детектування водню.

Розроблено та запатентовано спосіб вилучення паладію з паладієвмісної сировини, який забезпечить 100 % вилучення паладію з сировини і чистоту металевого порошку 99,99 %. Запропоновано селективно виділяти паладій з розчину вилуговування у вигляді важкорозчинної сполуки діаміндихлорпаладію, що забезпечує видобування паладію з максимальним ступенем чистоти (99,99 %). На підставі аналізу кінетичних параметрів катодної реакції виділення паладію з суспензії діаміндихлорпаладію доведено, що електрохімічна реакція визначається змішаною кінетикою, яка передбачає попередню стадію дисоціації діаміндихлорпаладію з утворенням іона PdCl_4^{2-} і наступним його розрядом. Запропоновано використовувати електрон-провідниковий полімер поліанілін як матрицю для іммобілізації паладію. Розроблено режим формування ПАн-Pd-електрода, що дозволяє забезпечити рівномірний розподіл частинок паладію по всій товщині плівки й отримати розвинену робочу поверхню електрода. Виготовлено макет сенсорної системи з індикаторним електродом на основі ПАн-Pd-системи. Результати випробувань підтвердили можливість створення сенсора амперметричного типу для детектування водню.

Ключові слова: механізм катодних реакцій, електрохімічний синтез, електродний матеріал, вилуговування, паладій, детектування водню.

Афонина И. А. Селективное электрохимическое извлечение палладия из сырья и его применение при электросинтезе каталитически активных структур. Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – техническая электрохимия. – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, 2011 г.

Диссертация посвящена установлению закономерностей переработки техногенных палладийсодержащих отходов и электросинтезу электропроводящей пористой матрицы с иммобилизованным наноразмерным палладием, и предложено использование его каталитических свойств для детектирования водорода.

Проанализированы условия выщелачивания палладия из палладийсодержащего сырья. Показано, что наибольшая скорость растворения палладия достигается в соляной кислоте с добавлением хлорида железа. Для определения скорости протекания реакции выщелачивания палладия изучена кинетика этого процесса и установлены оптимальные условия проведения процесса выщелачивания. Выявлено, что при рекомендуемой температуре лимитирующей стадией является диффузия реагентов к поверхности реакции и отвод продуктов реакции в глубину раствора. В связи с этим для создания оптимальных условий интенсификации процесса выщелачивания палладия предлагается проводить процесс при температуре 80–90 °С с использованием окислителя FeCl_3 и перемешиванием раствора, что обеспечивает максимально полное растворение палладия из техногенного сырья. На основании термодинамических и кинетических расчетов предложена математическая модель, позволяющая определять концентрацию палладия и реагентов в любой момент времени, что важно при прак-

тическом применении данной технологии. Сформулированы требования к реактору выщелачивания.

Разработан и запатентован способ извлечения палладия из палладийсодержащего сырья, который обеспечивает 100 % извлечение палладия из сырья и чистоту металлического порошка 99,99 %. Для получения палладия с максимальной степенью чистоты (99,99 %) предложено селективно выделять металл из раствора выщелачивания в виде труднорастворимого соединения диамминдихлорпалладия. Методом линейной вольтамперометрии определена природа лимитирующей стадии процесса катодного восстановления палладия. Установлено, что в суспензии диамминдихлорпалладия электрохимическая реакция определяется смешанной кинетикой, которая предполагает предварительную стадию диссоциации диамминдихлорпалладия с образованием иона и последующим его разрядом. При введении в раствор восстановителя палладий восстанавливается со 100 % выходом по веществу. Получены образцы высокочистого палладия с металла 99,97–99,99 %.

Особый интерес перспективы представляет использование палладия в водородной энергетике, поскольку данный металл по отношению к водороду проявляет уникальные свойства. Показано преимущество использования электронпроводящего полимера в качестве матрицы для иммобилизации палладия. Изучены методы синтеза проводящего полианилина. Установлено, что циклическим методом синтезируются наиболее электропроводящие пленки с хорошей адгезией к поверхности. Определено, что внедрение анионов в пленку полимера обуславливает смешанную электронно-ионную электропроводность. Высокая (металлическая) электропроводность полимера подтверждается импедансной спектроскопией и методом декорирования медью.

Проанализированы условия иммобилизации палладия в полианилиновую матрицу. Показано, что равномерное распределение частиц палладия по всей толщине пленки и развитую рабочую поверхность электрода обеспечивает совместное осаждение полианилина и палладия. Такой способ получения ПАн-Pd-электродов предполагает последовательное формирование полимерной матрицы с включением наночастиц палладия, который может быть использован в водородной энергетике. Предложена модель структуры ПАн-электрода и модель осаждения частиц палладия в электронпроводящую пленку.

Показана возможность использования синтезированного композитного ПАн-Pd-электрода в качестве индикаторного электрода в сенсорной системе амперометрического типа для детектирования водорода. Установлено, что благодаря высокой пластичности полимера не происходит разрушения матрицы за счет изменения ее объема при поглощении водорода палладием.

Предложен макет сенсорной системы амперометрического типа с протонным электролитом во взрывобезопасном корпусе. Проведены опытно-промышленные испытания макета сенсорной системы, которые показали высокую чувствительность по отношению к детектируемому газу.

Ключевые слова: механизм катодных реакций, электрохимический синтез, электродный материал, выщелачивание, палладий, детектирование водорода.

Afonina I. O. Selective electrochemical extraction of palladium from raw materials and its application in electrosynthesis of catalytically active structures. Manuscript.

Thesis for granting the Degree of Candidate of Technical sciences in speciality 05.17.03 – Technical Electrochemistry. – National Technical University “Kharkiv Politechnical Institute”, 2011.

The thesis is devoted to the establishment of regularities of reprocessing waste palladium and electrosynthesis of conductive porous matrix with immobilized nano-sized palladium, and is suggested the usage of its catalytic properties for hydrogen detection.

The method of extraction of palladium from raw material containing palladium, which ensures 100 % extraction of palladium from raw material with purity of metal powders 99,99 % was developed and proposed. The selective extract of palladium from leaching solution in the form of heavily soluble diaminedichlorinepalladium compound that provides maximum extraction of palladium with the degree of purity (99,99 %) was proposed. The analysis of kinetic parameters of cathodic reaction of extraction of palladium from suspension of diaminedichlorinepalladium proved that electrochemical reaction is determined by the mixed kinetics, which provides the previous stage of dissociation of diaminedichlorinepalladium with the formation ion PdCl_4^{2-} and its subsequent discharge. The usage of an electron conductive polymer polyaniline, as a matrix for the immobilization of palladium was proposed. The mode of formation of the PAn-Pd-electrode, which provides equal distribution of particles throughout the thickness of palladium film and gives an opportunity to get a working electrode surface was developed. The layout of sensor system with indicator electrode, based on PAn-Pd-system was produced. Test results have shown the ability to create an amperometric type sensor for detecting hydrogen.

Key words: cathode reaction mechanism, electrochemical synthesis, electrode material, leaching, palladium, detection of hydrogen.



Відповідальний за випуск к.т.н., доц. Артеменко В.М.

Підписано до друку 03.03.2011 р. Формат 60x90 1/16.

Папір офсетний. Друк – ризографія. Гарнітура Times New Roman.

Умовн. друк. арк. 0,9. Наклад 100 прим. Замовлення № 028587

Надруковано у СПДФО Ізрайлев Є.М.

**Свідоцтво № 24800170000040432 від 21.03.2001 р.
61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 16**
