

# ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПРОДУКТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

В.В. Коробочкин, Е.А. Ханова, А.В. Султанова

*Адсорбционными методами изучена пористая структура оксидов металлов полученных электрохимическим окислением с помощью переменного тока. Показано, что синтезированные продукты характеризуются высокими значениями удельной площади поверхности и суммарного объема пор.*

## ВВЕДЕНИЕ

Большинство эксплуатационных (каталитических, сорбционных, пигментных) свойств оксидов и гидроксидов металлов связано с дисперсностью и характеристиками пористой структуры материалов. Влияние таких параметров, как удельная площадь поверхности ( $S_{уд}$ ), суммарный объем пор ( $V_{\Sigma}$ ) и условный диаметр пор ( $d_{пор}$ ) на протекание гетерогенных процессов носит определяющий характер.

Установлено [1, 2, 3], что от способов получения предшественников во многом зависит формирование характера пористой структуры и размер частиц получаемых продуктов. С этих позиций представляет научный и практический интерес исследование характеристик пористой структуры и дисперсности оксидов металлов, синтезированных электролизом с помощью переменного тока промышленной частоты [4, 5, 6, 7].

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Электрохимический синтез гидроксидов металлов осуществляется на установке и по методике, описанной в работе [8]. Параметры электролиза, при которых синтезированы образцы для исследований, приведены в таблице 1.

Адсорбционные измерения проводились на комбинированном приборе ASAP 2400 Micromeritics (Институт Катализа, г. Новосибирск) и объемной вакуумной статической автоматизированной установке «Sorptomatic-1900», «Fisons», Италия (Омский научный центр, г. Омск). В качестве газа для определения текстурных характеристик использовался азот, как общепринятый стандартный адсорбат. Приборы калиброваны как средство измерения удельной площади поверхности различных дисперсных и пористых материалов с исполь-

зованием комплекта стандартных образцов (ГСО), утвержденных Госстандартом России (№ по Госреестру 6347-92, 6348-92, 6349-92) [9].

Измерения и расчет удельной площади поверхности образцов проводились в интервале равновесных относительных давлений паров азота  $P/P_0 = 0,05-0,33$  с помощью метода БЭТ (по изотерме адсорбции) [10]. При расчетах величина молекулярной посадочной площадки азота в заполненном монослое принята равной  $0,162 \text{ нм}^2$  [11]. Погрешность измерения величины  $S_{уд(БЭТ)}$  составляет  $\pm 2,8$  отн. % [12].

Суммарный объем пор ( $V_{\Sigma}$ ) определялся по величине адсорбции при  $P/P_0 = 0,999$ , принимая плотность адсорбированного азота как плотность нормальной жидкости, и рассчитывался методом насыщения. Перед адсорбционными измерениями образцы прогревались 14–16 часов при остаточном давлении  $\sim 0,1$  Па и температуре, исключаяющей протекание дегидратационных процессов.

Таблица 1  
Условия электрохимического синтеза гидроксидов металлов

№ п/п	Образец электролиза	Электролит	Концентрация электролита, % мас.	Температура электролиза, °С	Плотность тока, А/см <sup>2</sup>
1	Al	NH <sub>4</sub> Cl	13,0	70	1,75
2	Ti	NaOH	45,0	80	1,5
3	Ni	NaOH	46,5	70	2,5
4	Sn	NaCl	3,0	90	2,0
5	Zn	NaCl	3,0	90	0,5
6	Cd	NaOH	46,5	80	2,0
7	Cu	NaOH	46,5	50	2,5
8	Pb	NaOH	46,5	70	2,5

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

## ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА МИНЕРАЛЬНОЙ ВАТЫ

Экспериментально установлено, что при всех условиях электролиза металлов наблюдается образование высокодисперсных

осадков, а для алюминия, титана и никеля, гелеобразных трудно фильтруемых систем.

Все свежеприготовленные образцы отмывались от электролита на фильтре или с помощью центрифуги и высушивались при 105 – 110 °С.

В таблице 2 приведены значения параметров пористой структуры сухих продуктов электролиза металлов. Из таблицы 2 следует, что сухие гидратированные продукты электролиза алюминия, титана, никеля и олова обладают значительным объемом пор и высокой удельной площадью поверхности. При этом для них характерно преобладание в структуре мезопор с минимальным объемом микропор ( $V_{\text{микро}}$ ). Это хорошо прослеживается на диаграммах распределения пор по размерам, приведенным на рис. 1. Преобладающий диаметр пор для продуктов электролиза никеля, титана и олова приходится на интервал 15 – 60 нм. Более равномерное распределение пор по размерам в интервале 14 – 85 нм наблюдается для продуктов электролиза алюминия. Полученные продукты термодинамически более устойчивы к температурным воздействиям, так как известно [13], что чем больше размер пор у исходного образца, тем меньше будет относительное сокращение его поверхности при нагреве.

Именно такие характеристики твердых тел предпочтительны при проведении процессов сорбции и катализа, протекающих в диффузионной области.

Различия между крупно- и микропористыми телами сглаживаются только при высоких температурах и, вследствие выравнивания коэффициентов объемной и поверхностной диффузии, процессы спекания протекают с соблюдением пропорциональности в изменениях удельной площади поверхности и суммарного объема пор. Высокотемпературная обработка материалов не всегда оправдана и, следовательно, применение продуктов электрохимического синтеза для указанных гетерогенных процессов технологически более предпочтительно.

Примечательно, что за счет более крупнопористой структуры сорбционный объем порошков гидроксидов, полученных электролизом, в большинстве случаев выше, чем для образцов, синтезированных методом осаждения [14, 15, 16, 17, 18].

Многие из технологических процессов с участием оксидов металлов в качестве катализаторов и сорбентов протекают при температурах, более высоких, чем предусмотрено условиями сушки продуктов. При термообработке происходят существенные изменения в характере пористой структуры, как правило, снижаются значения  $S_{\text{уд}}$  и  $V_{\Sigma}$ , условный диаметр пор возрастает. В глобулярных структурах, к которым относятся гели, происходит укрупнение частиц и, как следствие, уменьшается дисперсность порошков.

Таблица 2  
Параметры пористой структуры продуктов электролиза металлов, высушенных при 110°С

№ п/п	$S_{\text{уд. (БЭТ)}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{\text{микро}}$ , см <sup>3</sup> /г	$d_{\text{пор. (ср.)}}$ , Å
1	371,6	0,9241	0,0093	99
2	180,5	0,3192	0,0049	70
3	160,3	0,6244	0,0082	155
4	111,5	0,2342	0,0015	206
5	34,8	0,1670	0,0012	203
6	12,0	0,0281	0,0001	221
7	8,3	0,0286	0,0021	173
8	5,1	0,0165	0,0000	128

Степень изменений характеристик пористой структуры и дисперсности определяется не только методами получения предшественников – гидратированных продуктов, но и условиями прокаливания.

Таблица 3  
Характеристики пористой структуры продуктов электролиза, прокаленных при различных температурах

Образец электролиза	Температура обработки, °С	$S_{\text{уд. (БЭТ)}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	$d_{\text{пор. (ср.)}}$ , Å
				Å
Al	400	321,7	0,9512	118
	600	268,6	0,8646	128
	800	234,7	0,8586	146
Ti	600	44,0	0,162	142
	900	15,0	0,087	184
Zn	400	30,4	0,159	156
	600	26,0	0,071	188
	800	4,0	0,016	223
Sn	300	35,5	0,1768	216
	600	18,1	0,0921	221

С этих позиций представляет интерес рассмотреть изменения показателей пористой структуры продуктов, полученных электрохимическим синтезом, при термообработке.

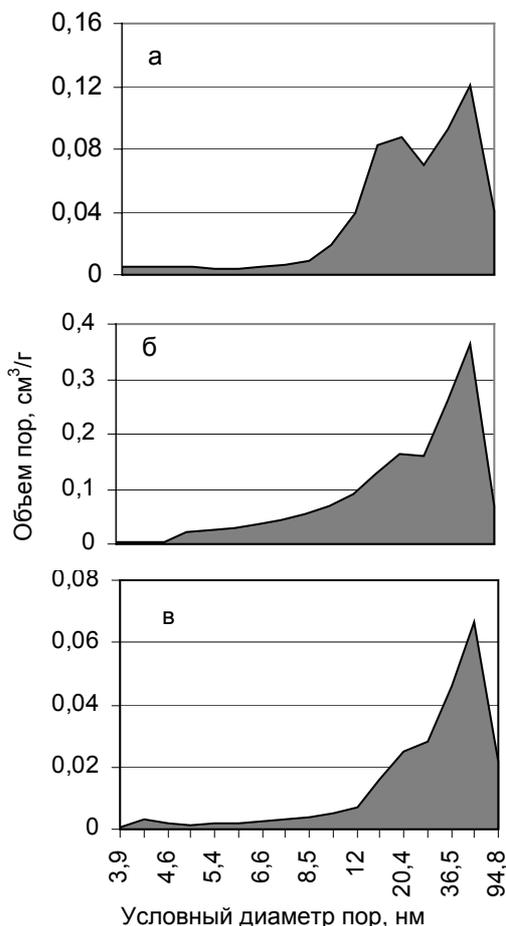


Рис. 1. Распределение пор по размерам сухих продуктов электролиза: а) алюминия, б) титана, в) олова

В таблице 3 приведены характеристики пористой структуры продуктов электролиза алюминия, титана, цинка и олова, прокаленных при различных температурах. Данные таблицы 3 показывают, что для всех образцов при увеличении температуры термообработки значения удельной площади поверхности и суммарного объема пор снижаются, диаметр пор закономерно возрастает. Сказанное иллюстрируют зависимости  $S_{уд}$  от температуры прокаливания продуктов электролиза алюминия, титана и олова приведенные на рис. 2.

Уменьшение удельной площади поверхности с увеличением температуры про-

каливания продуктов электролиза алюминия и кадмия в интервале 500 – 800°C на 30–50% меньше, чем наблюдается для образцов, синтезированных методом осаждения [17, 19, 20]. Подобные закономерности обнаружены при термообработке гидратированного диоксида титана, по сравнению с образцами, полученными другими методами [5]. Результаты исследований показали, что значения характеристик пористой структуры гидратированного диоксида титана определяются изменением соотношения содержания анатазной и рутильной модификаций  $TiO_2$  при термообработке.

При варьировании параметров электролиза установлено, что в большинстве случаев удельная площадь поверхности оксидов металлов растет с увеличением плотности переменного тока. Это можно считать закономерным, поскольку при повышении плотности тока создаются более неравновесные условия протекания процессов, и структура продуктов отличается повышенной дефектностью.

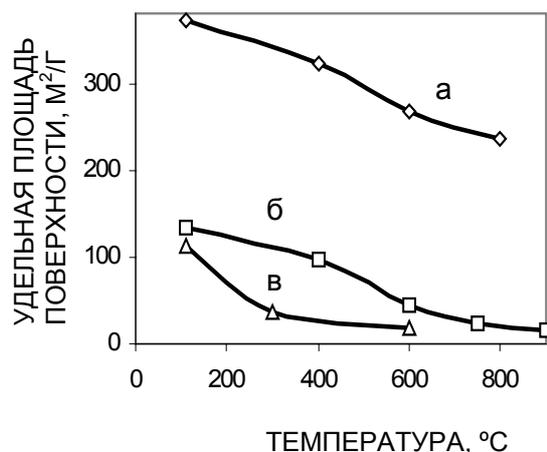


Рис. 2. Зависимости удельной площади поверхности от температуры прокаливания продуктов электролиза: а) алюминия, б) титана, в) олова

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате электрохимического синтеза с помощью переменного тока промышленной частоты получены оксиды ряда металлов, преимущественно гидратированного характера. Продукты электролиза алюминия, титана, никеля и олова имеют развитую структуру, представленную преимущественно мезопорами и обладают высокой удельной площадью поверхности и зна-

## ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА МИНЕРАЛЬНОЙ ВАТЫ

чительным сорбционным объемом. При термообработке наблюдается снижение значений удельной площади поверхности и суммарного объема пор, но оно менее значительно по сравнению с продуктами, полученными другими способами.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. – Новосибирск: Наука, 1983. – 263 с.
2. Ламберов А.А., Романова Р.Г., Лиакумович А.Г. Кислотно-основные центры поверхности оксидов алюминия, синтезированных электрохимическим способом // Кинетика и катализ, 1999. – Т. 40. – № 3. – С. 472 – 479.
3. Зенковец Т.А., Цыбуля С.В., Бургина Е.Б., Крюкова Г.Н.  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  (анатаз): некоторые особенности формирования структуры при термообработке // Кинетика и катализ, 1999. – Т. 40. – № 4. – С. 623 – 627.
4. Ханова Е.А., Коробочкин В.В. Исследование параметров пористой структуры диоксида титана, полученного электрохимическим синтезом на переменном токе // Известия Томского политехнического университета, 2003. – Т. 306. – № 3. – С. 89 – 94.
5. Патент 2221748, Россия, МПК<sup>7</sup> С 01 G 9/02. Способ получения оксида цинка / Коновалов Д.В., Коробочкин В.В., Косинцев В.И., Ханова Е.А. Оpubл. 20.01.2004. Бюл. №2.
6. Коновалов Д.В., Коробочкин В.В., Ханова Е.А. Электрохимический синтез оксида цинка на переменном токе // Известия Томского политехнического университета, 2003. – Т. 306. – № 5. – С. 67 – 71.
7. Коробочкин В.В., Косинцев В.И., Быстрицкий Л.Д., Ковалевский Е.П. Получение геля гидроксида алюминия электролизом на переменном токе // Неорганические материалы, 2002. – Т. 38. – № 9. – С. 1087 – 1090.
8. Коробочкин В.В., Косинцев В.И., Коновалов Д.В., Ханова Е.А. Методика определения количества окисленного металла при электролизе на переменном токе // Известия ТПУ.– 2003. – Т. 306. – № 6. – С. 91 – 94.
9. Фенелонов В.Б., Оккель Л.Г., Слюдкина Л.С., Малыгина Т.М. Комплект государственных стандартных образцов для измерения удельной поверхности катализаторов, носителей, адсорбентов и других пористых тел // Приборы и техника эксперимента, 1997. – № 4. – С. 133 – 136.
10. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniowska T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity // Pure and Appl. Chem., 1985. – V. 57. – № 4. – P. 603 – 619.
11. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1970. – 407 с.
12. Drozdov V.A., Fenelonov V.B., Okkel L.G., Gulyaeva T.I., Antonicheva N.A., Sludkina N.S. Investigation of reference catalysts in Boreskov Institute of Catalysts: Texture of reference platinum catalysts // Applied Catalysis A: General, 1998. – V. 172. – № 1. – P. 7 – 13.
13. Комаров В.С., Дубницкая И.В. Физико-химические основы регулирования пористой структуры адсорбентов и катализаторов. – Минск: Наука и техника, 1981. – 148 с.
14. Гаврилов В.Ю. Адсорбционные исследования микропористой структуры диоксида олова // Кинетика и катализ, 2000. – Т. 41. – № 2. – С. 304 – 309.
15. А.с. 1646992 СССР, МПК<sup>6</sup> А1 С 01 G 23/053. Способ получения диоксида титана / Г.А. Зенковец, В.Ю. Гаврилов, Г.Г. Захарова (СССР). Оpubл. 07.05.1991, Бюл. № 17.
16. Заявка 2781477 Франция, МПК<sup>7</sup> С 01 F 7/14, В 01 J 20/08. Способ синтеза  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в щелочной среде / F. Kolenda, J.L. Guth, S. Lalanqe, Z. Gabelica. Оpubл. 28.01.2000.
17. Селезнев Ю.Л., Чукин Г.Д. Природа пористой структуры оксида алюминия // Кинетика и катализ, 1989. – Т. 30. – № 3. – С. 708 – 712.
18. Fahim R.B., Abu-Shady A.I. Surface Area and pore Structure of Nickel Oxide // J. Catalysis. 1970. – V. 17. – № 1. – P. 10 – 17.
19. Чертов В.М., Литвин В.И., Цырина В.В., Кагановский В.А. Старение и механическая прочность алюмогелей // Неорганические материалы, 1993. – Т. 29. – № 7. – С. 1019 – 1020.
20. Дзисько В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. – Новосибирск: Наука, 1978. – 484 с.