

НЕСТАЦИОНАРНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИЗ: ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Смирнова Н.В.¹, Куриганова А.Б.¹, Леонтьева Д.В.¹, Новикова К.С.¹, Ерошенко В.Д.¹,
Кубанова М.С.¹, Бринк И.Ю.²

¹ Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт), Новочеркасск, Россия (346428, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132), e-mail: smirnova_nv@mail.ru

² Южно-Российский государственный университет экономики и сервиса, Шахты, Россия (346500, г. Шахты, ул. Шевченко, 147)

В настоящее время нано- и микродисперсные материалы все шире применяются в различных отраслях промышленности. Необычные свойства наноматериалов обусловлены как особенностями отдельных частиц (кристаллитов), так и их коллективным поведением, зависящим от характера взаимодействия между наночастицами. Структура и дисперсность наноматериалов зависит от способа их получения. Электрохимические методы получения высокодисперсных материалов обеспечивают высокую чистоту материалов, в том числе гидроксидов и оксидов. В работе рассмотрены перспективы получения нано- и микроразмерных дисперсных материалов на основе оксидов металлов – никеля, олова, меди, алюминия – путем электролиза в нестационарных условиях. Под действием импульсного переменного тока в нейтральных и щелочных растворах металлы окисляются и диспергируются с образованием как аморфных, так и кристаллических высокодисперсных материалов. Показаны возможности управления структурой и размерными характеристиками оксидных материалов путем изменения условий электролиза (характера тока, состава электролита).

Ключевые слова: наноматериалы, оксиды металлов, переменный ток.

NONSTATIONARY ELECTROLYSIS: THE PROSPECTS OF NANOMATERIALS PRODUCTION

Smirnova N.V.¹, Kuriganova A.B.¹, Leontyva D.V.¹, Novikova K.S.¹, Eroshenko V.L.¹,
Kubanova M.S.¹, Brink I.Y.²

¹ South-Russian State Technical University (Novocherkassk Polytechnic Institute), Prosvetchenia 132, Novocherkassk, 435428, Russia, e-mail: smirnova_nv@mail.ru

² South Russia State University of Economics and Service, Shakhty, Russia (346500, Shakhty, Shevchenko St., 147)

Currently, nano- and micron materials are increasingly used in various industries. The unusual properties of nanomaterials are due both to the peculiarities of individual particles, and their collective behavior, depending on the nature of the interaction between the nanoparticles. Structure and dispersion of nanomaterials depends on the method their synthesis. Electrochemical methods of the nanomaterials production provide the high purity of materials. The paper discusses the prospects of production of nano- and micro size materials based on oxides of metals - nickel, tin, copper, aluminum - by electrolysis in nonstationary conditions. Under a pulsed alternating current (AC) in neutral and alkaline solutions metals oxidized and dispersed to form both amorphous and crystalline dispersed materials. The possibilities of controlling the structure and size characteristics of oxide materials by changing the conditions of electrolysis (current character, composition of the electrolyte) are discussed.

Key words: nanomaterials, oxides of metals, alternating current.

Введение

Современную промышленность невозможно представить без использования широкого использования высокодисперсных материалов. Это в полной мере относится и к ряду оксидов металлов. Применение их настолько широко, что охватывает практически все отрасли производства, в том числе производство катализаторов, сорбентов, изготовление стекла и

керамики, лаков и красок, огнеупоров, наполнителей, активных масс щелочных аккумуляторов и сухих гальванических элементов, диэлектриков и полупроводников, сенсорных датчиков, используются они также в медицине, косметике, радиоэлектронике, сельском хозяйстве и т.д. Необычные свойства наноматериалов обусловлены как особенностями отдельных частиц (кристаллитов), так и их коллективным поведением, зависящим от характера взаимодействия между наночастицами. Структура и дисперсность наноматериалов зависит от способа их получения.

Существует множество методов получения оксидов металлов, которые основаны на газофазном, плазмохимическом, термическом, механохимическом и других процессах. Наиболее распространены методы осаждения из растворов солей с последующим гидролизом, позволяющие получать гидратированные оксиды металлов, характеризующиеся высокой дисперсностью и пористой структурой [6].

Разрабатываются электрохимические методы получения высокодисперсных металлов [7] и оксидов металлов [4; 8], важными преимуществами которых являются возможность получения очень чистых гидроксидов и оксидов и управления их структурой путем варьирования электрических параметров процесса. При этом использование переменного тока позволяет существенно интенсифицировать процесс [3]. В данной работе рассматриваются перспективы использования импульсного переменного тока для получения высокодисперсных оксидов металлов. Использование импульсного режима тока позволяет сочетать условия, весьма далекие от равновесных (импульс), и периоды отсутствия тока в системе, когда система стремится к равновесию. Такое чередование позволяет более интенсивно и эффективно влиять на структуру дисперсий.

Методика эксперимента

Предлагаемый нами метод получения высокодисперсных оксидов некоторых металлов основан на явлении электрохимического окисления и разрушения металлических электродов в нейтральных или щелочных растворах под действием импульсного переменного тока [3; 8]. 2 одинаковых электрода из фольги металла (Ni, Cu, Al, Sn) площадью $S = 10 \text{ см}^2$ помещали в раствор электролита (Ni, Cu в растворе 2M NaOH; Al – в 2M NaCl, Sn – в 2M NH_4Cl) и при постоянном перемешивании подавали импульсный переменный ток частотой 50 Гц. Такие технологические параметры, как величина плотности тока, температура, концентрация щелочи и время синтеза, можно было варьировать. Полученную суспензию композиционного материала фильтровали, многократно промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 80 °C в течение 1 часа.

Скорость образования оксида определяли по скорости убыли массы металла. В ходе синтеза осуществляли контроль параметров процесса – температуры, средних и амплитудных значений тока и напряжения на ячейке, а также фиксировали изменения потенциалов обоих электродов во времени. Потенциалы измеряли относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения.

Структуру полученных материалов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (ZEISS Supra 25), пористость определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (Micromeritics ASAP 2020 Analyzer).

Результаты и обсуждение

Традиционно для получения оксидов металлов используют щелочные растворы. Для получения высокодисперсных оксидов никеля и меди в работе использован 2М раствор NaOH. Однако олово и алюминий в щелочных растворах растворяются с образованием станатов и алюминатов соответственно, поэтому электрохимические процессы с участием этих металлов проводили в 2М растворах NaCl (Sn), NH₄Cl (Al).

Для всех исследованных металлов скорость разрушения металла, и, следовательно, скорость образования оксида возрастает с увеличением плотности тока (рис. 1). Следует отметить, что никель разрушается с существенно меньшей скоростью, чем медь, олово и алюминий. Для электролиза на постоянном токе с ростом плотности тока характерно образование плотных, малопористых грубодисперсных осадков [5], в то время как при электролизе с помощью переменного тока формируются более рыхлые и пористые структуры.

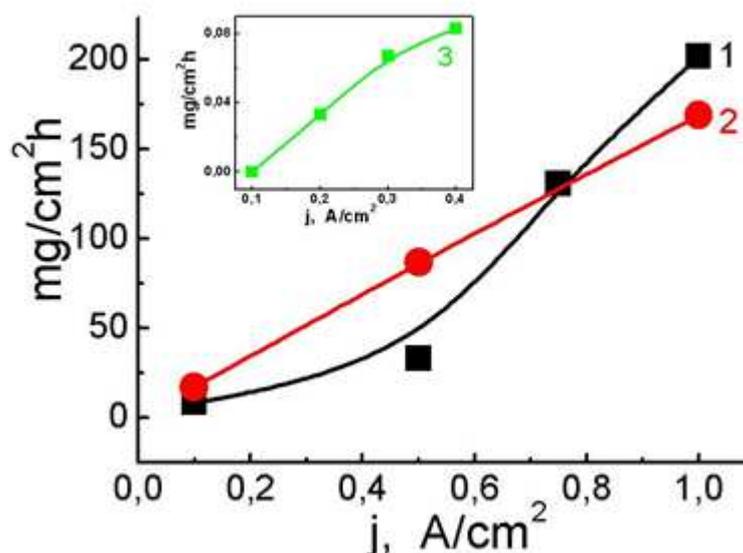


Рис. 1. Скорость разрушения металлов под действием импульсного переменного тока: 1 – олово в 2М NaCl; 2 – алюминий в 2М NH₄Cl; 3 – никель в 2М NaOH.

Продукты окисления никеля имеют слоистую структуру, агломераты представляют собой пластины размером около 500 нм и толщиной 20-40 нм (рис. 2). При этом следует отметить, что структура полученного продукта мало зависит от величины плотности тока. Удельная поверхность порошка, определенная методом БЭТ, составляет $78 \text{ м}^2/\text{г}$.

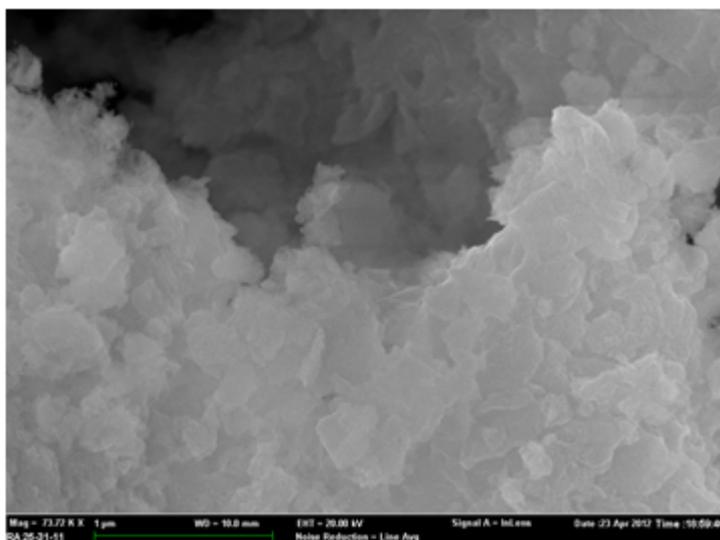


Рис. 2. СЭМ-изображения продуктов окисления никеля в растворе 2М NaOH под действием импульсного переменного тока, средняя плотность тока $0,2 \text{ А/см}^2$.

Для олова структура дисперсных продуктов окисления в существенной степени определяется величиной средней плотности тока (рис. 3). При высокой плотности тока продукт имеет более выраженную кристаллическую структуру (рис. 3б), чем при низкой (рис. 3а). При окислении алюминия структура образующихся частиц еще в большей степени зависит от величины плотности тока (рис. 3). Таким образом, варьируя величину плотности тока, можно получать высокодисперсные продукты окисления металлов с различной структурой.

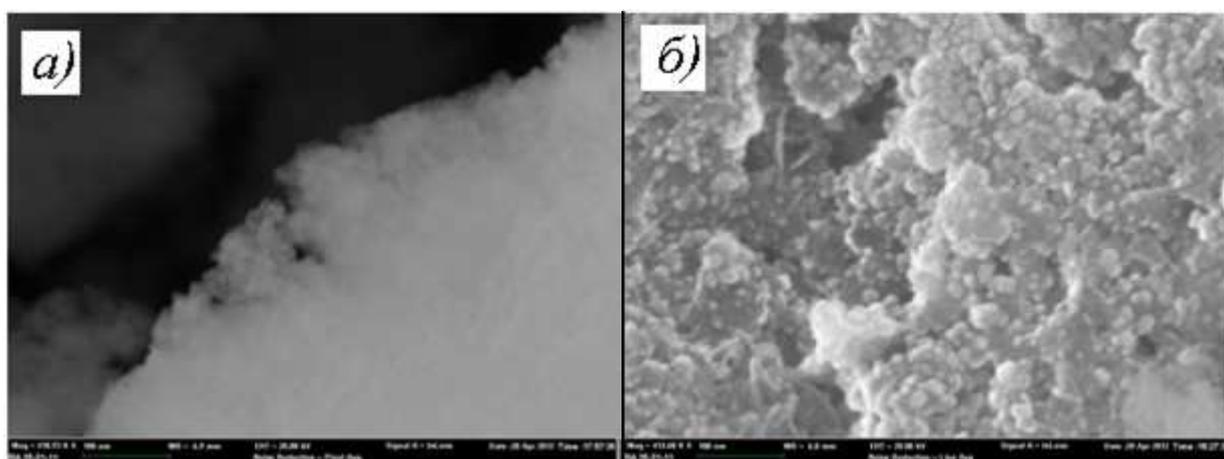
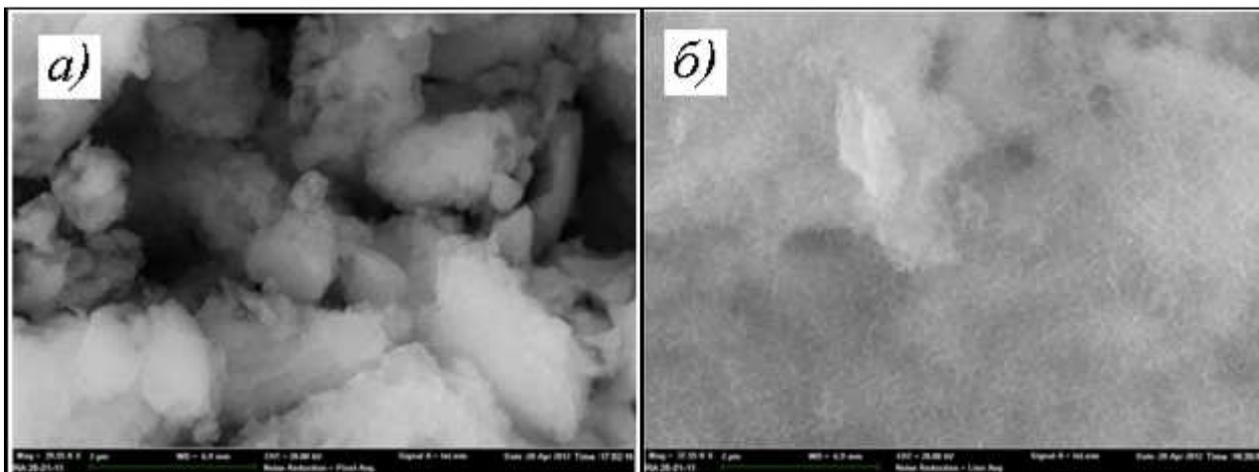


Рис. 3. СЭМ-изображения продуктов окисления олова в растворе 2М NaCl под действием импульсного переменного тока, средняя плотность тока, А/см^2 : а – 0,1; б – 0,5.



**Рис. 4. СЭМ-изображения продуктов окисления алюминия в растворе 2М NH₄Cl под действием импульсного переменного тока, средняя плотность тока, А/см² :
а – 0,1; б – 0,5.**

При нестационарном электролизе с использованием переменного тока изменение потенциала электрода происходит в условиях, далёких от состояния равновесия. В этих условиях на поверхности переходных металлов протекают различные электродные реакции с образованием оксидных продуктов с различной степенью окисления металла, обладающих дефектной структурой [4]. Изменение полярности тока обуславливает протекание периодически сменяющих друг друга процессов. В анодный период идет образование и рост частиц оксидов. В катодный период образовавшиеся оксиды восстанавливаются, но если они не успевают восстановиться полностью из-за различия скоростей прямой и обратной реакций, то мелкие частицы оксида, имея иную кристаллическую структуру, чем сам металл, диспергируются в раствор электролита.

Важной стадией, инициирующей весь процесс образования фазового оксида, является диссоциативная адсорбция воды с образованием хемосорбированного кислорода. Молекулы воды адсорбируются на металлических центрах поверхности оксидного слоя, и под влиянием сильного электрического поля двойного электрического слоя (ДЭС) часть диполей диссоциирует:



Диссоциация воды может состоять из нескольких стадий, первая из которых представляет собой образование ионов ОН⁻ и протона [1; 2]. Далее следует ряд диссоциативно-адсорбционных процессов, которые продолжаются до полного депротонирования и хемосорбции кислорода. В результате в плотной части ДЭС появляются ионы O²⁻_{ad}. Атомы металла разряжаются и переходят из решетки металла в плотную часть ДЭС в виде ионов M^{Z+}(2).



При их взаимодействии с O_{ad}^{2-} образуются двумерные зародыши оксидной фазы.



Далее следуют процессы гидрирования, гидратирования, кристаллизации, дегидратирования и т.д.

Важную роль в образовании дисперсных оксидов с дефектной структурой играют процессы выделения водорода в катодный период и выделения кислорода в анодный период, которые способствуют отрыву частиц оксида от поверхности электрода. Именно поэтому использование импульсного переменного тока с высокими амплитудными значениями плотности тока в катодный и анодный периоды обеспечивает бурное выделение соответствующих газов и интенсивное диспергирование продуктов электролиза.

Заключение

Рассмотрена возможность получения нано- и микроразмерных дисперсных материалов на основе оксидов металлов – никеля, олова, меди, алюминия – путем электролиза в нестационарных условиях. Под действием импульсного переменного тока в олово и алюминий в хлоридных нейтральных растворах, никель и медь в щелочных растворах окисляются и диспергируются с образованием как аморфных, так и кристаллических высокодисперсных материалов. Показано влияние условий электролиза (характера тока, состава электролита) на состав и размерные характеристики материалов, а также перспективы использования нестационарных условий электролиза для получения высокодисперсных оксидов металлов.

Список литературы

1. Алексеев Ю.В., Колотыркин Я.М. Учет влияния структуры двойного электрического слоя (ДЭС) на растворение (коррозию) пассивного металла в рамках самосогласованной кинетико-электростатической модели. Вывод уравнений и их общий анализ // *Электрохимия*. – 1998. – Т. 34. – № 3. – С. 253-262.
2. Алексеев Ю.В., Колотыркин Я.М. Учет влияния структуры двойного электрического слоя (ДЭС) на растворение (коррозию) пассивного металла в рамках самосогласованной кинетико-электростатической модели. Влияние адсорбционного заряда и состава электролита // *Электрохимия*. – 1998. – Т. 34. – № 3. – С. 263-271.
3. Коробочкин В.В., Ханова Е.А., Жданова Н.В. Характеристика пористой структуры оксидов, полученных электрохимическим синтезом с помощью переменного тока // *Успехи современного естествознания*. – 2004. – № 4. – С. 55-56.

4. Кукоз Ф.И. и др. Поведение никеля при электролизе переменным током в растворах щелочей. I. Влияние природы щелочи и плотности тока // Электрохимия. – 1971. – № 7. – С. 990-994.
5. Новаковский В.М. «Пассивная пленка» – внутреннее звено адсорбционно-электрохимического механизма пассивности // Защита металлов. – 1994. – Т. 30. – № 2. – С. 117-129.
6. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 156 с.
7. Leontyev I., Kuriganova A., Kudryavtsev Yu., Dkhil B., Smirnova N. // Appl. Catal. A: Gen. – 2012. – V. 431-432. – P. 120-125.
8. Смирнова Н.В., Леонтьева Д.В., Куриганова А.Б. Способ получения композиционного NiO/C материала : патент № 2449426 РФ. Оpubл. 27.04.2012, Б.И. 2012. № 12.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Соглашение № 14.В37.21.0086).

Рецензенты

Гутерман Владимир Ефимович, доктор химических наук, профессор, декан химического факультета ФГОУ ВПО «Южный федеральный университет» г. Ростов-на-Дону.

Жукова Ирина Юрьевна, доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой «Технология переработки нефти и газа и производство композиционных материалов» ФГБОУ ВПО «ДГТУ», г. Ростов-на-Дону.