

УДК 544.653.1

**ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА
НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ
ОКСИДОВ ОЛОВА**В.В. Коробочкин, М.А. Балмашнов, Д.А. Горлушко,
Н.В. Усольцева, В.В. Бочкарёва

Томский политехнический университет

E-mail: vkorobochkin@tpu.ru

Коробочкин Валерий Васильевич, д-р техн. наук, профессор, зав. кафедрой общей химической технологии Института природных ресурсов ТПУ.
E-mail: vkorobochkin@tpu.ru
Область научных интересов: электрохимический синтез нанодисперсных оксидов металлов с использованием переменного тока.**Балмашнов Михаил Александрович**, ассистент кафедры общей химической технологии Института природных ресурсов ТПУ.
E-mail: mihaab@tpu.ru
Область научных интересов: электрохимический синтез нанодисперсных оксидов металлов с использованием переменного тока.**Горлушко Дмитрий Александрович**, канд. хим. наук, доцент кафедры общей химической технологии Института природных ресурсов ТПУ.
E-mail: Gord@list.ru

Область научных интересов: исследования по разработке новых способов иодирования органических веществ; электрохимический синтез нанодисперсных оксидов металлов с использованием переменного тока.

Усольцева Наталья Васильевна, инженер кафедры общей химической технологии Института природных ресурсов ТПУ.
E-mail: usolceva.nv@mail.ru
Область научных интересов: электрохимический синтез нанодисперсных оксидов металлов с использованием переменного тока.

Изучен фазовый состав продуктов электролиза на переменном токе металлического олова в зависимости от плотности тока и концентрации хлорида натрия в растворе. Показано, что продукты синтеза состоят из оксидов и гидроксидов олова (II) и (IV), количественное соотношение которых зависит от режима электролиза.

Ключевые слова:

Электролиз, переменный ток, оксиды олова, фазовый состав.

При электролизе с использованием переменного тока промышленной частоты изменение потенциала электрода в ходе процесса предполагает протекание целого ряда окислительно-восстановительных электродных реакций [1, 2]. Такие условия создают предпосылки для образования в результате электросинтеза оксидных продуктов с различной степенью окисления.

Согласно диаграммам Пурбе [1], при электролизе олова в областях рН, выбранных для проведения исследований, скорее всего, будут образовываться продукты гидратированного и негидратированного характера. Это может быть обусловлено протеканием вторичных процессов кристаллизации гидроксидов на образующейся на электроде оксидной пленке [3–5].

Как показано в [6], ионный состав электролита существенно влияет на природу двойного электрического слоя и, как следствие, на структуру и состав не только оксидных пленок, но и фазовых форм. Важную роль играет температурный режим как электролиза, так и сушки продуктов, поскольку процессы гидратации и дегидратации для некоторых соединений типа $M_n(OH)_m$ могут протекать при низких температурах. Все это указывает на сложность превращений синтезированных продуктов.

Целью настоящей работы является изучение фазового состава продуктов электрохимического окисления олова с помощью переменного тока.

Экспериментально установлено, что при всех условиях электролиза олова наблюдается образование высокодисперсных осадков. В таблице приведены ре-

Бочкарёва Валентина Васильевна, магистр
Института природных ресурсов ТПУ.
E-mail: Boch_valentina@mail.ru
Область научных интересов: электрохимический синтез нанодispersных оксидов металлов с использованием переменного тока.

жимы электролиза, при которых были получены образцы для исследований. Температура процесса во всех случаях поддерживалась 100 °С.

Все свежеприготовленные образцы отмывались от электролита на фильтре или с помощью центрифуги и высушивались при температуре 105...110 °С. Анализируются продукты, полученные при различных условиях электролиза и не подвергавшиеся старению.

Таблица. Параметры синтеза образцов

Номер образца	Концентрация NaCl, % мас.	Плотность тока, А/см ²
1	3	2,0
2	3	3,0
3	5	3,0
4	15	1,0
5	15	2,0
6	20	3,0
7	25	2,0
8	25	2,5

Рентгенофазовый анализ (РФА) сухих продуктов электролиза проводили на дифрактометре ДРОН-3М с использованием CuK_α -излучения ($I = 20$ мА, $U = 20$ кВ), скорость съемки составляла $2\theta/\text{мин}$, область сканирования углов (2θ) ограничена интервалом 20...70 град. Идентификацию кристаллических фаз осуществляли с помощью данных картотеки [7]. Термогравиметрический анализ (ТГ) и дифференциально-сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на приборе SDT Q600 при нагреве в атмосфере воздуха со скоростью 10 °С/мин.

РФА показал, что продукты, синтезированные в электролите различной концентрации, отличаются по составу. Образцы, полученные в растворах NaCl с концентрацией 3 % мас., преимущественно содержат SnO_2 (рис. 1), в то время как при использовании растворов хлорида натрия с концентрацией 25 % мас. в состав продуктов синтеза входит смесь оксидов SnO и SnO_2 (рис. 2). Рентгенограммы образцов, полученных в растворах 3 %-ой концентрации, имеют характерный фон, который указывает на несовершенство кристаллической структуры [8].

Для образцов, синтезированных в растворах хлорида натрия промежуточных концентраций, получены рентгенограммы с рефлексами фаз SnO и SnO_2 различной интенсивности. Следует отметить, что на дифрактограммах образцов полученных в растворах NaCl с концентрацией 3 % мас. идентифицированы пики, соответствующие переходным фазам Sn_2O_3 и Sn_3O_4 .

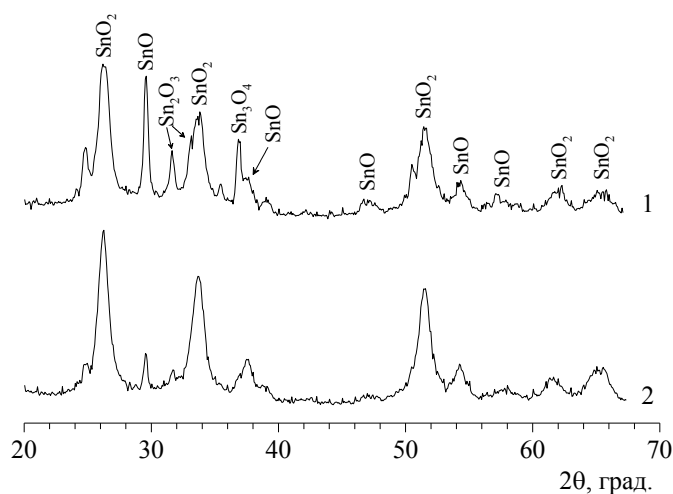


Рис. 1. Дифрактограммы образцов 1 и 2 (см. табл.)

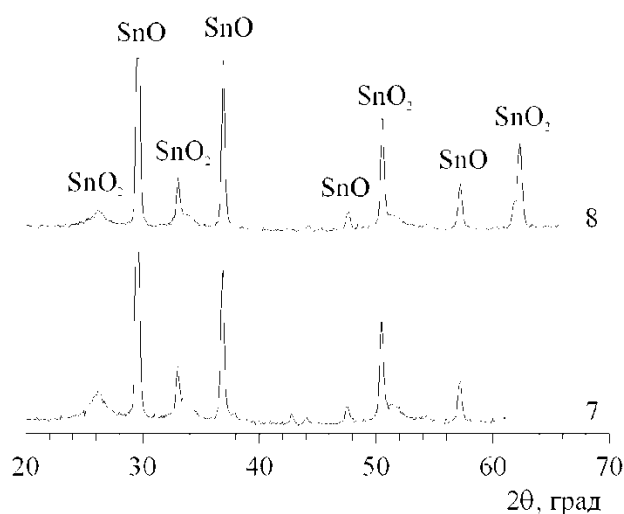


Рис. 2. Дифрактограммы образцов 7 и 8 (см. табл.)

Результаты РФА подтверждаются данными дифференциально-термического анализа. ТГ образцов 1–4 (рис. 3, 4) указывает только на потерю массы, и характер ТГ-кривых практически одинаков. Исключение составляет образец 1, для которого на ТГ фиксируются локальные максимумы в интервале температур 200...250 °С и широкий максимум при 550...750 °С. Незначительный прирост массы отражает процессы окисления переходных фаз до оксида олова (IV). Для образцов 2–4 (рис. 3, 4) в этой же температурной области наблюдается изменение угла наклона ТГ-кривой к оси абсцисс, что может свидетельствовать об эффекте, связанном с окислением меньшего количества переходных фаз. В целом незначительная потеря массы указывает на присутствие в составе продуктов 1–4 в небольшом количестве (12...14 % мас.) гидроксида олова (IV). Гидроксида олова (II), по-видимому, в этих продуктах нет, поскольку ход кривых ДСК и ТГ не согласуется с возможностью образования SnO_2 путем окисления SnO , являющегося результатом дегидратации $\text{Sn}(\text{OH})_2$.

Вместе с тем на ДСК-кривой (рис. 3, 4) фиксируются четыре минимума в интервалах температур 180...200, 300...310, 380...400 и 460...470 °С, что свидетельствует о поэтапном удалении кристаллизационной воды. Такие процессы протекают при дегидратации оловянных кислот, имеющих неопределенный состав и общую формулу $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 1,6...1,8$. Все эндозффекты прописываются на фоне широкого экзотермического пика (120...480 °С) различной интенсивности (рис. 4), которая убывает с ростом концентрации используемого раствора (таблица). Мы считаем, что это связано с кристаллизацией аморфной фазы гидроксида олова (IV) и частичной кристаллизацией образовавшегося SnO_2 . Для всех образцов характерным является наличие широкого экзотермического эффекта в области 480...900 °С. При этом ход ТГ-кривых не изменяется, что указывает на отсутствие процессов окисления в системе. Скорее всего, эффекты связаны с перестройкой структуры SnO_2 . Подобные результаты были получены при кристаллизации аморфного SnO_2 во время отжига на воздухе при 450 °С пленок, нанесенных на подложку [9].

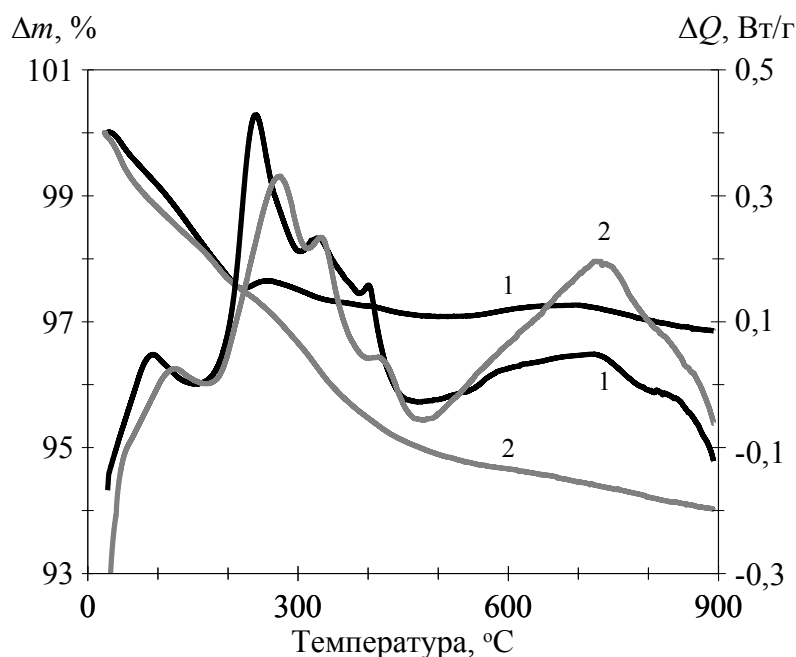


Рис. 3. Данные термогравиметрического анализа и сканирующей калориметрии образцов 1 и 2

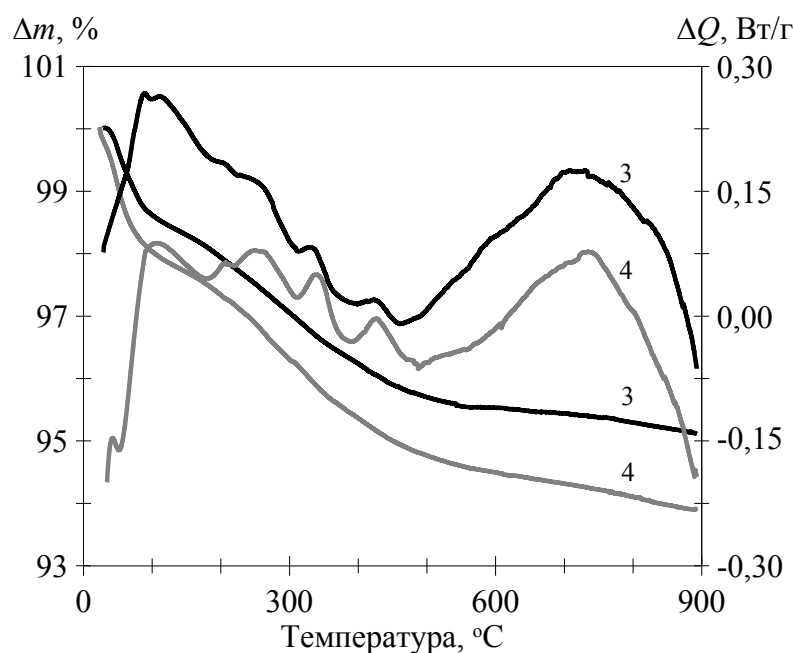


Рис. 4. Данные термогравиметрического анализа и сканирующей калориметрии образцов 3 и 4

Образцы 7 и 8, полученные в растворе NaCl с концентрацией 25 % мас., имеют сложный вид ТГ-кривой (рис. 5). До температуры 370...430 °C протекают процессы дегидратации и кривая показывает уменьшение массы образцов. После указанной температуры наблюдается прирост массы образцов, вплоть до 720 °C. Это свидетельствует о протекании процессов окисления SnO при прогреве на воздухе. Прирост массы составляет от 4,0 до 6,5 %. Незначительное количество переходных фаз, обнаруженное РФА, при окислении на воздухе, по-видимому, не оказывает существенного влияния на ход кривой.

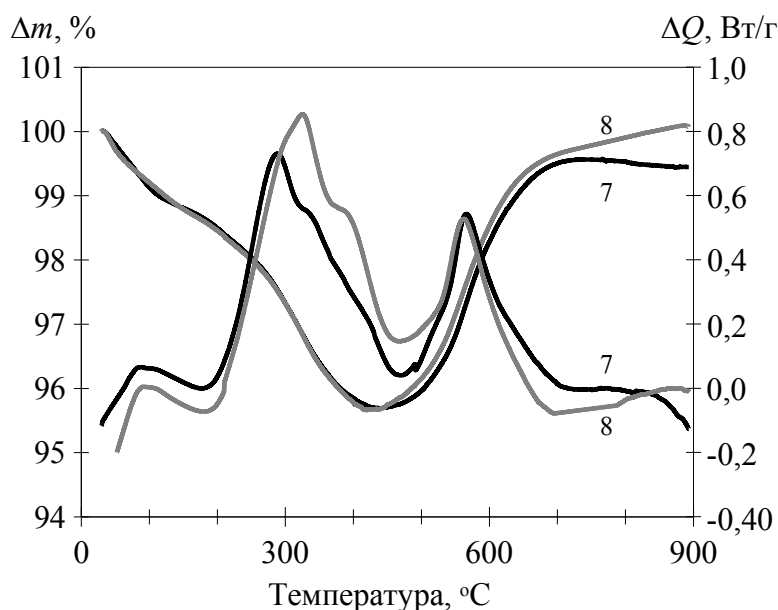


Рис. 5. Данные термогравиметрического анализа и сканирующей калориметрии образцов 7 и 8

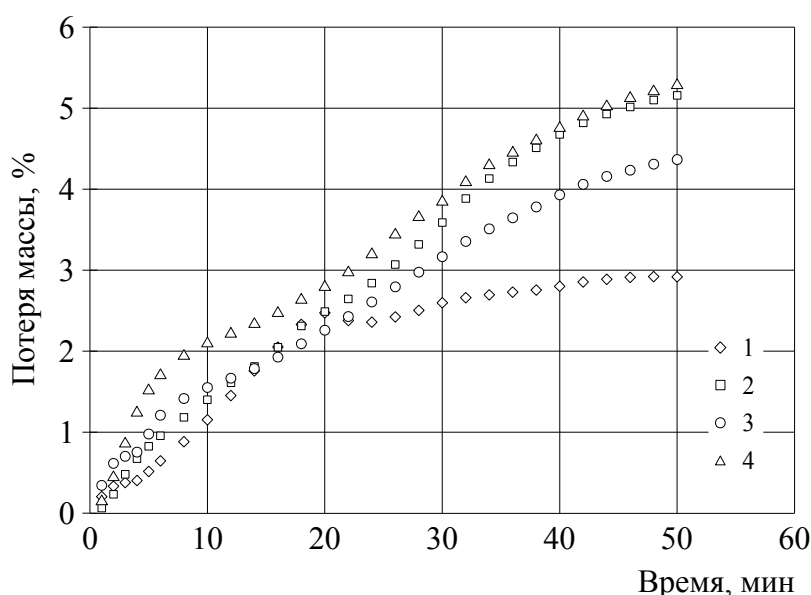


Рис. 6. Изменение массы образцов 1–4 при термообработке

На ДСК-кривой прописываются незначительные эндоэффекты в тех же интервалах температур, как в предыдущем случае, и так же связанные с процессами дегидратации. Все указанные пики накладываются на значительный экзотермический эффект (кроме образцов 5 и 6 – здесь эффекты выражены слабее), возникающий вследствие кристаллизации аморфных фаз, образование которых возможно в условиях электролиза оксидов металлов с использованием переменного тока, но они не обнаруживаются РФА [10, 11]. В пользу образования аморфного SnO , наряду со SnO_2 , свидетельствуют более высокие (в ~2 раза) значения тепловых эффектов кристаллизации продуктов, полученных в растворах NaCl с концентрацией 25 % мас. Сильные и широкие экзотермические эффекты в интервале 380...720 °C указывают на процесс окисления SnO до SnO_2 . Следует отметить, что ДСК-кривые образцов 5 и 6 имеют по два максимума (дублеты), приходящиеся на температуры 510...520 и 620...640 °C. В таком случае процесс окисления начинается раньше – при температуре 380 °C, в отличие от остальных образцов, окисление которых начинается при 420 °C. Это косвенно указывает на то, что при синтезе в растворе NaCl с

концентрацией 15 % мас. и более образуется преимущественно $\text{Sn}(\text{OH})_2$. Дегидратация этого соединения приводит к образованию аморфного SnO , окисляющегося при температуре более низкой, чем кристаллический. Поскольку эффекты, связанные с кристаллизацией аморфной фазы, существенно слабее, чем эффекты от окисления, и находятся в той же температурной области, ДСК их отражает слабо.

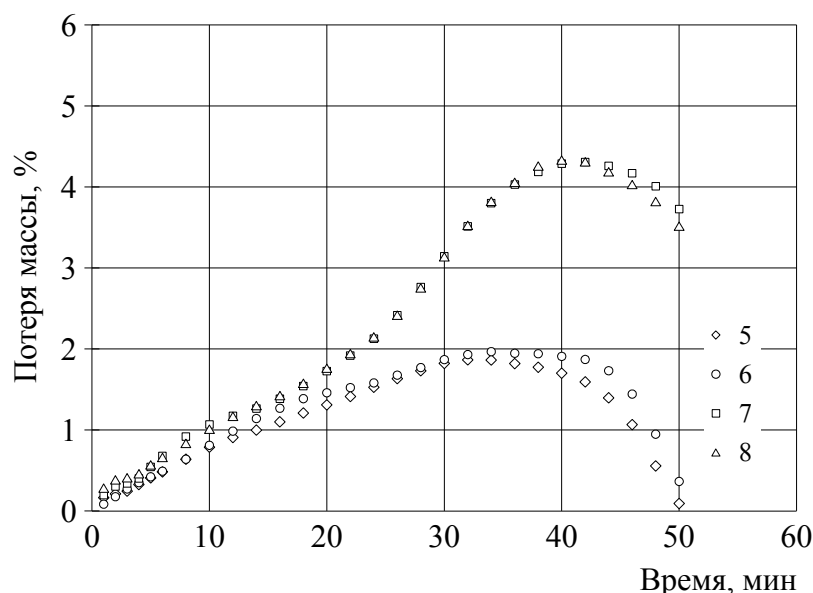


Рис. 7. Изменение массы образцов 5–8 при термообработке

Потеря массы образцами продолжается вплоть до 900 °С, что видно на ТГ-кривых. Очень широкий температурный интервал изменения массы объясняется трудностью удаления воды, которая остается в решетке в результате закрытия пор при протекании рекристаллизационных процессов, и характерен для всех образцов в независимости от концентрации применяемого при синтезе раствора хлорида натрия.

Результаты обработки кривых ТГ с учетом скорости нагрева для различных образцов приведены на рис. 6 и 7. Из рис. 6 и 7 видно, что с ростом концентрации хлорида натрия в растворе скорость изменения массы образцов увеличивается, а содержание кристаллизационной воды в них уменьшается. Из результатов исследований следует, что общая потеря массы образцами, полученными при использовании раствора хлорида натрия с концентрацией 3 % мас., составляет 3,2...6,1 %, а образцами, полученными в растворе NaCl с концентрацией 25 % мас. – 1,9...4,3 %.

Вопреки ожиданиям, влияние плотности тока при электролизе на состав полученных продуктов обнаружить не удалось.

Полученные результаты свидетельствуют в пользу того, что при электросинтезе оксидов олова, проводимом на переменном токе в растворах NaCl различной концентрации, могут реализоваться одновременно два механизма анодного растворения: гидроксидный и анионный [6], которые конкурируют между собой. Увеличение концентрации анионов Cl^- приводит к ингибированию анодного растворения олова, что выражается в изменении скорости процесса и образовании продуктов с меньшим содержанием кристаллизационной воды.

Выводы

Установлено, что продукты электрохимического окисления металлического олова на переменном токе представляют собой смесь оксидов и гидроксидов олова кристаллического и аморфного характера.

Образцы, синтезированные в растворах хлорида натрия с концентрацией 3 % мас., преимущественно содержат SnO_2 . В незначительных количествах присутствуют оксидные фазы переменного состава.

В продуктах электрохимического синтеза при использовании растворов хлорида натрия с концентрацией 25 % мас. превалирует содержание SnO .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pourbaix M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. – L.: Pergamon Press, 1966. – Pt. 2. – 386 p.
2. Шульгин Л.П. Электрохимические процессы на переменном токе. – Л.: Наука, 1974. – 71 с.
3. Иванов А.М., Сальникова Л.А., Тимофеева Л.П., Фаворская Л.О. Исследование динамики фазовых превращений в оксидах на поверхности никелевого электрода в щелочном электролите // Электрохимия. – 1985. – Т. 21. – № 10. – С. 1287–1292.
4. Юнг Л. Анодные окисные пленки. – М.: Энергия, 1967. – 232 с.
5. Францевич И.Н. Анодные оксидные покрытия на металлах и анодная защита. – Киев: Наукова думка, 1985. – 280 с.
6. Киш Л. Моделирование влияния среды на анодное окисление металлов // Электрохимия. – 2000. – Т. 36. – № 10. – С. 1191–1196.
7. ASTM Diffraction data cards and alphabetical and grouped numerical index of X-ray diffraction date. – Philadelphia: ASTM, 1967.
8. Коробочкин В.В., Ханова Е.А. Исследование состава и параметров пористой структуры продукта окисления металлического олова, полученного электролизом с помощью переменного тока // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 4. – С. 101–104.
9. Долотов Н.И., Зильберман А.Б., Ильин Ю.А., Махин А.В., Мошников В.А., Яськов Д.А. Фазовый анализ тонких пленок олова при окислении на воздухе // Неорганические материалы. – 1994. – Т. 30. – № 1. – С. 83–86.
10. 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.
11. 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.

Поступила 13.01.2012 г.