

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НИКЕЛЯ И АЛЮМИНИЯ

Е.В. Попова, А.М. Устюгов

Научные руководители – ст. преподаватель Н.В. Усольцева; д.т.н., профессор В.В. Коробочкин

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, usoltseva.nv@mail.ru*

Электрохимическое окисление металлов в неравновесных условиях позволяет получать высокодисперсные оксиды металлов с низким содержанием примесей. При проведении электролиза под действием переменного тока возможно получать как оксиды металлов, так и оксидные системы. Ранее электрохимическим окислением металлов на переменном токе были получены оксиды металлов (медь, олово, титан, алюминий, кадмий и др.), а также двойные медьсодержащие оксидные систем: медь-титан, медь-алюминий [1], медь-кадмий [2].

Высоко развитая пористая структура оксида алюминия и его широкое применение для проведения каталитических и сорбционных процессов определяют перспективность исследований синтеза оксидных систем на основе оксида алюминия. Катализаторы на основе никеля являются эффективными при парциальном каталитическом окислении метана в синтез-газа [3]. Система NiO/Al₂O₃, может быть использована в качестве носителя кислорода в процессе сгорания топлива (chemical looping combustion) [4]. Отсутствие прямого контакта между топливом и воздухом во время сгорания предотвращает выброс CO₂ в атмосферу с непрореагировавшим кислородом, таким образом, позволяет предотвратить негативное воздействие на окружающую среду.

Мезопористая никель-алюминиевая оксидная система может быть получена разными способами. Установлено [5], что объемный катализатор характеризуется более высокими активностью и селективностью при парциальном окислении метана до синтез-газа, чем нанесенный катализатор. Это обусловлено распределением никеля не только на поверхности носителя, но и в объеме. В таком случае содержание никеля в образце оказывает влияние как на конверсию метана, так и на количество образовавшегося углерода [6].

Использование переменного тока позволяет проводить совместное электрохимическое окисление металлов разной природы. При этом, элект-

ролит не является источником металлсодержащих соединений, а используется в основном как токопроводящая среда. Для того, чтобы минимизировать энергозатраты на проведение процесса электролиза, необходимо использовать электролит, обладающий наибольшей электропроводностью. Однако, выбор электролита ограничивается требованиями, предъявляемыми к нему.

В работе в качестве электролита использовали только неорганические соединения, поскольку они обладают наибольшей электропроводностью. Использование щелочей исключается вследствие окисления алюминия в отсутствие внешнего источника тока; при этом продукты окисления не обладают теми характеристиками, которые свойственны продуктам неравновесного окисления. Невозможность использования солей аммония (хлорид, нитрат) объясняется формированием устойчивых аммиачных комплексов никеля вместо оксида никеля. При электролизе в растворе ацетата натрия происходит формирование плотного слоя продуктов окисления на поверхности алюминиевых электродов, который резко снижает скорость процесса и значительно увеличивает напряжение. Таким образом, в наибольшей степени требованиям, предъявляемым к электролитам, удовлетворяет хлорид натрия.

Независимо от условий проведения процесса электролиза, скорость окисления алюминия в несколько раз выше скорости окисления никеля. Это объясняется водородной деполяризацией при электрохимическом окислении металлов, стандартный электродный потенциал которых имеет отрицательное значение (в нашем случае, алюминий). Поскольку основным процессом в катодный полупериод тока является процесс восстановления водорода, а не металла, выход по току возрастает, следовательно, соединения алюминия преобладают в составе продуктов окисления металлов. Помимо низкого выхода по току при электрохимическом окислении никеля под действием переменного тока, никель характеризуется высокими значениями плотно-

сти, поверхностного натяжения и хорошей растворимостью, способствующими коагуляции, конденсации и коалесценции соединений никеля, приводящих к деградации пористой структуры. В результате, высокоразвитая пористая

структура продуктов окисления алюминия и их преобладание в составе продуктов электролизе определяют главенствующую роль оксидов алюминия в формировании пористой структуры материала.

Список литературы

1. Усольцева Н.В., Коробочкин В.В., Долинина А.С. // *Перспективные материалы*, 2016.– №3.– С.59–69.
2. Долинина А.С., Коробочкин В.В., Усольцева Н.В., Балмашинов М.А., Горлушко Д.А. // *Перспективные материалы*, 2014.– №5.– С.77–80.
3. Enger B.Ch., Lødeng R., Holmen A. // *Applied Catalysis A: General*, 2008.– Vol.346.– Is.1–2.– P.1–27.
4. Gayán P., Dueso C., Abad A., Adanez Ju., Diego L.F., Garcia-Labiano F. // *Fuel*, 2009.– Vol.88.– Is.6.– P.1016–1023.
5. Horiguchia Ju., Kobayashia Ya., Kobayashia S., Yamazakia Yu., Omataa K., Nagaob D., Konnob M., Yamadac M. // *Applied Catalysis A: General*, 2011.– Vol.392.– P.86–92.
6. Huang X., Sun N., Xue G., Wang Ch., Zhan H., Zhao N., Xiao F., Wei W., Sunc Yu. // *RSC Advances*, 2015.– Vol.5.– P.21090–21098.

ТЕКСТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОДУКТОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕДИ И КАДМИЯ В РАСТВОРЕ АЦЕТАТА НАТРИЯ

С.Е. Пугачева¹, А.В. Бикбаева¹, М.В. Попов²
Научный руководитель – ассистент А.С. Долинина¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

²Новосибирский государственный технический университет
630073, Россия, г. Новосибирск, пр. К. Маркса 20

Оксиды кадмия и меди находят широкое применение в производстве катализаторов, химических источников тока и пигментов, поэтому к ним предъявляют особые требования. Основной характеристикой порошков оксидов является дисперсность – физическая величина, характеризующая размер частиц. Частицы, размер которых превышает 1 мкм, считаются грубодисперсными, а те, которые меньше 1 мкм – тонкодисперсными. Усредненным показателем дисперсности является удельная площадь поверхности ($S_{уд}$). Удельная площадь поверхности прямо пропорциональна дисперсности и обратно пропорциональна размеру частиц. Пористость полученного продукта также влияет на значение удельной площади поверхности. При электрохимическом окислении кадмия и меди образуются продукты с макро- и микропорами и каналами. Причинами этого служат неравновесные условия проведения процесса, наличие на поверхности металлов не проводящих тока участков, внутренние напряжения образующихся частиц и др. [1]. Большинство эксплуатаци-

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

Для определения удельной площади поверхности использовался метод Браунаэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Удельная площадь поверхности определяется изучением процесса адсорбции азота поверхностью образца.

Образец 2 был получен при электрохимическом окислении кадмия и меди в растворе ацетата натрия концентрацией 3% (мас.) при плотности тока 1 А/см². Адсорбционные измерения проводились на комбинированном приборе NOVA (НГТУ, г. Новосибирск). Ранее был получен образец 1 при тех же условиях процесса, но в растворе хлорида натрия [2]. Результаты исследований приведены в таблице 1.

Анализируя данные, можно сделать вывод