

федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

УСОЛЬЦЕВА НАТАЛЬЯ ВАСИЛЬЕВНА

**ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ
С НАНОРАЗМЕРНЫМИ ФАЗАМИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ
ОКИСЛЕНИЕМ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ПЕРЕМЕННОГО ТОКА И ЕГО АППАРАТУРНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ**

Специальность 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.т.н., профессор
В.В. Коробочкин

Томск – 2017

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ	15
1.1 Применение материалов на основе оксидов меди и алюминия	15
1.2 Получение материалов на основе оксидов меди и алюминия	21
1.3 Способы получения оксидов металлов в нестационарных условиях .	24
1.4 Использование электролиза для получения оксидов металлов.....	30
1.5 Использование переменного тока для получения оксидов металлов .	35
1.6 Постановка задач исследования.....	36
ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ, МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА И МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПРОДУКТОВ.....	38
2.1 Физико-химические свойства металлических меди и алюминия, оксидов меди и алюминия	38
2.2 Методика проведения экспериментов.....	43
2.3 Методы анализа продуктов электрохимического окисления меди и алюминия с использованием переменного тока.....	48
ГЛАВА 3. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА	50
3.1 Влияние состава и концентрации электролита на скорость электрохимического окисления меди и алюминия	50
3.2 Влияние плотности тока на скорость электрохимического окисления меди и алюминия	58
3.3 Взаимное влияние меди и алюминия при их электрохимическом окислении	63
3.4 Определение энергии активации процесса электрохимического окисления меди и алюминия	68

Выводы по главе 3	73
ГЛАВА 4. ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПРОДУКТОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА	
.....	75
4.1 Фазовый состав и характеристики пористой структуры продуктов индивидуального электрохимического окисления меди и алюминия	75
4.2 Фазовый состав и характеристики пористой структуры продуктов совместного электрохимического окисления меди и алюминия.....	82
4.2.1 Характеристика продукта совместного электрохимического окисления меди и алюминия, полученного оксидным способом	85
4.2.2 Характеристика продукта совместного электрохимического окисления меди и алюминия, полученного карбонатным способом.....	88
4.2.3 Влияние условий проведения процесса старения на фазовый состав дисперсного материала, полученного электрохимическим окислением меди и алюминия	93
4.2.3.1 Влияние природы электролита и концентрации раствора	93
4.2.3.2 Влияние высоты раствора над осадком	96
4.2.3.3 Площадь поверхности контакта фаз.....	98
4.2.3.4 Влияние перемешивания суспензии.....	99
4.2.3.5 Влияние источника диоксида углерода	103
4.2.3.6 Исследование фазового состава продуктов карбонизации с помощью рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и ТГ/ДСК анализа.....	106
4.3 Микрофотографии и характеристики пористой структуры продуктов совместного электрохимического окисления меди и алюминия.....	119
4.4 Состав продуктов совместного электрохимического окисления меди и алюминия с использованием переменного тока.....	139
4.5 Компактирование порошкообразных продуктов электрохимического окисления меди и алюминия	142

Выводы по главе 4	143
ГЛАВА 5. МЕТОДИКА РАСЧЕТА ОСНОВНЫХ РАЗМЕРОВ АППАРАТА И ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ МЕДЬ- И АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИМИ ФАЗАМИ	145
5.1 Определение габаритных размеров ванны электролизера	149
5.2 Расчет энергетических затрат на процесс	153
5.3 Расчет расхода охлаждающей воды в рубашке электролизера	157
Выводы по главе 5	160
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	162
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ.....	165
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	168
ПРИЛОЖЕНИЕ А Предельные отклонения по толщине листов меди и алюминия	190
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Распределения элементов по поверхности дисперсного продукта электрохимического окисления меди и алюминия с использованием переменного тока.....	191
ПРИЛОЖЕНИЕ В Акт об использовании результатов диссертационных исследований	192

Введение

Актуальность работы

Разработка эффективных способов получения наноразмерных порошков оксидов металлов обусловлена расширением их применения в современных технологиях. Нанодисперсные оксиды металлов обеспечивают прогресс в производстве катализаторов, сорбентов, пигментов, керамических и композитных материалов, сенсорных датчиков. Это, в частности, относится и к производству оксидов меди и алюминия, без использования которых невозможно представить современную промышленность.

Материалы на основе оксидов меди и алюминия являются универсальной основой катализаторов и сорбентов ряда процессов. Вследствие высокой площади удельной поверхности и развитой пористой структуры, а также высокой термостойкости оксид алюминия является эффективным носителем, на поверхности которого распределяются каталитически активные соединения. Оксид меди проявляет высокую каталитическую активность в различных каталитических процессах, в частности в таких, как синтез метанола и других спиртов, паровая конверсия оксида углерода (II), синтез диметилового эфира из синтез-газа, восстановление NO_x и SO_x .

В настоящее время существует большое количество способов получения материалов на основе оксидов металлов. Особый интерес представляют нестационарные способы, позволяющие получать высокодисперсные продукты: электрохимический, плазмохимический, механохимический, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, электрический взрыв проводников.

Современные способы электрохимического получения дисперсных оксидов металлов не универсальны, так как предназначены для получения одного или нескольких оксидов. Кроме того, нестационарный электролиз

рассматривается в основном как способ получения покрытий, а не порошков. При этом фазовый состав продуктов окисления, как правило, не исследуется.

Использование переменного тока для осуществления электрохимического процесса представляет уникальную возможность синтеза нанодисперсных материалов на основе оксидов нескольких металлов и позволяет упростить аппаратное оформление процесса электролиза. Вместе с тем в литературе отсутствуют сведения о получении таких материалов данным способом, поэтому исследования в области неравновесного электрохимического синтеза указанных оксидов металлов с использованием переменного тока промышленной частоты являются актуальными.

Работа выполнена по теме «Изучение химических процессов, фазообразование и модифицирование в системах с участием наноразмерных дискретных и плёночных структур» в рамках тематического плана НИР по заданию министерства образования и науки Российской Федерации (1.4.09).

Степень разработанности темы

Исследования процессов электрохимического окисления металлов в нестационарных условиях и получения оксидов металлов проводятся научными коллективами Национального исследовательского Томского политехнического университета (В.В. Коробочкин, Е.А. Ханова, Д.В. Коновалов, М.А. Балмашнов); Южно-Российского государственного технического университета имени М.И. Платова (Новочеркасского политехнического института) (Ю.Д. Кудрявцев, Ж.И. Беспалова); Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург (Л.А. Елшина, В.Я. Кудяков, В.Б. Малков); Тамбовского государственного технического университета (А.Б. Килимник, Е.Ю. Острожкова (Никифорова), Е.Э. Дегтярева); Казанского национального исследовательского технологического университета (А.А. Ламберов, А.Ф. Дресвянников, Е.В. Петрова, Р.Г. Романова, Л.Р. Хайруллина); Украинского государственного химико-технологического университета, Украина (В.М. Нагирный, Р.Д. Апостолова); Бангалорского

университета, Индия (P.V. Kamath, G.H.A. Therese, M. Dixit); Пекинского университета химической технологии, Китай (Zhenhua Li, Mingfei Shao, Hongli An, Zixuan Wang, Simin Xu); Университета Пайаме Нур, Иран (K. Nejati, K. Asadpour-Zeynali).

Работы по электрохимическому окислению металлов в нестационарных условиях носят фундаментальный характер или проводятся для определения коррозионной стойкости металлов. При этом, состав продуктов окисления, как правило, не исследуется. Электрохимические способы получения оксидов металлов, главным образом, предназначены для получения покрытий. Многие из них основываются на использовании постоянного тока и отличаются сложным составом электролита, содержащим как соли металлов, оксиды которых необходимо получить, так и различные добавки, в том числе, органические соединения. Необходимость использования электродов, а в ряде случаев мембран для разделения катодного и анодного пространства, приводит к усложнению и удорожанию процесса, а также повышает вероятность загрязнения продукта электролиза. Применение переменного тока для получения оксидов металлов упрощает технологию за счет использования растворимых электродов.

Объект исследования: технология и аппаратное обеспечение электрохимического синтеза с использованием переменного тока промышленной частоты 50 Гц дисперсных материалов с наноразмерными медь- и алюминий содержащими фазами.

Предмет исследования: процессы формирования дисперсных материалов с наноразмерными фазами электрохимическим окислением меди и алюминия с использованием переменного тока.

Цель работы: определение закономерностей процесса совместного электрохимического окисления меди и алюминия с использованием переменного тока промышленной частоты 50 Гц и разработка аппаратно-технологической схемы образования дисперсных материалов с наноразмерными фазами.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Определение кинетических закономерностей процесса совместного окисления металлических меди и алюминия электролизом с использованием переменного тока.

2. Исследование влияния условий электролиза и температуры обработки на фазовый состав продукта совместного электрохимического окисления металлических меди и алюминия.

3. Определение зависимости характеристик пористой структуры (площадь удельной поверхности, суммарный объем пор, диаметр пор) полученных продуктов от плотности переменного тока частотой 50 Гц и концентрации раствора электролита.

4. Разработка методики расчёта основных параметров процесса и аппаратного обеспечения электрохимического окисления металлических меди и алюминия, и аппаратно-технологической схемы.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Установлено, что при совместном электрохимическом окислении меди и алюминия с использованием переменного тока плотностью $1,0 \text{ А/см}^2$ в растворах хлорида натрия скорость окисления алюминия определяется скоростью диффузионных процессов через слой продуктов окисления на поверхности алюминиевого электрода (кажущаяся энергия активации равна $3,4 \text{ кДж/моль}$) и составляет $0,30\text{--}0,35 \text{ г/}(\text{см}^2\cdot\text{ч})$, а скорость окисления меди зависит от скорости электрохимических реакций, протекающих на меди (кажущаяся энергия активации равна $30\text{--}200 \text{ кДж/моль}$) и возрастает в диапазоне от $0,01$ до $0,16 \text{ г/}(\text{см}^2\cdot\text{ч})$ с уменьшением концентрации раствора от 25 до $3 \text{ \% мас.}$ вследствие изменения электропроводности раствора электролита, что отражается на поляризации электродов.

2. Установлено, что при совместном электрохимическом окислении меди и алюминия увеличение плотности тока от $0,5$ до $2,0 \text{ А/см}^2$ на медных и алюминиевых электродах приводит к возрастанию скорости окисления меди и алюминия в $6\text{--}7$ раз (до $0,16\text{--}0,68 \text{ г/}(\text{см}^2\cdot\text{ч})$) и в $2,5\text{--}4,5$ раза

(до 0,6–0,7 г/(см²·ч)), соответственно, при всех исследуемых интервалах концентрации хлорида натрия (3–25 % мас.) и температуры (50–90 °С) за счет интенсификации процесса. Плотность тока на медном электроде не влияет на скорость окисления алюминия, а увеличение плотности тока на алюминиевом электроде от 0,5 до 1,5 А/см² вызывает рост скорости окисления меди от 0,001–0,004 г/(см²·ч) до 0,06–0,64 г/(см²·ч) вследствие уменьшения диффузионного торможения через слой продуктов окисления меди.

3. Установлено, что при электрохимическом окислении меди и алюминия в растворах хлорида натрия с концентрацией от 3 до 25 % мас. при плотности переменного тока 0,5–2,0 А/см² и температуре электролиза в интервале 50–90 °С образуется дисперсный материал, состоящий из оксида меди (Cu₂O) с наноразмерными кристаллами и рентгеноаморфного оксигидроксида алюминия (AlOOH), и содержащий от 0,8 до 32,0 % мас. Cu₂O, с площадью удельной поверхности 215–300 м²/г и суммарным объемом пор 0,35–0,77 см³/г, уменьшающимися в указанных интервалах с увеличением содержания Cu₂O в образце вследствие малой площади удельной поверхности Cu₂O.

4. Установлено, что термическая обработка при 100–900 °С дисперсных материалов с наноразмерными фазами, полученных электрохимическим окислением меди и алюминия с использованием переменного тока, сопровождается окислением Cu₂O до CuO (230–320 °С), разложением слоистого двойного гидроксида (Cu_{2,5}Al₂C_{1,7}O_{8,9}·5,2H₂O) (110–150 °С), образующегося при карбонизации продукта электролиза, дегидратацией рентгеноаморфного оксигидроксида алюминия AlOOH до γ-Al₂O₃ (100–500 °С), образованием шпинели CuAl₂O₄ (650–800 °С) и уменьшением площади удельной поверхности в 1,5–2,0 раз до значений 70–147 м²/г, превышающих площадь удельной поверхности аналогичных продуктов, полученных методом осаждения в 6–10 раз за счет сохранения пор с размерами 10–50 нм.

Теоретическая значимость работы: расширены представления об электрохимическом окислении металлов с использованием переменного тока; получены новые научные знания о протекании процесса совместного электрохимического окисления меди и алюминия; скорости окисления меди и алюминия определяются лимитирующими стадиями процесса: скорость окисления алюминия, определяемая диффузионными процессами, в 2–30 раз превышает скорость окисления меди, зависящую от скорости электрохимических реакций; совместное электрохимическое окисление меди и алюминия позволяет увеличить скорость окисления меди на 1–2 порядка вследствие уменьшения диффузионного торможения через слой продуктов окисления меди; проведение процесса электролиза в нестационарных условиях позволяет получать дисперсные материалы с наноразмерными медь- и алюминийсодержащими фазами, обладающие мезопористой структурой, которая обеспечивает высокую термостойкость этих материалов.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

1. Разработана методика расчета основных параметров процесса (токовая нагрузка на электролизер, общий расход воды на образование продуктов окисления меди и алюминия, расход охлаждающей воды) совместного электрохимического окисления металлических меди и алюминия с использованием переменного тока частотой 50 Гц.

2. Получены исходные данные (скорость процесса и технологические параметры – концентрация раствора электролита, плотность тока, температура электролиза) для проектирования аппаратно-технологической схемы синтеза дисперсных материалов с наноразмерными медь- и алюминийсодержащими фазами (Cu_2O , AlOOH) электрохимическим способом в растворе хлорида натрия с концентрацией 3–25 % мас. при плотности тока 0,5–2,0 А/см², содержащих от 0,8 до 32,0 % мас. Cu_2O .

3. Разработана аппаратно-технологическая схема получения дисперсных материалов с наноразмерными фазами, позволяющая получать мезопористые материалы, состоящие из оксида меди (I) и оксигидроксида

алюминия, с площадью удельной поверхности 215–300 м²/г и суммарным объемом пор 0,35–0,77 см³/г.

Практическая ценность подтверждается актом об использовании результатов исследований в Институте катализа СО РАН (Приложение В).

Методология работы и методы диссертационного исследования

Методологической основой диссертационного исследования является положение о возможности получения нанодисперсных порошков оксидов металлов электрохимическим окислением металлов с использованием переменного тока. Электрохимический синтез оксидов металлов с использованием переменного тока промышленной частоты характеризуется проведением процесса в неравновесных условиях, способствующих получению активных нанодисперсных энергонасыщенных материалов с развитой пористой структурой, что является важным преимуществом при их использовании для проведения гетерогенных процессов.

Исследование фазового состава продуктов электролиза проводилось с помощью дифрактометра ДРОН-3М. Идентификация фаз, входящих в состав образцов, проводилась с помощью базы данных PDF 2. Рентгенографический анализ фазового состава, размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) проводился с использованием базы данных PCPDFWIN, а также программы полнопрофильного анализа «Powder Cell 2.4». Структура продуктов оценивалась с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet 5700 и электронного микроскопа JEOL JSM-7500FA, термические превращения с использованием ТГА/ДСК/ДТА термоанализатора SDT Q600. Характеристики пористой структуры (площадь удельной поверхности, объем пор, распределение пор по размерам) рассчитывали по изотермам адсорбции-десорбции азота (метод БЭТ), полученным с использованием прибора NOVA (Station, 2.11).

Положения, выносимые на защиту:

1. Положение о граничных концентрациях раствора хлорида натрия (3–25 % мас.), обеспечивающих протекание процесса совместного электрохимического окисления меди и алюминия с использованием

переменного тока (плотность тока 1 А/см^2) со скоростью $0,01\text{--}0,16$ и $0,30\text{--}0,35 \text{ г/}(\text{см}^2\cdot\text{ч})$, соответственно. Скорость окисления алюминия, определяемая диффузионными процессами, в $2\text{--}30$ раз превышает скорость окисления меди, зависящую от скорости электрохимических реакций.

2. Положение о граничных значениях плотности тока ($0,5\text{--}2,0 \text{ А/см}^2$), обеспечивающих протекание процесса совместного электрохимического окисления меди и алюминия с использованием переменного тока со скоростью $0,01\text{--}0,68$ и $0,16\text{--}0,70 \text{ г/}(\text{см}^2\cdot\text{ч})$, соответственно, при всех исследуемых интервалах концентрации хлорида натрия ($3\text{--}25 \text{ \% мас.}$) и температуре $50\text{--}90 \text{ }^\circ\text{C}$ за счет интенсификации процесса.

3. Положение о влиянии состава дисперсных материалов, полученных электрохимическим окислением меди и алюминия, содержащих оксид меди (I) (Cu_2O) с наноразмерными кристаллами и рентгеноаморфный оксигидроксид алюминия (AlOOH), на их пористую структуру. С ростом содержания оксида меди (I) в диапазоне $0,8\text{--}32,0 \text{ \% мас.}$ площадь удельной поверхности и суммарный объем пор уменьшаются от 300 до $215 \text{ м}^2/\text{г}$ и от $0,77$ до $0,35 \text{ см}^3/\text{г}$, соответственно.

4. Положение о влиянии пористой структуры продуктов совместного электрохимического окисления меди и алюминия на термостойкость дисперсных материалов с наноразмерными медь- и алюминийсодержащими фазами, заключающемся в том, что после термообработки при $900 \text{ }^\circ\text{C}$ площадь удельной поверхности, составляющая $70\text{--}147 \text{ м}^2/\text{г}$, превышает площадь удельной поверхности аналогичных продуктов, полученных методом осаждения в $6\text{--}10$ раз за счет сохранения пор с размерами $10\text{--}50 \text{ нм}$.

Достоверность результатов исследования

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием ряда современных методов анализа с применением аттестованных приборов: растровая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, термический анализ, метод БЭТ; многократным повторением экспериментов, характеризующихся высокой воспроизводимостью

результатов; отсутствием противоречия результатов основным законам физики и химии.

Личный вклад автора заключается в анализе научной литературы по электрохимическому окислению металлов и способам получения оксидов металлов; постановке цели и задач работы по исследованию процесса совместного электрохимического окисления меди и алюминия с использованием переменного тока; анализе полученных результатов о влиянии технологических параметров (состав электролита, концентрация раствора электролита, плотность тока, соотношение плотностей тока на электродах, температура) на скорость окисления металлов и характеристики пористой структуры продуктов электролиза; разработке методики расчёта основных параметров процесса совместного электрохимического окисления металлических меди и алюминия; написании статей по теме диссертации. Результаты исследований являются оригинальными и получены лично автором или при его непосредственном участии.

Апробация работы:

Основные результаты работы представлены и обсуждены на 48 конференциях, в том числе Международный форум по нанотехнологиям Rusnanotech09 (Москва, 2009); II Международной научно-практической конференции молодых ученых «Ресурсоэффективные технологии для будущих поколений» (г. Томск, 2010), I Международной Российско-Казахстанской конференции «Химия и химическая технология» (г. Томск, 2011), Всероссийской молодежной конференции «Физика и химия наноразмерных систем» (г. Екатеринбург, 2012), Международная научно-практическая конференция «Химия и химическая технология в XXI веке» студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва (г. Томск, 2012–2016), VIII Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения) (г. Иваново, 2013), VIII Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия–2013» (Москва, 2013),

XXI Международной научной конференции студентов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (г. Томск, 2015), III Международной конференции «Моделирование структур, строение вещества, нанотехнологии» (MSN III), посвященной 75-летию профессора Головнева Ю.Ф. (г. Тула, 2016), VIII Всероссийская (с международным участием) научная конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (г. Плес, 2016), XV Международная конференция по термическому анализу и калориметрии (RTAC-2016) (г. Санкт-Петербург, 2016).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 60 печатных работ, в том числе 12 статей в журналах, входящих в перечень ВАК.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, приложения и списка использованной литературы, включающего 187 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

Работа изложена на 192 страницах машинописного текста, содержит 65 рисунка, 17 таблиц и приложения.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ

1.1 Применение материалов на основе оксидов меди и алюминия

Материалы на основе оксидов меди и алюминия находят широкое применение в качестве катализатора различных процессов превращения органических и неорганических соединений. Как правило, каталитическая активность определяется составом и структурой медьсодержащего соединения, а механическая прочность, термическая стабильность, в некоторых случаях селективность, зависит от морфологии, пористой структуры, кислотно-основных свойств оксида алюминия, выполняющего роль носителя.

К настоящему времени традиционные области применения материалов на основе оксидов меди и алюминия широко описаны в литературе и внедрены на большом количестве производств. В современных условиях особый интерес представляет рассмотрение развивающихся областей использования материалов на основе оксидов меди и алюминия.

В качестве источника кислорода при горении топлива традиционно используется кислород воздуха. Содержание продуктов горения в воздухе не велико и утилизировать их полностью не представляется возможным.

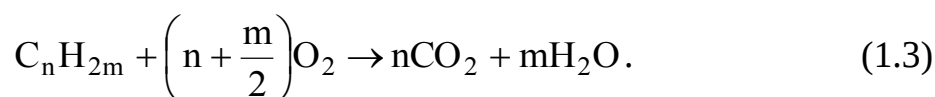
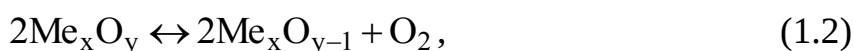
Одним из интенсивно развивающихся направлений является использование оксидов металлов в качестве источника кислорода при горении топлива [1]. Горение топлива в условиях периодического восстановления оксидов и их последующей регенерации посредством окисления позволяет получать сконцентрированные продукты горения в виде CO_2 и паров воды.

Оксиды металлов могут использоваться в качестве источника кислорода в 2-х случаях [1]:

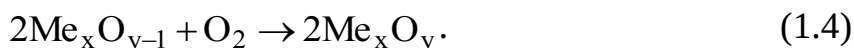
1) топливо непосредственно взаимодействует с оксидами по реакции (1.1), вызывая их частичное восстановление (chemical-looping combustion – CLC):



2) топливо взаимодействует с газообразным кислородом, образующимся при разложении оксидов по реакции (1.2) (chemical-looping with oxygen uncoupling – CLOU):



Восстановленный оксид металла на воздухе окисляется по реакции:



Повышенный интерес к использованию оксида меди в качестве носителя кислорода обусловлен его высокой реакционной способностью, высокой емкостью по кислороду и отсутствием термодинамических ограничений для полного сгорания углеводородного топлива [1].

Оксид меди (II) разлагается при высоких температурах, а также восстанавливается в процессе горения топлива до меди (реакция 1.5):



Поскольку металлическая медь характеризуется высокой способностью к агрегированию, для осуществления процесса CLOU предпочтительно, чтобы окисление и восстановление меди протекало по реакции (1.6):

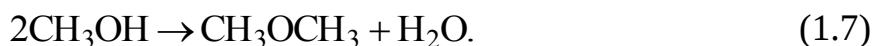


Установлено [1], что выделение кислорода по вышеприведенной реакции происходит быстрее, чем потребление кислорода при горении топлива.

Для осуществления циклического горения топлива предпочтительно использовать не индивидуальный оксид, а оксид, нанесенный на носитель. Это препятствует рекристаллизации и спеканию. Одним из

широкораспространенных носителей является оксид алюминия. Однако, при взаимодействии оксидов меди и алюминия образуется медь-алюминиевая шпинель CuAl_2O_4 , не проявляющая активность в процессе циклического горения топлива (CLOU).

Одним из перспективных синтетических топлив является диметиловый эфир, обладающий рядом преимуществ по сравнению с традиционными видами топлива. Диметиловый эфир может быть получен дегидратацией метанола по реакции [2]:

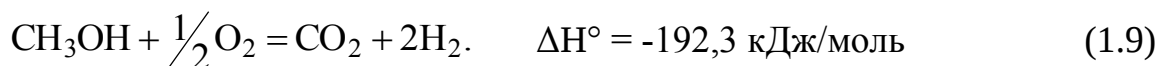


Однако, одностадийное прямое получение диметилового эфира из синтез-газа с использованием медьсодержащего катализатора позволяет значительно увеличить его выход [3]. Расчеты и эксперименты свидетельствуют о том, что при протекании в одном реакционном пространстве реакций синтеза метанола и его дегидратации до диметилового эфира удастся преодолеть термодинамическое ограничение и значительно повысить выход по метанолу, являющемуся промежуточным продуктом, следовательно, увеличить производительность по диметиловому эфиру [4].

Негативные последствия от использования природного топлива послужили причиной разработки различных альтернативных видов топлива. Несмотря на явные преимущества использования водорода, проблемы, возникающие при использовании водородных двигателей, препятствуют их широкому распространению. Частично они могут быть устранены, если в качестве топлива будет использоваться не водород под давлением, а водород, образующийся из органической жидкости, например, метанола, во время движения транспортного средства [5].

Сочетание эндотермической реакции (1.8) окисления метанола паром (паровая конверсия) и экзотермической реакции (1.9) окисления метанола кислородом (парциальное окисление) позволяет получать водород в автотермическом режиме [6]:





Оксид углерода (II), являющийся побочным продуктом окисления метанола, представляет собой яд для платинового анода водородного топливного элемента. Использование медьсодержащего катализатора, проявляющего высокую каталитическую активность в реакции (1.10) окисления оксида углерода (II) до оксида углерода (IV) [7, 8], позволяет реализовать высокоселективный процесс получения водорода из метанола:



Благодаря использованию бифункционального катализатора $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ эпексидирование олефинов возможно проводить в одну стадию [9]. В соответствие с традиционным способом эпексидирования, прекурсор окисляется до пероксида, который на второй стадии взаимодействует с алкеном. На бифункциональном катализаторе образующийся пероксид сразу взаимодействует с алкеном. Это позволяет избежать проблем, связанных с хранением и транспортировкой пероксида [10].

Каталитическое гидрирование природных терпенов (лимонен, α -пинен, β -пинен, камфен, 3-карен) наиболее эффективно и селективно протекает на катализаторе $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [11]. Из лимонена образуется преимущественно изомерная смесь *пара*-ментанов или *пара*-1-ментен в зависимости от степени активности катализатора; из α - и β -пиненов – смесь *цис*- и *транс*-пинанов, с преобладанием последнего изомера; из камфена – изомерная смесь *экзо*- и *эндо*-изокамфанов в равных количествах; из 3-карена – 1,1,4-триметилциклогептан. По активности и селективности этот дешевый катализатор сопоставим с катализатором $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Катализатор, полученный в результате пропитки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ водным раствором нитрата меди (II) с последующим прокаливанием при 400 °C в течение 8 ч, может быть использован для одновременной очистки газов от оксидов серы и азота. Интенсификация селективного каталитического восстановления оксидов азота оксидом серы происходит при температурах более 350 °C [12]. На катализаторе происходит окисление SO_2 до SO_3 ,

сорбция оксида серы (III) и его взаимодействие с оксидом меди. Образующийся сульфат меди повышает кислотность катализатора, следовательно, сорбцию аммиака. Известно, что при введении аммиака в очищаемые газы в присутствии кислорода воздуха возможно как его взаимодействие с оксидами азота, содержащимися в очищаемых газах, так и непосредственное окисление NH_3 до оксидов азота. Снижение окислительной способности катализатора вследствие формирования сульфата меди позволяет уменьшить скорость побочной реакции окисления аммиака, таким образом повысить селективность процесса восстановления оксидов азота.

Система $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ может использоваться для каталитической очистки промышленных стоков от различных органических соединений (лигнин [13], фенол [14, 15], р-нитрофенол [16], анилин [17], азокрасители [18, 19]) посредством их окисления до оксида углерода (IV) и воды.

Использование электродного материала, изготовленного из оксидов меди и алюминия или покрытого слоем $\text{CuO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ [20], позволяет проводить электрокаталитическое окисление различных органических соединений (метанол [21], о-аминофенол [22], парацетамол [20]), содержащихся, в том числе, в сточных водах [23].

Делафоссит CuAlO_2 , образующийся при высокотемпературной обработке смеси оксидов меди и алюминия, также демонстрирует электрокаталитическую активность в реакции разложения воды на водород и кислород. При этом, активность наночастиц значительно превышает активность микрочастиц. Таким образом, наноразмерный делафоссит может быть использован для изготовления катализатора разложения воды, солнечных элементов и протонообменных мембран [24].

Шпинель CuAl_2O_4 , формирующаяся при высокотемпературной обработке смеси оксидов CuO и Al_2O_3 , обладает ценными электрическими, магнитными и каталитическими свойствами, поэтому может применяться в промышленности в качестве покрытия, пигмента и катализатора.

Колориметрический анализ шпинели свидетельствует о влиянии pH синтеза и природы соединения, используемого для поддержания требуемого значения pH, а также температуры, на окраску шпинели. Изменением степени окристаллизованности обусловлено, вероятно, влиянием температуры [25].

Шпинель CuAl_2O_4 проявляет фотокаталитическую активность при очистке водных стоков от загрязнителей [26, 27]. Традиционно исследование фотокаталитической активности проводят с использованием искусственного источника света и водных растворов метилового оранжевого, представляющего собой распространенный азотсодержащий краситель, являющийся канцерогенным для человеческого организма. Как правило, взаимодействие оксидов меди и алюминия, начинается в процессе прокаливания при температуре 500 °C. Наиболее интенсивно твердофазное взаимодействие протекает при 700 °C. Однако, температура завершения твердофазного взаимодействия оксидов меди и алюминия с образованием шпинели зависит от способа получения прекурсора. При получении оксидов осаждением из растворов солей металлов в присутствии органического соединения [26] или с использованием органического осадителя [27] скорость разложения метилового оранжевого увеличивается с ростом содержания шпинели и достигает наибольшего значения при завершении процесса взаимодействия оксидов меди и алюминия (прокаливание при температуре 700 °C), то есть когда единственной фазой является шпинель. Снижение активности CuAl_2O_4 и вызванное этим уменьшение скорости процесса обусловлено резким увеличением размера частиц, следовательно, площади удельной площади поверхности катализатора [26]. При этом эффективность очистки составляет 98 % [27].

Пигменты на основе оксидов меди и алюминия рекомендуются для производства цветных глазурей и мастик [28].

1.2 Получение материалов на основе оксидов меди и алюминия

Для получения материалов на основе оксидов металлов, в том числе меди и алюминия, широкое распространение получил метод соосаждения из растворов солей металлов. Известно, что состав продуктов зависит от условий как соосаждения, так и последующей обработки, включающей в себя старение и отмывку осадка от ионов электролита. В качестве солей металлов используют преимущественно нитраты, чья пептизирующая способность обуславливает возможность синтеза гелей гидроксидов соответствующих металлов, из которых получают оксидные материалы с лучшими эксплуатационными характеристиками. Таким образом, проводятся исследования, направленные на поиск условий, при которых формируются гидроксиды металлов, а не смесь гидроксонитратов и гидроксидов металлов или двойной гидроксонитрат [29].

Известен способ получения катализатора Cu–Al–O [30] посредством одновременного добавления нитрата меди и алюмината натрия в деионизированную воду при перемешивании. К смеси добавляют водный раствор карбоната натрия, поддерживая постоянное значение pH в пределах от 6,0 до 8,5, преимущественно около 7,4. По этому методу осаждение можно проводить в широком интервале температур от комнатной до 90 °C и выше. Суспензия фильтруется, промывается деионизированной водой, сушится при температуре 120 °C в течение ночи, прокаливается при температурах от 400 до 1000 °C в течение 2 часов. Площадь удельной поверхности ($S_{уд}$) образца, прокаленного при 400 °C, составляет 188 м²/г, с увеличением температуры прокаливания $S_{уд}$ последовательно снижается до 167 (500 °C), 114 (600 °C), 73 (700 °C), 39 (800 °C), 14 (900 °C) и 7 (1000 °C) м²/г.

Недостатком данного способа является образование значительного количества отработанной воды, содержащей нитрат-ионы, а также невысокая термостойкость системы.

Летучие элементарорганические соединения (ЛОС) существуют для большинства металлов, поэтому их использование в качестве прекурсоров

позволяет получать оксиды разнообразных металлов. Окисление элементарных органических соединений может проводиться в режиме горения жидкости с поверхности, сжигания паров или сжигания в жидкокапельном состоянии [31].

Использование алкоксидов алюминия позволяет получать оксид алюминия, который требуется в качестве носителя в больших количествах для получения эффективных катализаторов риформинга, гидроочистки нефтяных фракций, реакции Фишера-Тропша и селективного окисления оксида углерода (II) [32]. Модифицирование оксида алюминия различными соединениями позволяет регулировать кислотно-основные и каталитические свойства.

Получение элементарных органических соединений лежит в основе экстракционно-пиролитического способа получения оксидов металлов [33, 34].

В соответствии со способом получения медь-цинк-алюминиевого оксидного катализатора [35], в качестве солей металлов предлагается использовать формиаты. Отработанная вода, содержащая формиат-ионы, может быть переработана более простым способом, чем вода, содержащая нитрат-ионы. Кроме того, применение формиат-ионов – анионов муравьиной кислоты, обладающей самым малым количеством связей C–H, позволяет сохранять сравнительно низкое содержание органических соединений в отработанной воде.

Для того, чтобы устранить негативное влияние отработанной воды, предлагается использовать в качестве осадителя аммиак или карбамид, которые восстанавливают оксиды азота до элементарного азота [36]. Кроме того, гидроксид-ионы, образующиеся при гидролизе карбамида, повышают pH и способствуют более полному осаждению всех компонентов системы [37].

Недостаток данного метода состоит в том, что для протекания процесса гидролиза до конца, необходимо использовать осадитель в избытке.

Избыточный аммиак или аммиак, образующийся при гидролизе карбамида, требует утилизации, поскольку оказывает неблагоприятное воздействие на окружающую среду.

Поскольку метод осаждения не позволяет получать оксиды металлов, обладающие высокой термостойкостью, повышения термостойкости добиваются синтезом оксидов металлов из слоистых двойных гидроксидов (СДГ, layered double hydroxide, LDH), в структуре которых содержатся анионы, в частности, карбонат-ионы. При термообработке слоистый гидроксокарбонат меди и алюминия разлагается с образованием промежуточные стехиометрические и нестехиометрические смешанные оксиды металлов, обладающие большой площадью удельной поверхности, мезопорами регулярной геометрии, узким распределением частиц по размерам [38, 39].

Согласно [40], раствор нитратов меди и алюминия смешивается с водным раствором триэтиламина при интенсивном перемешивании и непрерывном продувании газообразного CO_2 . Использование триэтиламина в качестве осадителя вместо распространенных гидроксида и карбоната натрия позволило предотвратить формирование соединений натрия, но обусловило необходимость использования газообразного диоксида углерода.

Отмытый дистиллированной водой и высушенный под разрежением гель медь-алюминиевого слоистого двойного гидроксида имеет площадь удельной поверхности $181 \text{ м}^2/\text{г}$. По мере роста температуры прокаливания площадь удельной поверхности достигает максимального значения $217 \text{ м}^2/\text{г}$ при 400°C , прокаливание при более высоких температурах вызывает снижение площади удельной поверхности до 190 (600°C), 150 (650°C), 53 (800°C), 2 (1000°C) $\text{м}^2/\text{г}$.

Рост площади удельной поверхности в результате прокаливания при 400°C обусловлен разложением слоистого двойного гидроксида с выделением паров воды и газообразного диоксида углерода, которые не только создают дополнительную поверхность, но и препятствуют спеканию

материала. В результате при равной начальной площади удельной поверхности термостойкость материала на основе оксидов меди и алюминия, полученного из слоистого двойного гидроксида, значительно выше.

Недостатком данного способа является использование газообразного реагента. Поскольку растворимость диоксида углерода не велика, для насыщения им системы требуется использовать CO_2 в избытке. При этом непрореагировавшие соединения требуют утилизации.

1.3 Способы получения оксидов металлов в нестационарных условиях

Среди большого количества способов получения оксидов металлов, особое внимание уделяется синтезу в нестационарных условиях, позволяющему получать высокодисперсные продукты. Благодаря дефектной структуре и высокому запасу внутренней энергии такие материалы обладают высокой реакционной способностью как по отношению к фазовым превращениям, так и при использовании их в различных процессах. Нестационарные условия реализуются при проведении процесса в режиме СВС (самораспространяющийся высокотемпературный синтез), при механохимической активации и электрическом взрыве проводников, микроволновом, плазмохимическом и электрохимическом синтезе.

Электровзрывная технология получения нанодисперсных порошков основана на электрическом взрыве проводников. При пропускании импульсного тока большой мощности происходит резкое изменение физического состояния металла (значительная часть металла переходит в газообразное состояние), его разрушение, разлет дисперсных продуктов, возникновение ударных волн и электромагнитного излучения [41]. Электрический взрыв проводников происходит в неравновесных условиях вследствие быстрого нагрева с последующим быстрым охлаждением металла проводника, воздействия электрического и магнитного полей, интенсивного тепло- и массопереноса, ионизации и диффузии. Благодаря этому электровзрывные нанодисперсные порошки отличаются рядом свойств от

порошков, полученных другими способами: высокая диффузионная активность при нагревании; особые теплофизические свойства; сферическая форма частиц, свидетельствующая о их формировании из жидкой фазы. Если нанодисперсные порошки металлов, сплавов и интерметаллидов получают в инертной среде, то соединения металлов с неметаллами, в частности, оксиды, формируются при заполнении рабочей камеры химически активным газом; окисление электровзрывных металлов проводится в среде кислорода. [42]

Несмотря на то, что свойства электровзрывных порошков зависят от условий синтеза, продукты электрического взрыва проводников отличаются пониженной рентгеновской плотностью, из ряда возможных полиморфных модификаций стабилизируется фаза с меньшей плотностью; смещением атомов относительно положения равновесия.

Вследствие дефектной структуры и большого запаса внутренней энергии электровзрывные нанодисперсные порошки металлов окисляются при более низких температурах, чем порошки оксидов, полученных традиционными способами. Окисление электровзрывного порошка меди в воздухе с образованием Cu_2O происходит при температуре на 40 °С ниже температуры окисления грубодисперсного порошка меди [43].

В результате электрического взрыва проводников образуются полидисперсные порошки, состоящие из сферических частиц. Размеры частиц изменяются в широких пределах, а функция распределения частиц по размерам имеет два – три максимума.

Микроволновая обработка рассматривается как способ интенсификации твердофазного взаимодействия: разложение солей или дегидратация гидроксидов металлов для получения индивидуальных или многокомпонентных соединений, а также спекание [44]. Нагрев под действием микроволнового излучения отличается высокой скоростью и низкой инерционностью, отсутствием контакта нагреваемого тела и нагревателя, однородностью нагрева материала по всему объему, высокими значениями коэффициента полезного действия. Возможность избирательного

нагрева отдельных компонентов исходной смеси способствует преимущественному образованию отдельных фаз [45]. В некоторых случаях достичь требуемых результатов возможно только при воздействии микроволнового излучения [44].

Поведение системы в микроволновом поле предсказать достаточно сложно, поскольку электрофизические характеристики, определяющие поглотительную способность, сильно зависят от температуры, теплопроводности и теплоемкости.

Кроме того, протекание химических реакций при нагреве в микроволновом поле может вызывать скачкообразное изменение электрофизических характеристик. Синтез индивидуальных оксидов металлов с использованием микроволнового излучения позволяет получать порошки с меньшим размером частиц и более однородным распределением частиц по размерам. Это объясняется интенсификацией процесса гомогенного зародышеобразования при микроволновом нагреве с последующим быстрым равномерным ростом зародышей [44].

Влияние микроволнового нагрева на спекание определяется химической природой обрабатываемого вещества, в частности, типом проводимости.

Использование микроволнового нагрева для спекания позволяет получать материалы с более однородной микроструктурой вследствие высокой скорости и однородности нагрева. Спекание при более низких температурах, чем в печах электросопротивления, характерно для материалов с ионной и дырочной проводимостью. На температуру спекания диэлектриков и веществ с электронной проводимостью микроволновое излучение оказывает незначительное влияние.

Микроволновое излучение может использоваться не только для получения порошков, но и для катализаторов посредством спекания или пропитки [45].

Механохимический синтез заключается в протекании химических реакций при интенсивном механическом воздействии на исходные вещества или в предварительной механической обработке реагентов [46]. Механическое воздействие на твердые вещества представляет собой комбинацию давления и сдвига.

С ростом давления увеличивается число и площадь контактов, однако, при давлении выше оптимального происходит замедление реакций вследствие торможения диффузии через вакансии в объеме частиц или через промежуточную газовую фазу.

Под действием давления также происходит изменение структуры частиц: возникновение различных дефектов, изменение межатомных расстояний, углов связей, изменения в атомах и ионах. Это может приводить к изменению типа кристаллической решетки, электрических и магнитных свойств, переходу от f к d характеру связи.

Сдвиговая деформация не влияет на равновесие между исходными веществами и продуктами реакции, но оказывает сильное влияние на скорость процесса, увеличивая ее в ряде случаев в сотни раз [47].

Существуют различные каналы релаксации поля напряжений, возникающего в месте контакте частиц: выделение тепла, образование новой поверхности, появление дефектов в кристаллах и метастабильных полиморфных форм, аморфизация твердого вещества и химические превращения.

Отличительная особенности механохимической активации от механического измельчения заключается в накоплении энергии в виде различных измерений в твердом веществе, позволяющем уменьшить энергию активации последующих химических превращений. При этом продолжительность механических воздействий с формированием и релаксацией поля напряжений значительно больше времени химической реакции.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) заключается в химическом взаимодействии исходных реагентов, локализованном в зоне горения, с выделением тепла и образованием твердых продуктов, самопроизвольно распространяющемся по химически активной среде. Синтез материалов может происходить при разложении сложных реагентов или, наоборот, взаимодействии простых веществ, протекании окислительно-восстановительных реакций [48, 49].

Отличительная особенность СВС заключается в использовании тепла, выделяющегося при протекании химической реакции, вместо тепла от внешнего источника. Если тепловой эффект основной реакции не обеспечивает поддержание устойчивого горения, то для повышения теплового эффекта в исходное сырье вводят различные добавки. Также могут вводиться функциональные добавки для регулирования состава и структуры продуктов. Среда для проведения процесса синтеза определяется тем, какие соединения необходимо получить. Например, оксиды металлов можно получать горением на воздухе или в среде кислорода.

Агрегатное состояние реагентов определяет как механизм горения, так и методы регулирования размера частиц с целью получения наноматериалов.

Различают твердопламенное горение, реализуемое при горении в системах твердое–твердое, в частности с образованием промежуточного расплавленного слоя, газофазное горение в системе газ–газ и горение в системе твердое–газ, проводимое в газовзвесах или при фильтрации газообразного реагента через слой неподвижного твердого вещества.

При использовании порошкообразных реагентов уменьшение роста частиц достигается следующими способами [50]:

- уменьшение размера частиц исходных реагентов;
- предотвращение процессов рекристаллизации и агломерации зерен продуктов горения разбавлением смеси реагентов продуктом горения или инертными добавками;

- использование в качестве исходные реагентов химических соединений, разлагающихся при горении, а не чистых элементов;
- перевод твердых реагентов в пар или газ при горении;
- проведение процесса горения в жидкой фазе;
- химическое диспергирование поликристаллического продукта горения на отдельные кристаллические частицы при его обработке растворами кислоты или щелочи;
- активация горения за счет механической активации, воздействия ударных волн, гравитации, электрических и магнитных полей.

Рост зародышей твердого продукта, образующегося при газофазном горении (система газ–газ), происходит до полного расходования реагентов. В таком случае для предотвращения роста частиц с целью получения наноматериалов снижают концентрацию исходных реагентов настолько, чтобы при их полном взаимодействии формировались наночастицы, или охлаждают реакционную смесь с целью остановки процесса роста частиц. Несмотря на преимущества газофазного горения, его применение сдерживается ограниченным количеством газообразных прекурсоров.

При плазмохимическом синтезе может использоваться азотная, аммиачная, углеводородная, аргонная плазма дугового, тлеющего, высокочастотно- и сверхвысокочастотного разряда. Дуговые плазмотроны обладают наибольшей мощностью и коэффициентом полезного действия, но получаемые материалы загрязнены продуктами эрозии электродов, безэлектродные высокочастотные- и сверхвысокочастотные плазмотроны лишены этого недостатка [51].

Поток плазмы, в котором происходит конденсация зародышей новой фазы, следует подвергать быстрому охлаждению для получения более мелких частиц и предотвращения роста частиц при их столкновении.

Исходным сырьем для плазмохимического синтеза могут быть элементы, их галогениды или другие соединения. Характеристики

получаемых порошков определяются видом используемого сырья, технологией синтеза, а также типом реактора.

Несмотря на высокую производительность, плазмохимический синтез обладает такими недостатками, как широкое распределение частиц по размерам и высокое содержание примесей в порошке [51].

Оксиды металлов получают испарением металлов с последующим окислением паров или твердых частиц металлов в кислородсодержащей плазме [52, 53].

Использование информационных CALS-технологий для разработки плазмохимического синтеза позволяет получать ультрадисперсные оксиды особой чистоты [54]. Для этого в подкатегорию CALS-проекта вводятся результаты исследований зависимости чистоты готового продукта от лимитирующих аппаратурно-технологических факторов [55].

1.4 Использование электролиза для получения оксидов металлов

Патентный поиск и обзор периодической литературы позволяют говорить о том, что существующие в настоящее время электрохимические способы синтеза оксидов металлов являются сложными и не предназначены для получения материалов на основе оксидов меди и алюминия.

Существующие электрохимические способы позволяют получать оксиды [56-68] и гидроксиды металлов [69-73], оксидные системы [74-79], слоистые двойные гидроксиды [80-83] и перовскиты [84, 85] как в виде покрытий, так и в форме порошков.

Получение дисперсных оксидов металлов может проводиться в аппаратах разных конструкций с использованием различных исходных реагентов.

Оксиды металлов могут быть получены при проведении электрохимического процесса с использованием растворимого анода, изготовленного из того металла, оксид которого требуется получить. Напряжение на электрохимическую ячейку может подаваться от источника

постоянного, переменного, импульсного тока. Таким способом получают оксиды титана [86], цинка [87, 88], ниобия [89], ванадия [64] с использованием постоянного тока, оксид кобальта [90] – импульсного тока, оксиды цинка [91], меди [92-94], титана [93-95], кадмия [93, 94], алюминия [95] – переменного тока. Оксид железа предлагается получать анодным окислением стали с дополнительной ультразвуковой обработкой [96, 97].

При электрохимическом окислении с использованием постоянного тока в электролит приходится добавлять органические соединения, препятствующие агломерации частиц [86-90, 96, 97].

Оксида титана может быть получен электрохимическим растворением титанового анода в среде безводной многокомпонентной ионной жидкости на основе хлорида холина с последующим добавлением воды в электролит для гидролиза образующегося геля [98].

Электролиз может использоваться для получения алкоголятов металлов, которые при термообработке разлагаются до оксидов металлов [99, 100]. Последовательное электрохимическое растворение металлов из групп В (цинк, магний, никель, кобальт) и С (ниобий, тантал) при анодной поляризации с помощью постоянного тока в метил- или этилцеллозольве, содержащем в качестве электропроводной добавки целлозольват, А (барий, стронций), позволяет упростить процесс получения сложных оксидных композиций $AB_{1/3}C_{2/3}O_3$ в виде порошков или пленок [100]. Оксиды меди и цинка предлагается получать из ацетилацетонатов меди (II) и цинка (II) электролизом ацетилацетона и фоновго электролита в ацетонитриле, используя в качестве электродов металл, входящий в состав получаемого ацетилацетоната.

Введение органических соединений, как правило, обладающих низкой электропроводностью, приводит к увеличению энергозатрат на проведение электролиза.

Нестационарные условия при электролизе с использованием переменного тока способствуют формированию высокодисперсных оксидов [92, 94].

Разрабатываются способы получения материалов на основе оксидов двух металлов электрохимическим окислением растворимого анода. Материалы на основе оксидов меди и цинка получают из латуни в проточном электролизере. Латунная стружка с условным диаметром 2–3 мм, являющаяся анодом, погружена в раствор Na_2SO_4 . Суспензия, образующаяся при электролизе, подвергается фильтрованию, отмывке и сушке [74]. Основное ограничение данного способа заключается в том, что не для всех двойных систем существуют сплавы. Кроме того, помимо основных элементов, в состав сплава вводят легирующие добавки, которые могут также подвергаться электрохимическому окислению, препятствуя получению чистых материалов на основе оксидов двух металлов.

Синтез материала на основе оксидов железа и алюминия может проводиться с использованием как постоянного, так и переменного тока, в качестве анода предлагается использовать пластины из алюминия и железа, между которыми создан электрический контакт [79, 101].

Наибольшее распространение получили способы получения смешанных оксидов металлов, заключающиеся в анодном окислении одного из металлов в растворе соли другого металла [75-77] или в электрохимическом осаждении смеси оксидов из растворов солей при использовании инертных электродов [102, 103].

Одновременный электрохимический синтез оксидов алюминия и циркония проводится посредством непрерывной подачи алюмината натрия в раствор $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$. Процесс проводится в мембранном электролизере, в качестве электродов используются платина (анод) и сталь (катод) [75-77].

Композиционный материал, представляющий собой матрицу из оксида свинца (IV), в которую внедрен инертный оксид титана (IV), получают проведением электроосаждения покрытия из раствора, состоящего из нитрата

свинца и азотной кислоты, в который введен мелкодисперсный порошок оксида титана (IV) [78].

Слоистые двойные гидроксиды могут быть получены электрохимическим соосаждением из растворов солей металлов, преимущественно нитратов, как покрытия [81] или в форме порошков [68, 82].

Группой исследователей из г. Днепропетровск опубликован ряд работ по электрохимическому получению из растворов солей металлов, покрытий на стали, алюминии, состоящих из индивидуальных оксидов молибдена, ванадия [58-60], двойных оксидов металлов: $V_2O_5-Cr_2O_3$, [70], $MnO_2-Cr_2O_3$ [104], $V_2O_5-Co_2O_3$, $V_2O_5-MnO_2$ [105-107].

Электролиз также может проводиться в расплавах. Электрохимическое окисление тантала, титана, алюминия и циркония в хлоридно-нитратных расплавах позволяет получать как тонкие оксидные покрытия, так и порошки оксидов указанных металлов [108, 109]. Анодное окисление металлов проводилось в расплаве эвтектической смеси хлоридов натрия и цезия с добавлением нитрата натрия. Данный электролит находится в расплавленном состоянии при температуре 970 К. Поскольку температуры плавления солей значительно выше температур кипения растворов, широкое распространение электролиза в расплавах ограничивается высокими энергозатратами. Кроме того, при высоких температурах химическая неустойчивость ряда металлов и продуктов их окисления не позволяет использовать данных способ для получения их оксидов.

Разработан способ получения покрытий из многокомпонентных оксидов металлов, в соответствии с которым для осуществления электрохимического процесса используется асимметричный переменный ток. Покрытие на стали, состоящее из оксидов кобальта, железа, никеля и молибдена, получали проведением электролиза в растворе, содержащем сульфаты железа (III), кобальта и никеля, а также гептамолибдат аммония [110]. Для получения многокомпонентных оксидных материалов, содержащих оксид ванадия, в состав раствора для катодного обезжиривания

поверхности стеклоглуглерида вводи́ли метавана́дат натрия. В результате проведения электролиза в растворе сульфатов железа (III), кобальта, никеля и гептамолибдата аммония с использованием стеклоглуглерида, модифицированного оксидом ванадия, в качестве рабочего электрода, формируется покрытие, состоящее из оксидов молибдена, кобальт-ванадиевого оксида (CoV_3O_8), а также молибдатов никеля и кобальта [110, 111].

В Тамбовском государственном техническом университете проводятся исследования по электрохимическому окислению металлов с использованием переменного тока с целью получения дисперсных оксидов металлов [61]. Исследования направлены, в основном, на изучение закономерностей окисления никеля [112] и совместного окисления никеля и железом [113]. Установлено, что изменение частоты переменного тока позволяет варьировать скорость окисления никеля [114].

Использование ультразвукового излучения позволяет значительно увеличить скорость электрохимических процессов. Ультразвуковые колебания могут сообщаться раствору электролита или аноду. Эффект от воздействия ультразвукового поля на анод больше вследствие колебаний поверхности электрода, а также из-за затухания колебаний в растворе. Увеличение скорости растворения анодов обусловлено уменьшением анодного перенапряжения и депассивацией электродов вследствие перемешивающего и диспергирующего эффектов ультразвукового поля. При перемешивании выравнивается градиент концентраций и происходит отвод продуктов растворения анода из приэлектродного пространства, а диспергирование приводит к очищению поверхности анода, препятствуя формированию, в частности, оксидной пленки, снижающей активность поверхности [61].

Интенсификация растворения под действием ультразвука также может быть связаны с изменением механических свойств металла, таких как твердость и внутреннее напряжение.

Однако, перемешивающий эффект ультразвукового поля негативно сказывается на растворении металлов в случае, когда под действием ультразвука с поверхности металла удаляются вещества, способствующие его растворению. В таком случае в ультразвуковом поле не происходит увеличение скорости окисления металла при добавлении соединений, которые активируют электрохимический процесс в отсутствие ультразвука, или, наоборот, скорость пассивации металла увеличивается.

Если в описанных способах электрохимическое окисление металлов использовали растворы электролитов, то авторы работы [115] предлагают способ получения оксидов и гидроксидов меди, железа, цинка и никеля электролизом в деионизированной воде.

1.5 Использование переменного тока для получения оксидов металлов

Изначально исследования по электрохимическому окислению металлов в нестационарных условиях (с использованием переменного тока, импульсного тока, наложением переменного тока на постоянный) проводились с целью изучения коррозионной активности металлов или в рамках работ, имеющих фундаментальный характер и направленных на изучение кинетических закономерностей окисления металлов [116-118]. Возобновление интереса к нестационарному электролизу обусловлено изменением целей и задач – в настоящее время электролиз в нестационарных условиях рассматривается как способ получения оксидов, особенно многокомпонентных, обладающих набором очевидных преимуществ, в частности, по сравнению с электролизом на постоянном токе.

Исследования по электрохимическому окислению металлов с использованием переменного тока, проводимые в Томском политехническом университете, направлены на изучение кинетических закономерностей окисления металлов, а также состава и эксплуатационных характеристик продуктов электролиза [91, 94, 95].

Продукты переменного тока окисления металлов характеризуются большой площадью удельной поверхности, высокоразвитой пористой структурой, образованной преимущественно мезопорами, высокой термостойкостью.

Использование переменного тока дает возможность получать материалы на основе оксидов двух металлов в результате одновременного электрохимического окисления разных металлов. Это позволяет исключить загрязнение оксидов продуктами разрушения «инертных» электродов, а также упростить регенерацию или утилизацию электролитов, не содержащих соли металлов.

Кроме того, использование переменного тока промышленной частоты для получения оксидов металлов позволяет упростить аппаратное оформление процесса синтеза вследствие отсутствия выпрямителя переменного тока.

1.6 Постановка задач исследования

Согласно литературным данным одним из перспективных способом производства оксидов металлов является электрохимический. Варьирование условий проведения процесса электролиза позволяет изменять состав и свойства продуктов. В отличие от традиционных способов получения оксидов металлов, электрохимический способ позволяет получать особо чистые вещества в процессе электролиза, а не в результате очистки исходных реагентов.

Помимо возможности формирования нанодисперсных порошков, электролиз с использованием переменного тока частотой 50 Гц характеризуется технологическими и экономическими преимуществами вследствие устранения пассивации поверхности электродов, обуславливающего уменьшение затрат электрической энергии на процесс.

Отсутствие широкого практического применения электрохимических процессов с использованием переменного тока в промышленности

обусловлено отсутствием литературных данных о комплексных исследованиях кинетики и механизма процессов, а также обобщения и обоснования имеющихся результатов.

Цель работы: определение закономерностей процесса совместного электрохимического окисления меди и алюминия с использованием переменного тока промышленной частоты 50 Гц и разработка аппаратурно-технологической схемы образования дисперсных материалов с наноразмерными фазами.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Определение кинетических закономерностей процесса совместного окисления металлических меди и алюминия электролизом с использованием переменного тока.
2. Исследование влияния условий электролиза и температуры обработки на фазовый состав продукта совместного электрохимического окисления металлических меди и алюминия.
3. Определение зависимости характеристик пористой структуры (площадь удельной поверхности, суммарный объем пор, диаметр пор) полученных продуктов от плотности переменного тока частотой 50 Гц и концентрации раствора электролита.
4. Разработка методики расчёта основных параметров процесса и аппаратурного обеспечения электрохимического окисления металлических меди и алюминия, и аппаратурно-технологической схемы

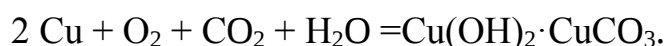
ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ, МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА И МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПРОДУКТОВ

2.1 Физико-химические свойства металлических меди и алюминия, оксидов меди и алюминия

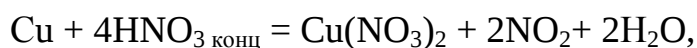
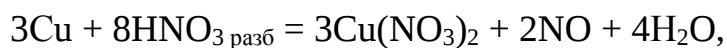
Медь – тяжелый розово-красный металл, мягкий и ковкий с температурой плавления 1083 °С, является хорошим проводником электрического тока.

Медь широко распространена в природе как в свободном состоянии, так и в виде различных соединений.

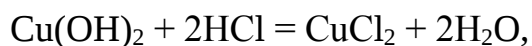
Во влажной атмосфере, содержащей углекислый газ, медь покрывается зеленоватым налетом основного карбоната меди:



При обычных условиях медь не взаимодействует с водой, растворами щелочей, соляной и разбавленной серной кислотой. Однако, медь растворяется в кислотах, являющихся сильными окислителями (например, азотная и концентрированная серная):

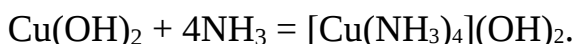


Соединения меди (II) – оксид CuO и гидроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$ – характеризуются высокой устойчивостью. Гидроксид меди (II) является труднорастворимым в воде веществом голубого цвета, которое вследствие амфотерности хорошо растворяется в кислотах и в концентрированных щелочах:

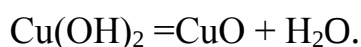


Соли, образующиеся при взаимодействии гидроксида меди (II) с кислотами, диссоциируют в растворе с образованием аквакомплексов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$.

Для меди (II) характерно образование комплексов. Если при взаимодействии гидроксида меди (II) со щелочью образуется анионный комплекс, то в растворе аммиака – катионный комплекс:



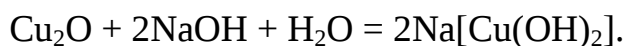
При нагревании гидроксид меди (II) разлагается, образуя оксид меди (II) черного цвета:



Гидроксид меди (I) не устойчив. Оксид меди (I) Cu_2O представляет собой красновато-коричневые кристаллы с кубической кристаллической решеткой, плотностью 6,1 г/см³, температура плавления 1242°C.

В воде не растворяется и не реагирует с ней. Имеет слабовыраженные амфотерные свойства с преобладанием основных.

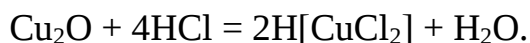
Взаимодействует с растворами щелочей с образованием гидроксокомплексов:



В водных растворах аммиака образует гидроксид диамминмеди (I):



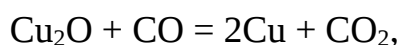
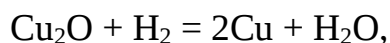
С соляной кислотой взаимодействует с образованием дихлорокупрата (I) водорода:

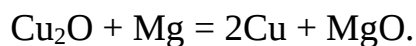


В разбавленной серной кислоте диспропорционирует, образуя сульфат меди (II) и металлическую медь:

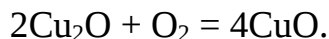


Восстанавливается водородом, угарным газом и активными металлами до металлической меди:

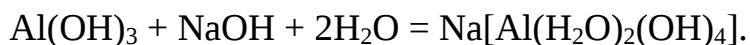
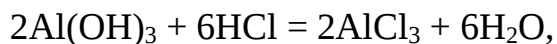




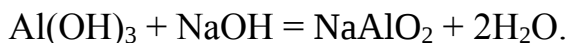
При нагревании окисляется кислородом воздуха:



Алюминий – серебристо-белый металл, обладает высокой теплопроводностью, хорошей электропроводностью, пластичностью, легко поддается механической обработке. Имеет гранецентрированную кристаллическую решетку, которая относится к кубической системе. Гидроксид алюминия является амфотерным соединением, поэтому практически нерастворим в воде. Свежеполученный гидроксид растворяется в кислотах и щелочах с образованием средних и комплексных солей, соответственно:



При сплавлении с сухими щелочами образуются метаалюминаты:



Гидроксид алюминия не взаимодействует с раствором аммиака.

Оксид алюминия Al_2O_3 – белый тугоплавкий порошок, температура плавления 2044°C , температура кипения 3530°C , плотность 4 г/см^3 . Существует несколько кристаллических модификаций оксида алюминия.

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – амфотерный оксид, химически инертен, благодаря своей прочной кристаллической решетке, не растворяется в воде, не взаимодействует с растворами кислот и щелочей и может реагировать только с расплавленной щелочью. Другие формы Al_2O_3 более активны, могут реагировать с растворами кислот и щелочей.

Для определения термодинамически устойчивых форм существования элементов (ионов, молекул и металлов) в растворах при различных значениях водородного показателя pH и окислительно-восстановительного потенциала пользуются диаграммами Пурбе. Из диаграммы системы алюминий–вода следует, что в нейтральной среде термодинамически стабильными

соединениями являются оксид и гидроксид алюминия. Для меди стабильными соединениями являются оксиды Cu_2O и CuO [119].

Сопоставление диаграмм Пурбе для двух элементов позволяет предсказать окислительно-восстановительные реакции между их соединениями.

Диаграммы Пурбе не применимы для предсказания образования термодинамически неустойчивых (метастабильных соединений), являющихся продуктами синтеза в нестационарных условиях.

В работе использовали медь марки М1 [120] с содержанием $\text{Cu}+\text{Ag}$ не менее 99,5 % и алюминий марки А0 [121] с содержанием алюминия не менее 99 %, составы которых представлен в таблицах 2.1 и 2.2, соответственно.

Таблица. 2.1 – Химический состав меди марки М1

Cu+Ag, не менее	Примеси, не более									
	Bi	Fe	Ni	Zn	Sn	Sb	As	Pb	S	O ₂
99,90	0,001	0,006	0,002	0,004	0,002	0,002	0,002	0,005	0,004	0,05

Таблица 2.2 – Химический состав алюминия марки А0

Al, не менее	Примеси, не более						
	Si	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Прочие примеси, каждой в отдельности
99,00	0,95	0,05	0,05	0,05	0,10	0,02	0,03

Предельные отклонения толщины листов меди [122] и алюминия [123] в зависимости от номинального значения представлены в Приложении А.

При электролизе с использованием переменного тока происходит окисление металла в анодный полупериод тока по реакции (2.1) и его восстановление в катодный полупериод тока по реакции (2.2), а также протекают различные катодно деполяризующие реакции, в частности восстановление водорода [124]:



$$\overleftarrow{i}_{Me} = \overrightarrow{i}_{Me} + \overrightarrow{i}_H + \sum \overrightarrow{i} , \quad (2.3)$$

$$i_{кор} = \overleftarrow{i}_{Me} - \overrightarrow{i}_{Me} = \overrightarrow{i}_H + \sum \overrightarrow{i} , \quad (2.4)$$

где $\overleftarrow{i}_{Me}$ – скорость реакции окисления металла; $\overrightarrow{i}_{Me}$ – скорость реакции восстановления металла; $\overrightarrow{i}_H$ – скорость реакции разряда ионов водорода; $\sum \overrightarrow{i}$ – скорость катодно деполяризующих реакций.

Согласно уравнению (2.4) скорость разрушения металла определяется скоростью протекания катодно деполяризующих реакций.

Стандартные электродные потенциалы меди и алюминия составляют $E^o_{Cu^{2+}/Cu} = +0,34$ В, $E^o_{Al^{3+}/Al} = -1,66$ В, соответственно [125].

Из электрохимического ряда напряжения металлов следует, что алюминий, являясь электроотрицательным металлом, обладает пониженной окислительной способностью, а электроположительная медь расположена правее от водорода и обладает повышенной окислительной способностью.

Таким образом, при электрохимическом окислении алюминия основным катодным процессом будет образование водорода, а при окислении меди в катодный полупериод тока восстанавливаются преимущественно ионы меди (таблица 2.3).

Таблица 2.3 – Основная катодная реакция при переменноточковом окислении металлов

Потенциал металлического электрода с учетом поляризации, В	Основная катодная реакция
< 0 (Al, Ti, Mg, Zr)	Разряд ионов водорода $2H^+ + 2e = H_2$
> 0 (Cu, Pb, Sn, Fe, Zn)	Разряд ионов металла $Cu^{2+} + 2e = Cu$

2.2 Методика проведения экспериментов

Исследование кинетики процесса получения фазовых оксидов меди и алюминия электролизом с использованием переменного тока промышленной частоты проводилось по методике [93], позволяющей определить скорость окисления металлов при любых изменениях параметров процесса электролиза.

В отличие от электролиза на постоянном токе при использовании переменного тока полярность электродов меняется во времени с заданной частотой (при частоте 50 Гц полярность электродов изменяется 50 раз в секунду), следовательно, на одном и том же электроде протекают процессы окисления и восстановления.

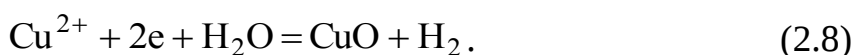
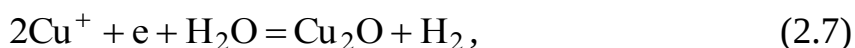
Окисление меди происходит в две стадии, поскольку для непосредственного перехода $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ требуется преодоление энергетического барьера. Литимирующей стадией процесса окисления меди является окисление меди по реакции [126]:



Вследствие быстрой перезарядки поверхности электрода при проведении процесса с использованием переменного тока, вторая стадия процесса окисления меди не успевает происходить:



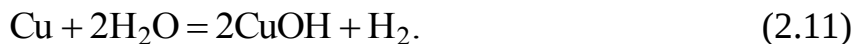
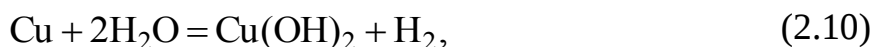
Ионы меди в водном растворе вступают во взаимодействие по следующим реакциям:



Помимо восстановления меди в катодный полупериод происходит восстановление водорода из воды:



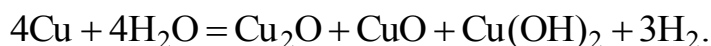
При взаимодействии ионов меди и гидроксид ионов, формирующихся по реакциям 2.5, 2.6 и 2.9, соответственно, образуются гидроксиды меди. Суммарные реакции представлены ниже:



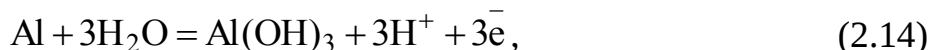
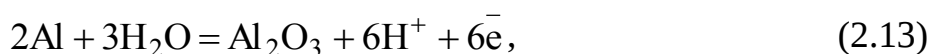
Вследствие термодинамической нестабильности, гидроксид меди (I) переходит в оксид меди (I) по реакции:



Суммарный процесс электрохимического окисления меди описывается следующим уравнением:



Электрохимическое окисление алюминия протекает по следующим реакциям:



В анодный полупериод протекает побочный процесс выделения кислорода за счет разложения воды:



Уравнения (2.5–2.17) позволяют определить количество выделившегося водорода, эквивалентное количеству окисленного металла. Для количественного определения водорода в составе газа, выделяющегося при электролизе, необходимо использовать метод, который характеризуют высокая чувствительность, точность, экспрессность, а также малый размер анализируемой пробы. Наиболее приемлемым с учетом перечисленных требований, можно считать метод газовой хроматографии, который

позволяет наблюдать за развитием процесса электролиза в ячейке с момента, предшествующего наложению поля. Очевидным достоинством данного метода является непрерывная регистрация изменения концентрации водорода, дающая возможность в каждом эксперименте получить отдельную кинетическую кривую.

Исследования влияния технологических параметров (плотность переменного тока, температура, состав и концентрация раствора электролита) на скорость окисления металлических электродов проводились на экспериментальной лабораторной установке [93], схема которой представлена на рисунке 2.1.

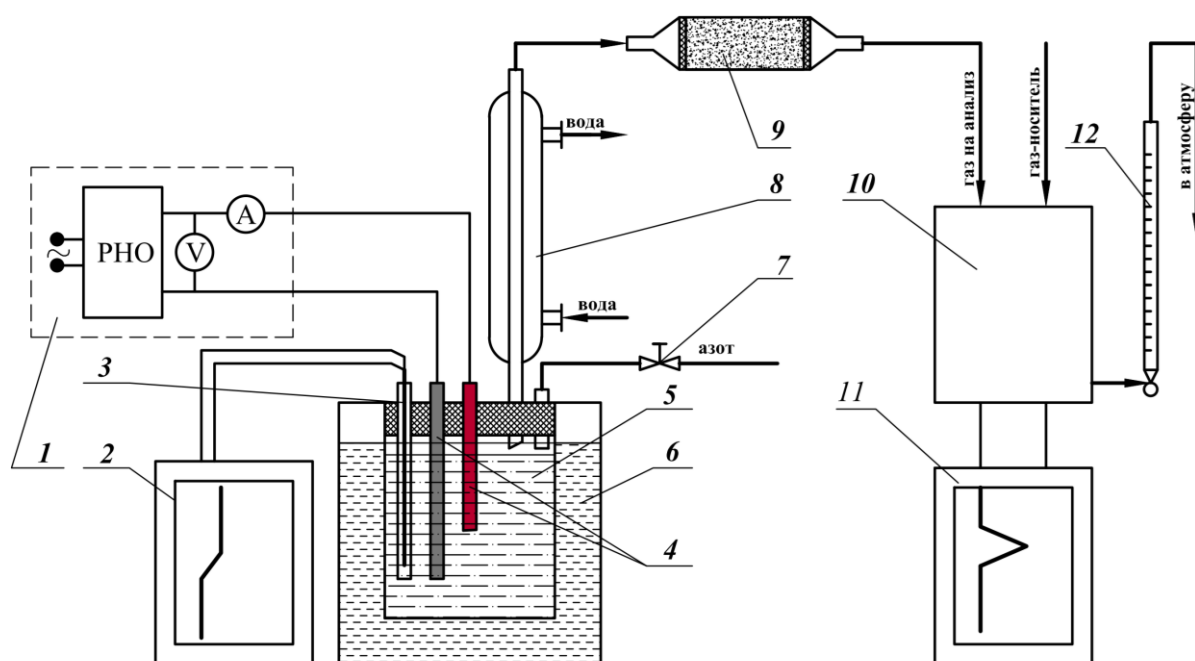


Рисунок 2.1 – Схема экспериментальной установки
для получения оксидов металлов:

- 1 – измерительно-управляющая цепь; 2 – прибор контроля и записи температуры; 3 – термопара; 4 – металлические электроды;
5 – электрохимическая ячейка; 6 – термостат; 7 – вентиль; 8 – конденсатор;
9 – осушающая колонка; 10 – термостат колонок хроматографа;
11 – потенциометр; 12 – пенный расходомер

В ходе экспериментов медные и алюминиевые электроды **4** с предварительно подготовленной поверхностью [93] взвешивали на аналитических весах, помещали в герметичную ячейку **5** с раствором электролита и подключали к измерительно-управляющей цепи **1**. Азот, используемый в качестве носителя газообразных продуктов к детектору хроматографа, подавался в ячейку под давлением. Стабильный расход азота устанавливался по пенному расходомеру **12** с помощью вентиля **7**. Для поддержания заданной температуры ячейка помещалась в термостат **6** типа UTU-4, температура в котором поддерживалась с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$ и контролировалась по показаниям вторичного прибора **2**. После достижения заданной температуры и полного вытеснения азотом воздуха из газовой линии снималась контрольная хроматограмма газа с помощью детектора по теплопроводности хроматографа.

Ввод пробы осуществлялся с помощью крана-дозатора. В качестве сорбента применялись молекулярные сита типа *NaA*. Для удаления влаги из газа на выходе из ячейки установлены конденсатор **8** и осушающая колонка с хлоридом кальция **9**. После установления заданной плотности переменного тока на электродах, начинался отсчёт времени. Через равные промежутки времени в течение всего эксперимента анализировались пробы газа из ячейки и измерялся его расход. По полученным хроматограммам рассчитывалось содержание водорода в газе.

После завершения эксперимента измерительно-управляющая цепь отключалась, электроды вынимались из ячейки, их поверхность очищалась от остатков продуктов реакции по методике, описанной в [93], высушивались и взвешивались.

Для расчёта количества выделившегося водорода в i -й отрезок времени использовалась следующая формула:

$$m_i^{H_2} = G_2 \cdot n_{H_2} \cdot \rho_{H_2}^t \cdot \tau_i, \quad (2.18)$$

где $m_i^{H_2}$ – масса выделившегося водорода за i -й отрезок времени, г;
 G_2 – общий расход газа, $\text{дм}^3/\text{с}$; n_{H_2} – относительное содержание водорода в

газе; $\rho_{H_2}^t$ – плотность водорода при температуре газа и атмосферном давлении, г/дм³; τ_i – интервал времени, с.

Поскольку ранее проведённые исследования свидетельствуют о том, что плотность водорода в большей степени зависит от изменения температуры, чем от атмосферного давления, часть газовой линии перед расходомером термостатировалась с помощью блока хроматографа **10** и поддержания постоянной температуры газа, равной 30 °С. С учетом температурной поправки, плотность водорода в этих условиях будет постоянной и равной 0,0811 г/дм³. Эта величина использовалась в расчетах.

Используя выражения, приведённые в работе [93], и уравнения (2.5 – 2.17), количества окисленных меди и алюминия в единицу времени рассчитываются по формуле:

$$m_i^{Me} = \frac{M_{Me}}{M_{H_2}} \cdot m_i^{H_2}, \quad (2.19)$$

где M_{Me} , M_{H_2} – молекулярные массы металла и водорода, г/моль; $m_i^{H_2}$ – масса выделившегося водорода, г.

Общее количество водорода, выделившегося в результате реакции, определится выражением (2.20), а окисленного металла выражением (2.21):

$$m_{H_2} = \sum_{i=1}^K m_i^{H_2}, \quad (2.20)$$

$$m_{Me} = \sum_{i=1}^K m_i^{Me}. \quad (2.21)$$

Описанная методика позволяет проводить одновременное количественное определение содержания кислорода в газе, выходящем из ячейки; это дает возможность, при необходимости, вводить соответствующие поправки в расчеты.

При индивидуальном окислении меди или алюминия изменение концентрации водорода в пространстве над раствором электролита, в сочетании с известным составом полученного продукта является количественной характеристикой процесса окисления соответствующего

металла. При совместном окислении меди и алюминия отсутствует возможность полностью разделить потоки водорода, образующегося при окислении металлов разной природы. Таким образом, содержание водорода в отходящих газах позволяет получить информацию, необходимую для изучения скорости окисления металла при его совместном окислении с металлом другой природы только в случае, когда известен состав продуктов электролиза.

При проведении экспериментальных исследований установлено, что основная часть продуктов окисления переходит в раствор в виде высокодисперсного порошка и образует суспензию, а часть, как правило, остаётся на поверхности электрода. Гравиметрический метода не позволяет учесть и количественно оценить все изменения, которые происходят на электродах, следовательно, установить динамику уменьшения их массы. Другие методы [127], либо не обладают достаточной точностью, либо слишком длительны или громоздки.

Скорость процесса окисления меди и алюминия рассчитывалась по количеству окисленного металла в единицу времени, отнесённого к рабочей поверхности соответствующего электрода:

$$q = \frac{m_{Me}}{S_{Me} \cdot \tau}. \quad (2.22)$$

где m_{Me} – масса окисленного металла (Me – медь или алюминий), г; S_{Me} – рабочая поверхность металлического электрода, см²; τ – время процесса, ч.

2.3 Методы анализа продуктов электрохимического окисления меди и алюминия с использованием переменного тока

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился с помощью дифрактометра ДРОН 3М в следующих условиях: длина волны излучения 1.54184 Å ($\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение), $I = 25$ мкА, $U = 35$ кВ, скорость съёмки – 4 °/мин, интервал сканирования от 10° до 70°. Идентификация фаз, входящих в состав

образцов, проводилась с помощью базы данных PDF 2. Рентгенографический анализ фазового состава, размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) проводился с использованием базы данных PCPDFWIN, а также программы полнопрофильного анализа «Powder Cell 2.4».

ИК-спектры пропускания получали с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet 5700 на приставке диффузного отражения в KBr в диапазоне волнового числа $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} .

Микрофотографии получены с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-7500FA.

Термообработка образцов на воздухе проводилась в электропечи СНОЛ-1,6.2,5.1/10-ИЗМ в течение 6 ч при температурах 110, 250, 400, 650, 800 и 900 °С на основании результатов термического анализа о фазовых превращениях [128].

Характеристики пористой структуры (площадь удельной поверхности, объем пор, распределение пор по размерам) определяли по изотермам адсорбции-десорбции азота (метод БЭТ), полученным при 77 К (прибор NOVA, Station, 2.11). Перед измерениями навеска образца (0,8–1,2 г) тренировалась в среде газообразного азота в течение 17 часов при температуре 150 °С. Измерения проводились в интервале равновесных относительных давлений паров азота $P/P_0 = 0.05\text{--}0.33$. Посадочная площадка молекулы азота в заполненном монослое принималась равной 0.162 нм^2 . Погрешность измерения величины площади удельной поверхности составляет ± 2.8 отн. %. Суммарный объем пор определялся по величине адсорбции при $P/P_0 = 0.999$.

Для проведения термогравиметрического анализа (ТГ) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) использовался прибор SDT Q600, нагрев со скоростью 10 °С/мин проводился в атмосфере воздуха от комнатной температуры до 600 или до 1000 °С.

ГЛАВА 3. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

3.1 Влияние состава и концентрации электролита на скорость электрохимического окисления меди и алюминия

Из литературных источников и результатов работ, проводимых на кафедре общей химии и химической технологии Томского политехнического университета (ОХХТ ТПУ), известно, что на скорость электрохимического окисления металлов с использованием переменного тока влияет ряд факторов и режимных параметров электролиза. Наиболее существенное влияние оказывают состав и концентрация электролита, плотность тока и температура, при этом влияние плотности тока преобладает [91, 94, 95, 129].

Одним из определяющих факторов при проведении процесса электрохимического окисления металлов является природа электролита. Для наиболее эффективного протекания процесса электрохимического окисления и получения продуктов с определенными качественными характеристиками электролит должен удовлетворять ряду требований:

1. Высокая электропроводность.
2. Наличие в растворах электролитов кислородсодержащих соединений.
3. Нерастворимость металлов и их оксидных форм в растворах электролитов.
4. Формирование пористого слоя продуктов окисления на поверхности электродов.
5. Минимальное содержание нежелательных примесей.
6. Простота отмывки продуктов окисления от ионов электролита.

Для выбора оптимального состава электролита следует также учитывать возможность достижения максимальной производительности

процесса при минимальных затратах мощности, стоимость и трудоёмкость производства электролита.

Согласно результатам ранее проведенных исследований [94], требованиям, предъявляемым к электролитам для электрохимического окисления меди и алюминия, в наибольшей степени удовлетворяют гидроксид натрия и хлорид аммония, соответственно. Однако, электролит, наиболее подходящий для электрохимического окисления одного металла с использованием переменного тока, не целесообразно применять для окисления другого металла.

В растворе щелочи алюминий растворяется в отсутствие внешнего источника тока. В концентрированных растворах происходит взаимодействие продуктов окисления со щелочью с формированием алюминатов. В растворах солей аммония (хлорид, нитрат аммония) помимо выделения аммиака в атмосферу, формируются устойчивые растворимые в воде аммиачные комплексы меди $\text{Cu}(\text{NH}_3)_x^{2+}$ вместо оксида меди. Кроме того, в растворе нитрата аммония алюминий разрушается неравномерно: образуются глубокие полости большого диаметра, нарушающие равномерность распределения плотности тока по поверхности электрода. Таким образом, не происходит формирование фазовой смеси оксидов металлов из продуктов окисления, являющееся одной из задач исследований.

В растворе ацетата натрия как при индивидуальном окислении алюминия, так и при совместном с медью, на поверхности алюминиевых электродов формируется плотный слой продуктов окисления, который снижает скорость процесса окисления алюминия в 1,5–2 раза по сравнению с окислением в растворе хлорида натрия и значительно увеличивает напряжение на ячейке (в 3–3,7 раз) (таблица 3.1). Электролиз проводился при плотности тока 1 А/см^2 , температуре 90°C и расстоянии между электродами 10 мм.

Использование раствора ацетата натрия для электрохимического окисления меди также сопровождается увеличением напряжения

(в 2–3,5 раза), при этом формирование плотного слоя продуктов окисления на поверхности медного электрода вызывает уменьшение скорости окисления меди на 30 % в растворе с концентрацией 3 % мас., и в 3 раза в растворе с концентрацией 15 % мас.

Таблица 3.1 – Скорость индивидуального электрохимического окисления меди и алюминия в растворах хлорида и ацетата натрия

Электролит	Металл	Концентрация раствора электролита, % мас.			
		3		15	
		Скорость окисления металла, г/(см ² ·ч)	Напряжение, В	Скорость окисления металла, г/(см ² ·ч)	Напряжение, В
NaCl	Cu	0,050	4,7	0,017	2,5
	Al	0,320	20,0	0,320	18
CH ₃ COONa	Cu	0,035	16,7	0,006	5,2
	Al	0,150	73,4	0,210	53,2

Увеличение напряжения, необходимое для преодоления сопротивления слоя продуктов окисления на поверхности алюминия, вызывает поляризацию меди до потенциалов, при которых основным катодным процессом является процесс восстановления водорода, а не металла [130]. В результате, выход продуктов окисления меди значительно возрастает. Однако, высокое напряжение, следовательно, энергозатраты на проведение процесса электролиза, является причиной экономической нецелесообразности использования ацетата натрия в качестве электролита для проведения совместного электрохимического окисления меди и алюминия.

Требованиям, предъявляемым к электролитам, удовлетворяют только хлориды натрия и калия. Другие электролиты не только не удовлетворяют какому-либо требованию, но и характеризуются значительно более низкими значениями скорости окисления металлов (таблица 3.2), проводимого при

плотности тока 1 А/см², температуре 90 °С и расстоянии между электродами 10 мм.

Таблица 3.2 – Скорость совместного электрохимического окисления меди и алюминия в растворах различных электролитов

Электролит	Металл	Концентрация раствора электролита, % мас.			
		3		15	
		Скорость окисления металла, г/(см ² ·ч)	Напряжение, В	Скорость окисления металла, г/(см ² ·ч)	Напряжение, В
NaCl	Cu	0,163	16,2	0,012	6,7
	Al	0,337		0,334	
KCl	Cu	0,091	20,0	0,0095	8,5
	Al	0,335		0,341	
NH ₄ Cl	Cu	0,076	28,6	0,048	7,5
	Al	0,316		0,375	
Na ₂ CO ₃	Cu	0,001	17,5	0,006	9,4
	Al	0,179		0,136	
CH ₃ COO Na	Cu	0,491	46,2	0,482	21,5
	Al	0,220		0,128	

При электрохимическом окислении металлов в растворе карбоната натрия осаждение порошкообразного продукта окисления меди не наблюдалось, поскольку скорость окисления меди очень низкая.

Из электролитов, удовлетворяющих всем требованиям, наиболее подходящим для совместного окисления меди и алюминия является хлорид натрия, поскольку обеспечивает более высокие скорости окисления металлов при меньшем напряжении на ячейке. Большая скорость окисления меди и меньшее напряжение при проведении процесса в растворе хлорида натрия обусловлены влиянием катиона на скорость окисления. Разрушение

гидратной оболочки ионов металлов под действием переменного тока увеличивает их подвижность в ряду уменьшения радиуса иона $K \rightarrow Na \rightarrow Li$ вследствие уменьшения релаксационного эффекта и снижения перенапряжения металлов [126].

Исходя из экономических соображений, нижний предел концентрации раствора хлорида натрия ограничен соотношением скорости процесса окисления металла (q , г/(см²·ч)) и энергетических затрат на проведение процесса. В таблице 3.3 представлено относительное изменение скорости окисления меди в растворах хлорида натрия с концентрациями 0,5; 1,0 и 3,0 % мас. при температуре 90 °С, и затрат электрической энергии, выраженных в процентах. Из данных таблицы следует, что при снижении концентрации раствора электролита скорость окисления меди возрастает в меньшей степени, чем энергозатраты на процесс.

Таблица 3.3 – Изменение скорости окисления меди и энергетических затрат на процесс в растворах низких концентраций

C_{NaCl} , % мас.	q , г/(см ² ·ч)	Относительное изменение скорости, %	U , В	Относительное изменение энергозатрат, %
0,5	0,1021	186	30,5	315
1,0	0,0826	151	17,7	183
3,0	0,0549	100	9,7	100

Верхний предел концентрации ограничен предельной растворимостью хлорида натрия в воде, которая составляет 26,3 % мас.

Полученные кинетические зависимости скорости индивидуального электрохимического окисления меди в растворе хлорида натрия от концентрации раствора электролита представлены на рисунке 3.1. Во всем интервале температур скорость окисления меди снижается с ростом концентрации хлорида натрия вследствие снижения молярной

электропроводности, обусловленного электрофоретическим и релаксационным эффектами.

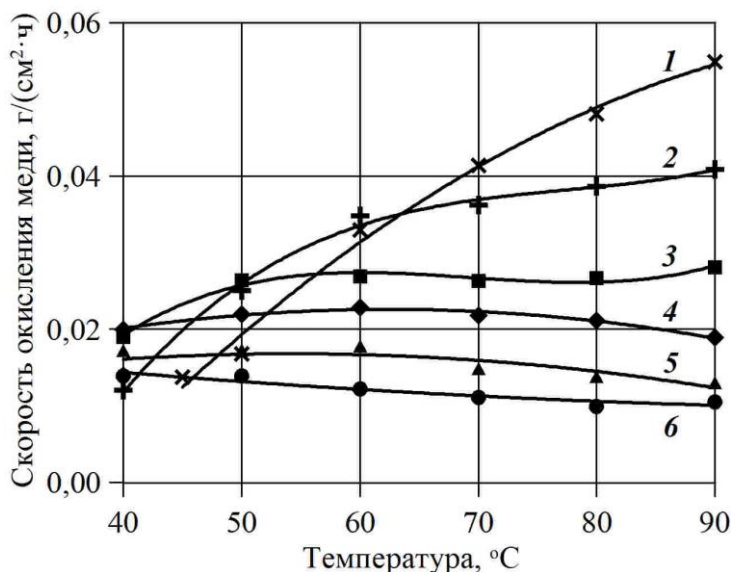


Рисунок 3.1 – Зависимость скорости электрохимического окисления меди с использованием переменного тока от температуры при $i = 1 \text{ А/см}^2$ и концентрации раствора NaCl: 3 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5), 25 (6) % мас.

При окислении металлов в условиях отсутствия возможности протекания каких-либо катодных процессов кроме восстановления металла и выделения водорода, смещение потенциала электрода до значения потенциала образования водорода позволяет интенсифицировать процесс окисления металла. Этого можно добиться изменением плотности тока, поскольку с ростом плотности тока увеличивается как поляризация электрода в момент изменения направления тока, так и продолжительность деполяризации электрода [126].

Результаты исследования влияния концентрации электролита и температуры проведения процесса электролиза на скорость совместного окисления меди и алюминия представлены на рисунках 3.2 и 3.3 [130].

Скорость окисления алюминия не зависит от концентрации раствора электролита и линейно увеличивается от 0,30 до 0,35 г/(см²·ч) в интервале температур 50–90 °C.

Снижение скорости окисления меди с ростом концентрации раствора электролита ожидаемо, поскольку для сильных электролитов наблюдается явно выраженное снижение молярной электропроводности с ростом концентрации их растворов, обусловленное электрофоретическим и релаксационным эффектами.

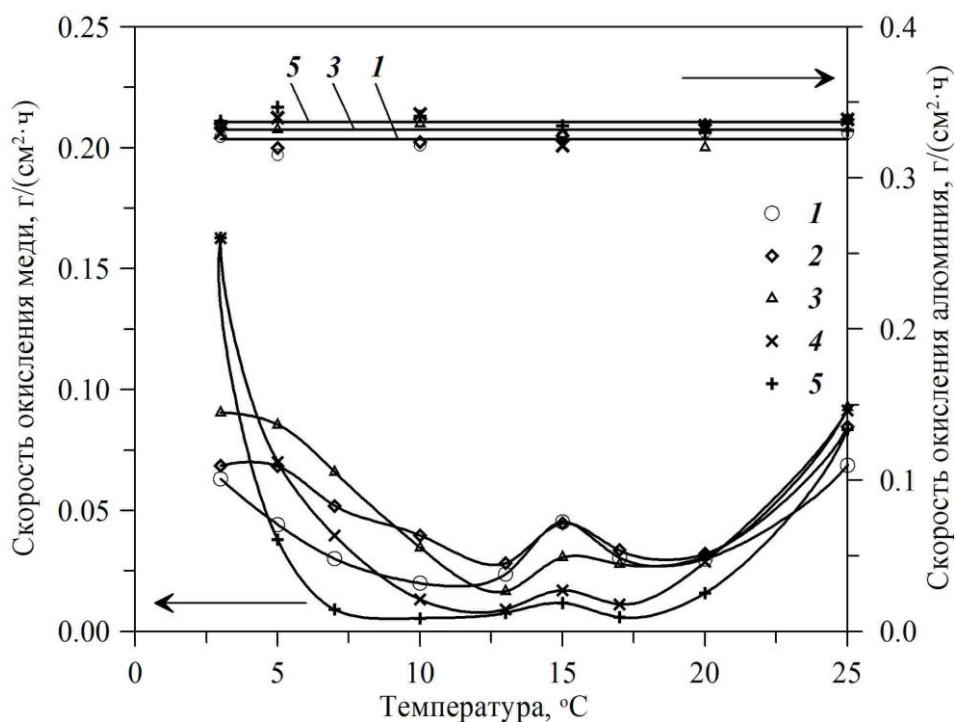


Рисунок 3.2 – Зависимость скоростей совместного электрохимического окисления меди и алюминия от концентрации раствора хлорида натрия при $i = 1 \text{ А/см}^2$ и температуре синтеза 70 (1), 75 (2), 80 (3), 85 (4), 90 °C (5)

Независимо от концентрации раствора электролита, температурная зависимость скорости окисления меди имеет максимум, температура достижения которого снижается с увеличением концентрации раствора. В процессе окисления меди и алюминия при температурах 50 и 60 °C на поверхности алюминиевого электрода формируется плотный слой продуктов окисления. При более высоких температурах этот слой становится менее плотным и легче удаляется с поверхности электрода, кроме того, формируется рыхлый слой, содержащий продукты окисления меди. Проведение процесса при температурах, превышающих температуры

достижения максимальной скорости окисления, сопровождается формированием слоя продуктов окисления, не содержащего соединения меди, но удаляющегося значительно легче, чем слой, формирующийся при температурах < 60 °С. Частичное выпрямление переменного тока вследствие формирования слоя продуктов окисления, по-видимому, является одной из причин увеличения скорости окисления меди.

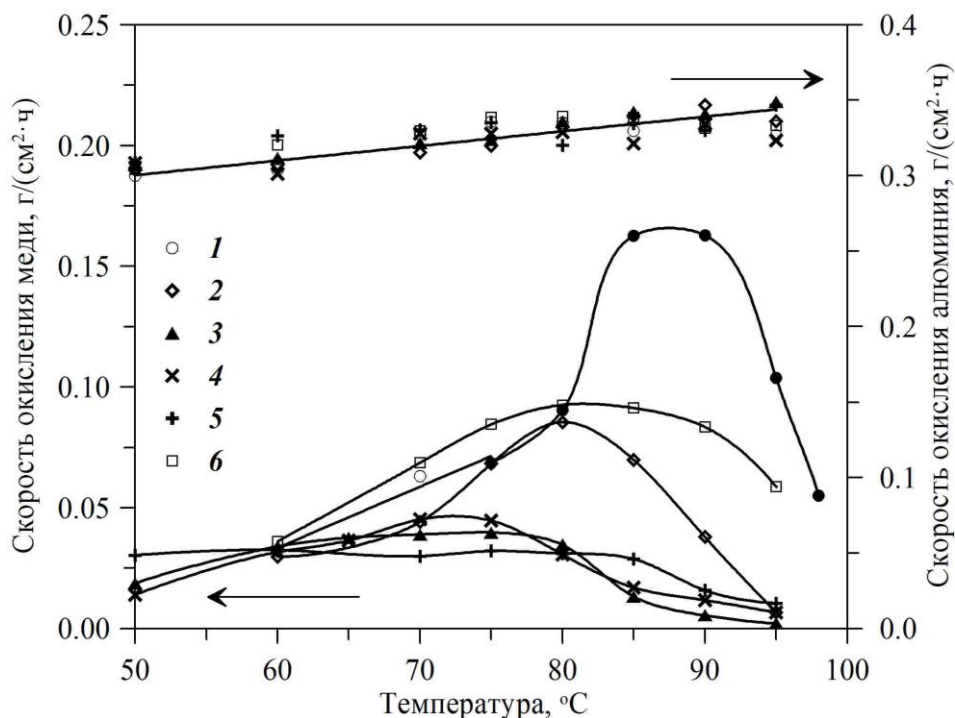


Рисунок 3.3 – Зависимость скоростей совместного электрохимического окисления меди и алюминия в растворе хлорида натрия от температуры при $i = 1$ А/см² и концентрации раствора электролита 3 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5) и 25 (6) % мас.

Согласно литературным данным, суспензии наночастиц обладают более высокой теплопроводностью по сравнению с чистой жидкостью. Такие суспензии получили название нанофлюиды [131]. Не исключено влияние изменения теплопроводности суспензии оксидов меди и алюминия, представляющей собой нанофлюид, на температурную зависимость скорости окисления металлов [132].

3.2 Влияние плотности тока на скорость электрохимического окисления меди и алюминия

На рисунке 3.4 представлены результаты электрохимического окисления меди с использованием переменного тока в растворе хлорида натрия с концентрацией 20 % мас. при температуре 70 °С. Скорость процесса окисления одного медного электрода определяется плотностью тока на нем и не зависит от плотности тока на другом медном электроде [133].

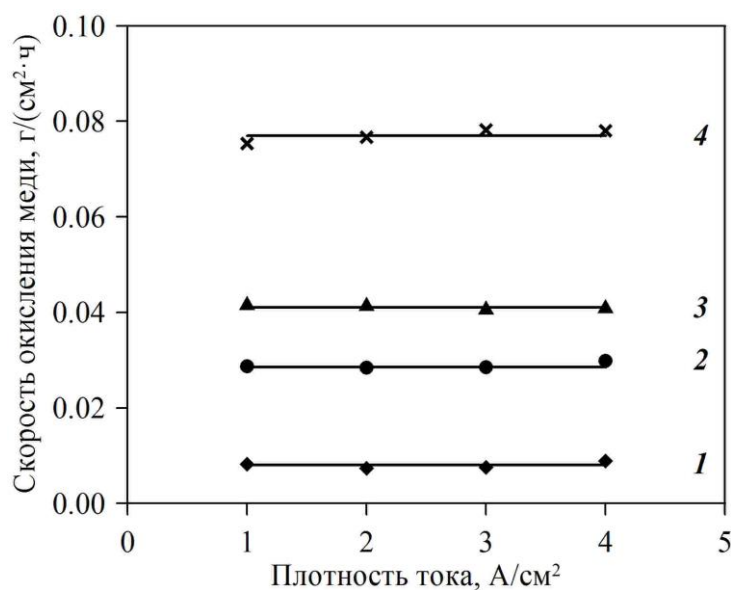


Рисунок 3.4 – Зависимость скорости окисления в растворе хлорида натрия (20 % мас., 70 °С) одного медного электрода от плотности тока на другом медном электроде при плотности тока на первом медном электроде 1 (1), 2 (2), 3 (3) и 4 (4) А/см²

Увеличение плотности тока на одном из электродов при том же или ином значении плотности тока на другом электроде позволяет интенсифицировать процесс окисления меди, вместе с тем варьированием плотности тока не удастся значительно увеличить скорость окисления меди.

При совместном окислении меди и алюминия в растворе хлорида натрия с концентрацией 20 % мас. при температуре 70 °С (температура, при которой скорость окисления меди максимальна в растворе данной концентрации, рисунок 3.3) скорость окисления медного электрода

значительно зависит от плотности тока на алюминиевом электроде (рисунок 3.5), в то время как скорость окисления алюминия определяется плотностью тока только на алюминиевом электроде (рисунок 3.6).

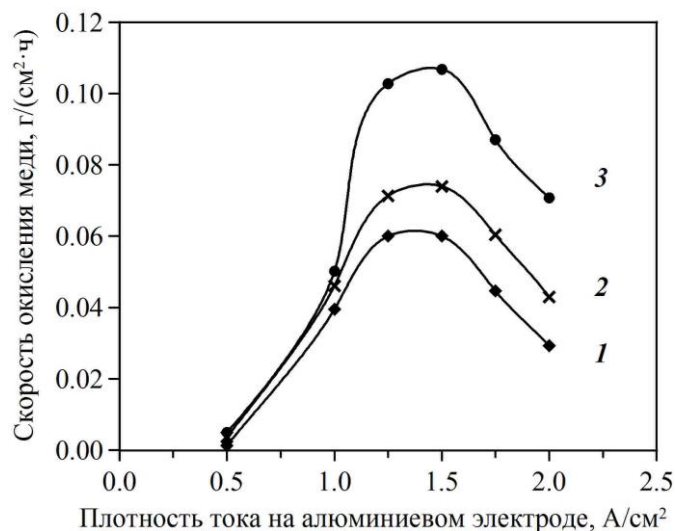


Рисунок 3.5 – Зависимость скорости окисления медного электрода в растворе хлорида натрия (20 % мас., 70 °С) от плотности тока на алюминиевом электроде при плотности тока на медном электроде

1,0 (1), 2,0 (2) и 2,5 (3) А/см²

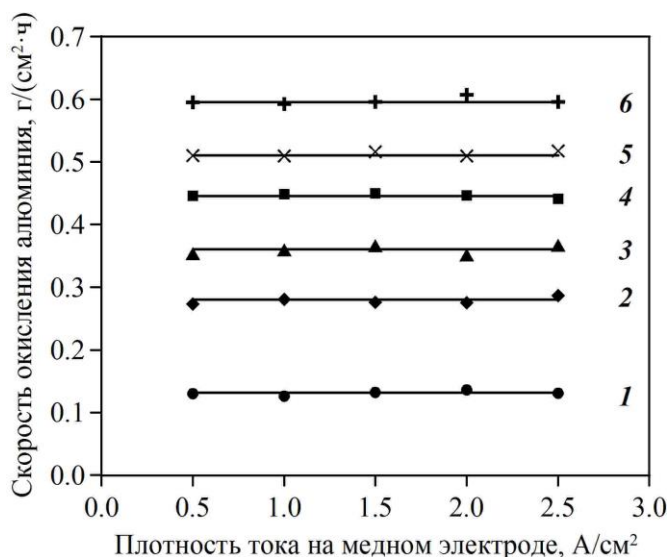


Рисунок 3.6 – Зависимость скорости окисления алюминиевого электрода в растворе хлорида натрия (20 % мас., 70 °С) от плотности тока на медном электроде при плотности тока на алюминиевом электроде

0,5 (1), 1,0 (2), 1,25 (3), 1,5 (4), 1,75 (5) и 2,0 (6) А/см²

Независимо от плотности тока на алюминиевом электроде (i_{Al}) скорость окисления меди увеличивается с ростом плотности тока на медном электроде (i_{Cu}). При $i_{Al}=0,5$ А/см² скорость окисления меди низкая и слабо зависит от i_{Cu} вследствие того, что в этих условиях преимущественной катодной реакцией является реакция восстановления ионов меди. Скорость процесса окисления медного электрода определяется кислородной деполяризацией [134]. Увеличение скорости окисления меди при больших значениях плотности тока на алюминиевом электроде происходит из-за того, что возрастает продолжительность деполяризации после поляризации электрода до потенциала образования водорода вследствие увеличения напряжения в системе для преодоления сопротивления слоя продуктов окисления на поверхности алюминиевого электрода.

Проведение процесса совместного окисления металлов при $i_{Al} = 1$ А/см² увеличивает скорость окисления меди в 10–30 раз от 0,001–0,004 г/(см²·ч) до 0,040–0,046 г/(см²·ч), а при $i_{Al} = 1,5$ А/см² – в 1,5–2,0 раз (относительно значений, достигнутых при 1 А/см²) до 0,063–0,074 г/(см²·ч). Дальнейшее увеличение i_{Al} не позволяет интенсифицировать процесс окисления меди. Наоборот, скорость окисления меди ниже максимальных значений, достигаемых при $i_{Al} = 1,5$ А/см², на 18–25 % при $i_{Al} = 1,75$ А/см² и на 34–50 % при $i_{Al} = 2$ А/см² (рисунок 3.5).

Снижение скорости окисления меди с ростом плотности тока на алюминиевом электроде объясняется следующим. Для того, чтобы провести процесс совместного электрохимического окисления меди и алюминия при разных плотностях тока на медном и алюминиевом электродах, площади рабочих поверхностей должны иметь разные значения: чем меньше площадь, тем больше плотность тока. Следовательно, чем больше разность плотностей тока, тем больше отличаются площади. Поскольку в работе использовали металлические пластины из меди и алюминия равной ширины (20 мм), изменение площади происходило за счет изменения глубины погружения электрода. При плотности тока более 1,5 А/см² вследствие значительного

различия высоты рабочих частей электродов нарушается равномерность распределения тока по поверхности [135], следовательно, равномерность окисления медного электрода по высоте.

Независимость скорости окисления алюминия от плотности тока на медном электроде свидетельствует об отсутствии влияния описанной выше поляризации на соотношение скоростей восстановления водорода и алюминия (рисунок 3.6). Это обусловлено тем, что основным катодным процессом является процесс восстановления водорода. При этом скорость окисления алюминия возрастает в интервале 0,13–0,60 г/(см²·ч) с увеличением плотности тока на алюминиевом электроде от 0,5 до 2 А/см².

При проведении электрохимического окисления меди и алюминия в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 % мас. максимальная скорость достигается при температуре 90 °С (рисунок 3.3). Результаты исследования влияния плотности тока на электроде, изготовленном из одного металла, на скорость окисления электрода из другого металла, представлены на рисунках 3.7 и 3.8.

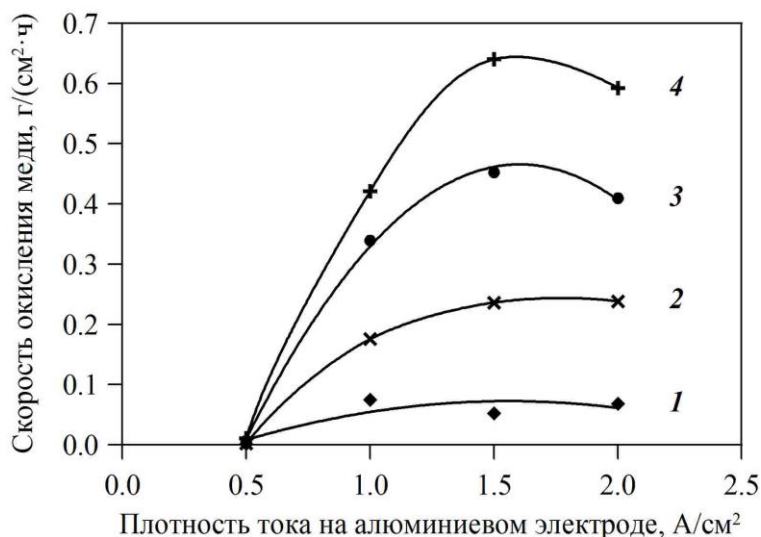


Рисунок 3.7 – Зависимость скорости окисления меди в растворе хлорида натрия (3 % мас., 90 °С) от плотности тока на алюминиевом электроде при плотности тока на медном электроде 0,5 (1), 1,0 (2), 1,5 (3), 2,0 (4) А/см²

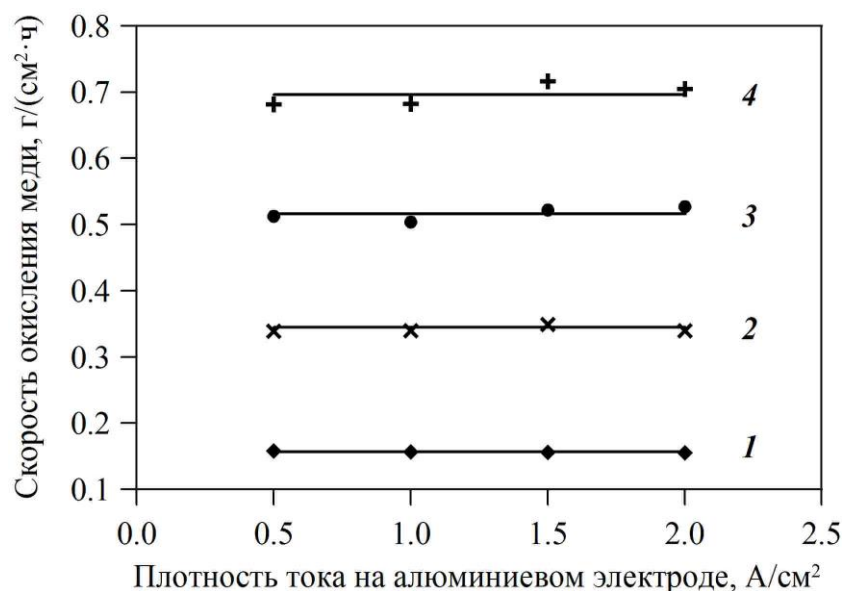


Рисунок 3.8. – Зависимость скорости окисления алюминия в растворе хлорида натрия (3 % мас., 90 °С) от плотности тока на медном электроде при плотности тока на алюминиевом электроде 0,5 (1), 1,0 (2), 1,5 (3), 2,0 (4) А/см²

С ростом i_{Cu} от 0,5 до 1,0 А/см² скорость окисления меди возрастает при всех значениях i_{Al} : в 40 и 77 раз от 0,0019 и 0,0023 г/(см²·ч) до 0,075 и 0,176 г/(см²·ч) при увеличении i_{Al} от 0,5 до 1,0 А/см² и на 35 % до 0,09–0,24 г/(см²·ч) при увеличении i_{Al} от 1,0 до 2,0 А/см². При $i_{Cu} = 1,5$ и 2,0 А/см² наблюдается рост скорости окисления меди в 48 и 37 раз от 0,007 и 0,011 г/(см²·ч) до 0,34 и 0,42 г/(см²·ч) при увеличении i_{Al} от 0,5 до 1,0 А/см², в 1,3 и 1,5 раз при увеличении i_{Al} от 1,0 до 1,5 А/см² и снижение скорости окисления меди на 20 и 7 % при увеличении i_{Al} от 1,5 до 2,0 А/см² (рисунок 3.7).

Скорость окисления алюминия не зависит от плотности тока на медном электроде, а определяется только плотностью тока на алюминиевом электроде (рисунок 3.8). С увеличением плотности тока на алюминиевом электроде от 0,5 до 2 А/см² скорость окисления алюминия возрастает в интервале 0,16–0,70 г/(см²·ч).

Различия скоростей электрохимического окисления алюминия в растворах с концентрациями 3 и 15 % мас. обусловлены проведением

процесса при разных температурах, соответствующих максимальной скорости окисления алюминия.

При электрохимическом окислении металлов вследствие повышенной плотности тока на гранях и вершинах электрода происходит уменьшение рабочей поверхности, следовательно, увеличение плотности тока. Меньшая плотность алюминия и более высокая скорость его окисления являются причинами того, что в процессе совместного окисления металлов рабочая поверхность алюминия уменьшается в большей степени. Считаем, что при начальной $i_{Al} = 1,0 \text{ A/cm}^2$ в течение эксперимента плотность тока достигает значения ($\sim 1,5 \text{ A/cm}^2$), при которых скорость окисления меди максимальна. Если в начале эксперимента установить плотность тока на алюминиевом электроде, при которой скорость окисления меди максимальна, то увеличение i_{Al} в процессе электролиза приведет к снижению скорости окисления меди до значений, достигаемых при более высоких значениях i_{Al} ($2,0 \text{ A/cm}^2$). При этом процесс осложняется нарушением эквидистантного распределения силовых линий тока вследствие различия глубины погружения электродов.

Таким образом, дальнейшие исследования проводились при одинаковых значениях плотности тока на электродах разной природы.

3.3 Взаимное влияние меди и алюминия при их электрохимическом окислении

Для изучения взаимного влияния металлов проведена серия экспериментов по электрохимическому окислению меди и алюминия с использованием переменного тока индивидуально и совместно в течение 0,5–90 мин при следующих условиях: $C_{NaCl} = 3 \text{ \% мас.}$, $t = 90 \text{ }^\circ\text{C}$, $i = 1 \text{ A/cm}^2$. Результаты представлены на рисунке 3.9 [130].

Изучение поверхности электродов методом оптической микроскопии после проведения процесса электролиза свидетельствует о том, что толщина и плотность слоя продуктов окисления на поверхности алюминиевого

электрода увеличивается в течение 20 мин после начала эксперимента. Проведение электролиза в течение более продолжительного периода времени приводит к формированию менее плотного слоя продуктов окисления алюминия на поверхности электрода, который легче удаляется и содержит соединения меди. Разрыхление (разупорядочение) этого слоя при проведении процесса электролиза в течение > 60 мин вызывает его отделение от поверхности электрода.

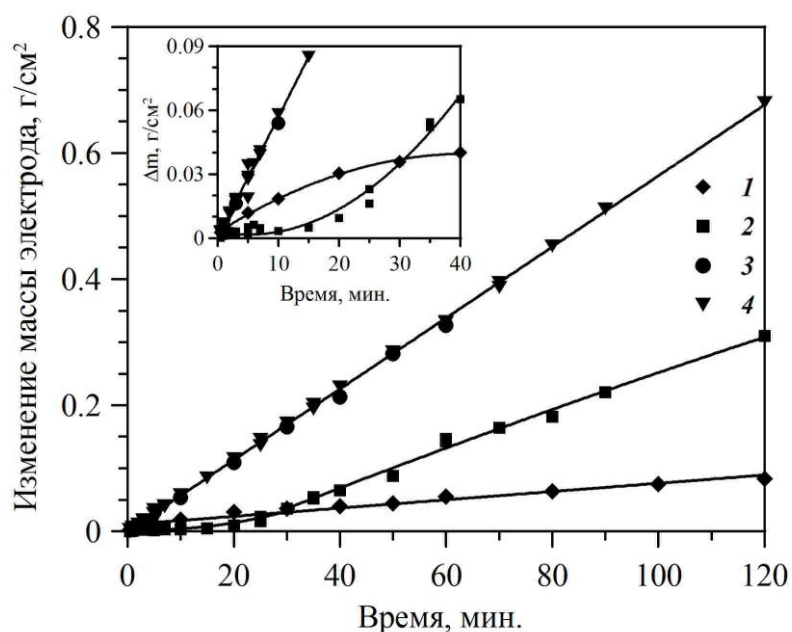


Рисунок 3.9 – Зависимость удельного уменьшения массы медного (1, 2) и алюминиевого (3, 4) электродов от времени электролиза при их раздельном (1, 3) и совместном (2, 4) окислении в растворе хлорида натрия (3 % мас., 90 °С)

При продолжительности экспериментов до 25–30 мин изменение массы меди заметно выше при ее окислении в отсутствие алюминия. Причина этого, по-видимому, состоит в том, что в таких условиях окисление меди происходит неравномерно. Как известно, скорость окисления металла выше в том случае, когда процесс окисления происходит преимущественно на отдельных участках поверхности, поскольку в областях локализации процесса создаются более благоприятные условия для его протекания [136,

137]. Относительно низкая концентрация раствора является причиной недостаточной концентрации ионов электролита у поверхности электрода. В результате процесс преимущественно протекает на энергетически более выгодных участках поверхности. Отсутствие явно выраженной неоднородности поверхности меди в результате ее совместного окисления с алюминием вызвано интенсивным перемешиванием системы газом, выделяющимся при окислении алюминия.

Из сравнения изменений уменьшения массы – Δm (рисунок 3.9) и напряжения (рисунок 3.10) следует, что при образовании слоя продуктов окисления на поверхности алюминия, создающего значительное сопротивление току при продолжительности электролиза более 20 мин, требуется приложить дополнительное напряжение для преодоления этого сопротивления. Вызванная этим поляризация обуславливает увеличение скорости образования водорода, следовательно, повышение выхода окисленной меди по току. Сорбция медьсодержащих ионов, препятствующая их восстановлению в катодный полупериод тока, приводит к образованию промежуточных соединений меди и алюминия (интерметаллических, оксидных), изменяющих структуру продуктов окисления на поверхности алюминиевого электрода [138].

Изменение скорости находится в соответствии с изменением напряжения. Наиболее наглядно взаимосвязь между изменениями скорости окисления меди и напряжением проявляется при проведении процесса совместного окисления меди и алюминия в растворе хлорида натрия с концентрацией 15 % мас. при температуре 70 °С и плотности тока 1 А/см². О скорости окисления металлов судили по изменению массы электродов. Изменение скорости окисления меди и приложенного напряжения представлены на рисунках 3.11 и 3.12, соответственно.

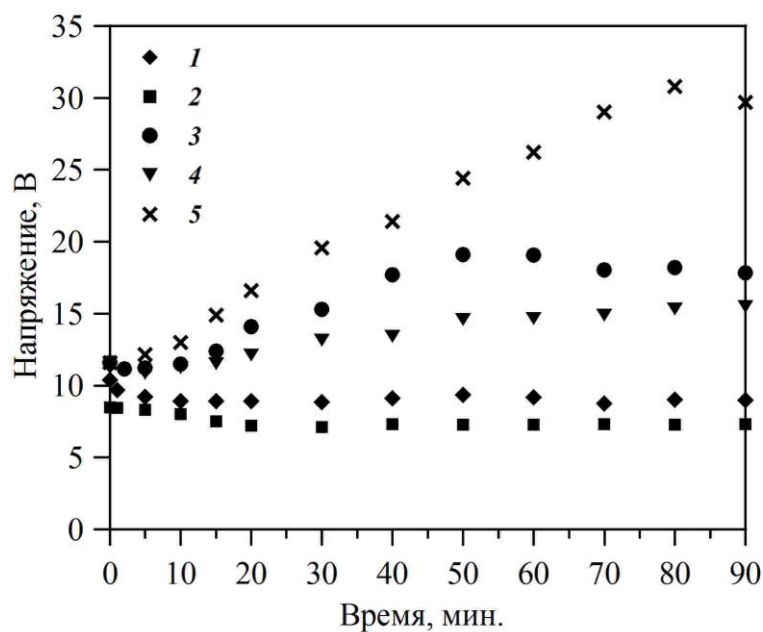


Рисунок 3.10 – Зависимость напряжения в ячейке от времени при индивидуальном окислении меди (1, 2), алюминия (5) и совместном окислении меди и алюминия (3, 4) при температуре 90 (1, 3, 5) и 95 °С (2, 4) в растворе хлорида натрия (3 % мас.)

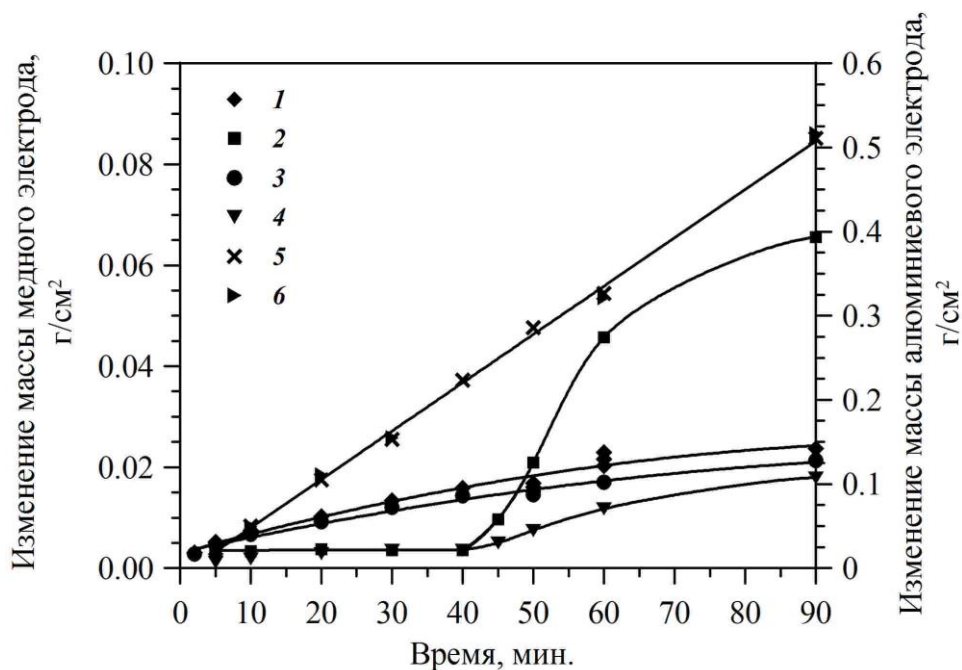


Рисунок 3.11 – Зависимость удельного уменьшения массы медного (1–4) и алюминиевого (5–6) электродов от времени при их раздельном (1, 3, 5) совместном (2, 4, 6) окислении при температуре 70 °С (1, 2) и 90 °С (3, 4) в растворе хлорида натрия (15 % мас.)

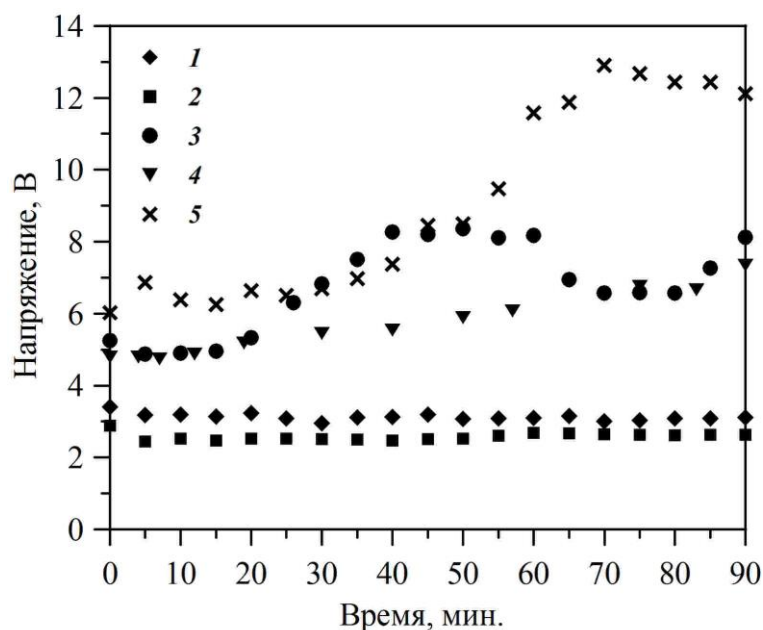


Рисунок 3.12 – Зависимость напряжения в ячейке от времени при индивидуальном окислении меди (1, 2), алюминия (5) и совместном окислении меди и алюминием (3, 4) при температуре 70 °C (1, 3, 5) и 90 °C (2, 4) в растворе хлорида натрия (15 % мас.)

Из сравнения результатов проведения процесса в растворе с концентрацией 15 % мас. при температурах 70 и 90 °C следует, что уменьшение массы медного электрода в течение 40 мин. не зависит от температуры. При температуре 70 °C с увеличением продолжительности процесса скорость окисления меди резко возрастает в течение 20 мин и снижается при проведении процесса в течение более длительного периода времени. Изменение скорости проявляется на рисунок 3.10 в изменении уменьшения массы медного электрода. При температуре 90 °C уменьшение массы меди возрастает линейно от времени. Различия в изменении скорости окисления меди согласуются с изменением напряжения от времени. При 70 °C во время значительного увеличения скорости окисления меди (интервал 40–60 мин) напряжение достигает максимального значения. При 90 °C напряжение увеличивается от времени линейно, аналогично скорости окисления меди. Отсутствие резкого изменения скорости окисления меди и напряжения при проведении процесса при 90 °C, по-видимому, обусловлено

положительным влиянием высокой температуры на частичное растворение оксидной пленки, являющееся необходимым условием для предотвращения пассивации электрода.

3.4 Определение энергии активации процесса электрохимического окисления меди и алюминия

Энергия активации (E_a) представляет собой наиболее информативный кинетический параметр, определяющий скорость как отдельных стадий, так и процесса в целом. Вследствие сложности и многоступенчатого характера процессов, протекающих при электрохимическом окислении металлов с использованием переменного тока, определение истинной энергии активации отдельных стадий не представляется возможным. Их можно характеризовать кажущейся энергией активации. Кажущаяся энергия активации отличается от истинной на величины теплоты адсорбции, гидратации, кристаллизации и других процессов, участвующих в превращениях промежуточных продуктов электрохимического окисления металлов. Невозможность вычисления энергии активации протекающих электродных реакций обусловлена ее зависимостью от потенциала:

$$E_{\text{анод}} = E^\circ - \alpha \varphi_o zF, \quad (3.1)$$

$$E_{\text{кат}} = E^\circ - \beta \varphi_o zF, \quad (3.2)$$

где φ_o – скачѐк потенциала на границе электрод–раствор; E° – стандартный электродный потенциал.

Характер изменения скорости индивидуального окисления меди от температуры (рисунок 3.1) позволил сделать предположение о смене лимитирующей стадии процесса. Построенные в координатах $\ln q = f\left(\frac{1}{T}\right)$ зависимости при различных концентрациях хлорида натрия имеют изломы при температурах 50–60 °C (рисунок 3.13).

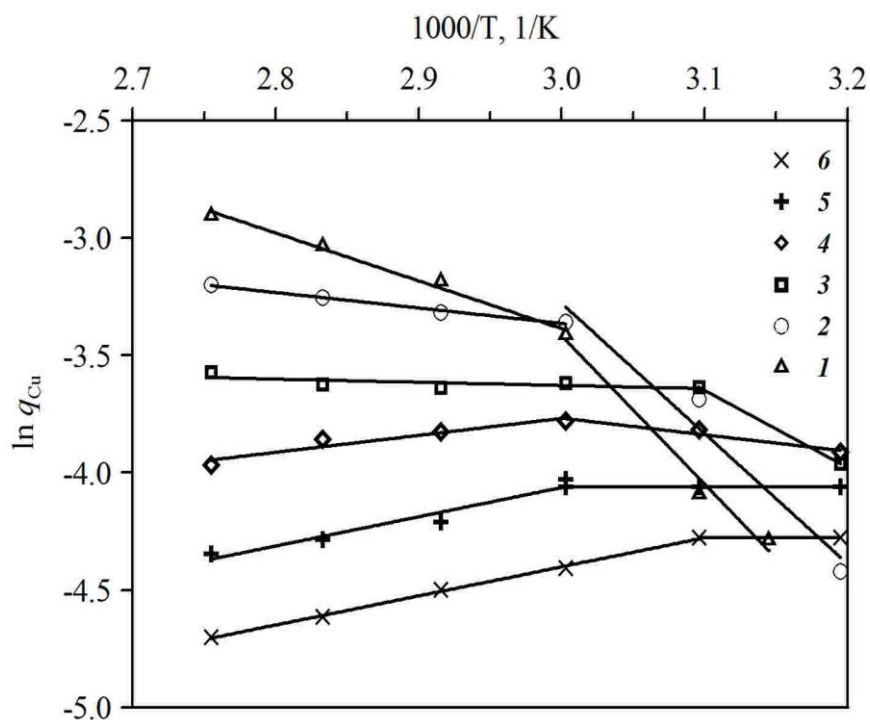


Рисунок 3.13 – Зависимость $\ln q_{Cu}$ от $1/T$ в реакции индивидуального электрохимического окисления меди в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 (1), 5 (2) 10 (3), 15 (4), 20 (5) и 25 % мас. (6)

При температурах 40–60 °С электрохимическое окисление меди в растворах относительно невысоких концентраций (до 10 % мас.) протекает в переходной области, поскольку характеризуется энергией активации 46–52 кДж/моль (рисунок 3.14, 1). При температурах выше 60 °С энергия активации не превышает 16 кДж/моль (рисунок 3.14, 2), следовательно, лимитирующей стадией процесса является диффузия ионов к поверхности электрода. В растворах более высоких концентраций (более 15 % мас.) во всем диапазоне температур скорость процесса лимитируется диффузией. При температурах до 60 °С энергия активации составляет 1–5 кДж/моль.

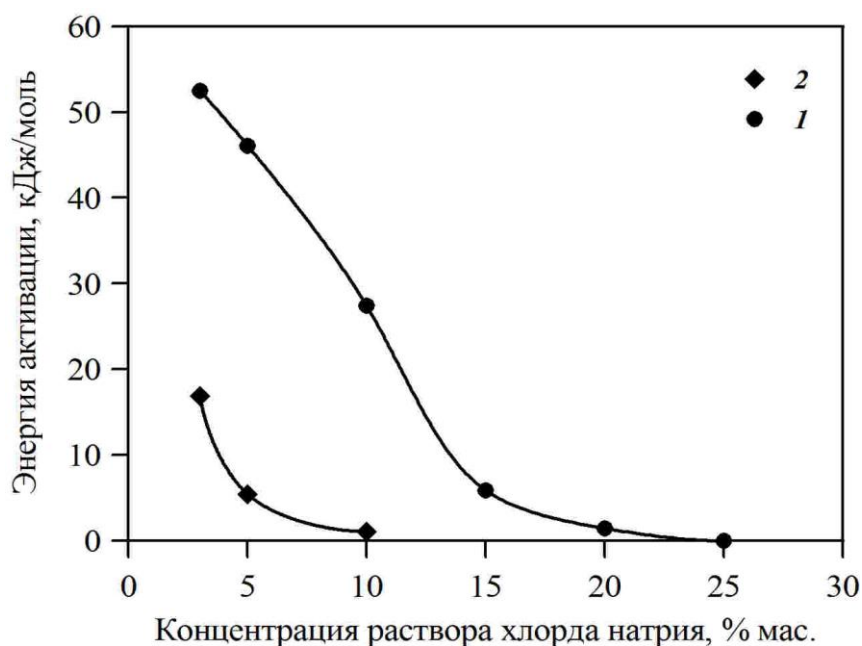


Рисунок 3.14 – Зависимость энергии активации индивидуального электрохимического окисления меди от концентрации раствор хлорида натрия при температурах $< 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1) и $> 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2)

Изменение лимитирующей стадии процесса может быть объяснено следующим образом. При низкой температуре проведения процесса относительно высокая молярная электропроводность раствора электролита с низкой концентрацией обеспечивает высокую подвижность ионов в растворе, таким образом, скорость процесса окисления меди определяется скоростью протекания электрохимической реакции. С ростом температуры возрастает как скорость электрохимических реакций, так и электропроводность раствора хлорида натрия (за счет интенсификации теплового движения ионов, а также вследствие разложения ионных ассоциатов). Как известно, температура оказывает более сильное влияние на скорость реакций, чем на подвижность ионов. В результате, при высоких температурах синтеза скорость процесса окисления меди определяется скоростью подвода ионов к поверхности электрода.

В растворах высоких концентраций их относительно низкая электропроводность лимитирует скорость процесса окисления меди. Низкая температура (до $60\text{ }^{\circ}\text{C}$) является причиной недостаточной концентрации

ионов электролита у поверхности электрода, как следствие, неравномерного разрушения металла. При высоких температурах (более 60 °С) сохраняется диффузионный контроль скорости, однако неоднородность поверхности не наблюдается. Это обусловлено тем, что с ростом температуры электропроводность раствора возрастает настолько, что устраняется неравномерность окисления меди. В результате скорость окисления меди снижается [139].

Поскольку скорость окисления алюминия не зависит от концентрации раствора электролита, кажущаяся энергия активации при проведении процесса в растворах всех концентраций, определенная по зависимости $\ln q_{Al} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (рисунок 3.15), составляет 3,4 кДж/моль.

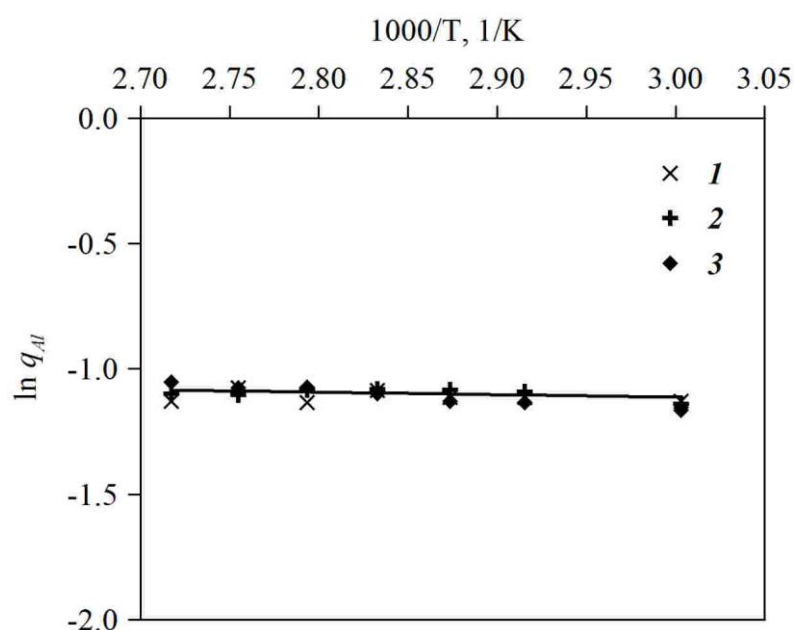


Рисунок 3.15 – Зависимость $\ln q_{Al}$ от $\frac{1}{T}$ в реакции совместного электрохимического окисления меди и алюминия с использованием переменного тока в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 (1), 15 (2) и 25 % мас. (3)

Кажущаяся энергия активации при окислении меди, найденная по зависимости $\ln q_{Cu} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (рисунок 3.16), определяется условиями проведения процесса электролиза. Изменение лимитирующей стадии происходит при температурах, при которых скорость окисления меди достигает максимального значения (рисунок 3.3). Эта температура уменьшается от 90 до 70 °С с ростом концентрации раствора электролита. При температурах ниже, чем температура максимума, энергия активации принимает значения 2-56 кДж/моль, а при температуре выше максимума – 30-200 кДж/моль.

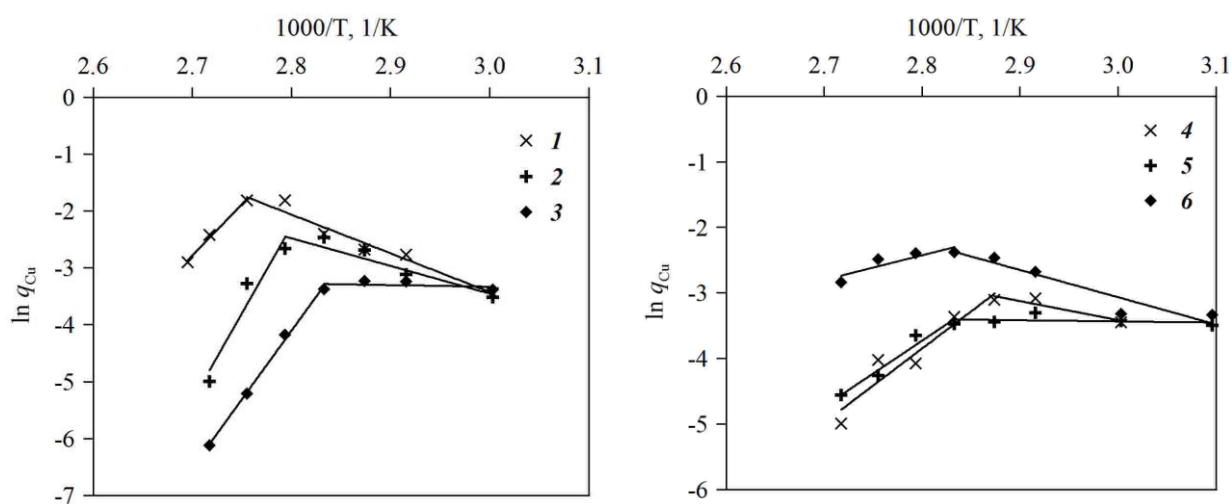


Рисунок 3.16 – Зависимость $\ln q_{Cu}$ от $\frac{1}{T}$ в реакции совместного электрохимического окисления меди и алюминия с использованием переменного тока в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5) и 25 % мас. (6)

Энергии активации процесса окисления алюминия значительно ниже энергии активации процесса окисления меди (рисунок 3.17).

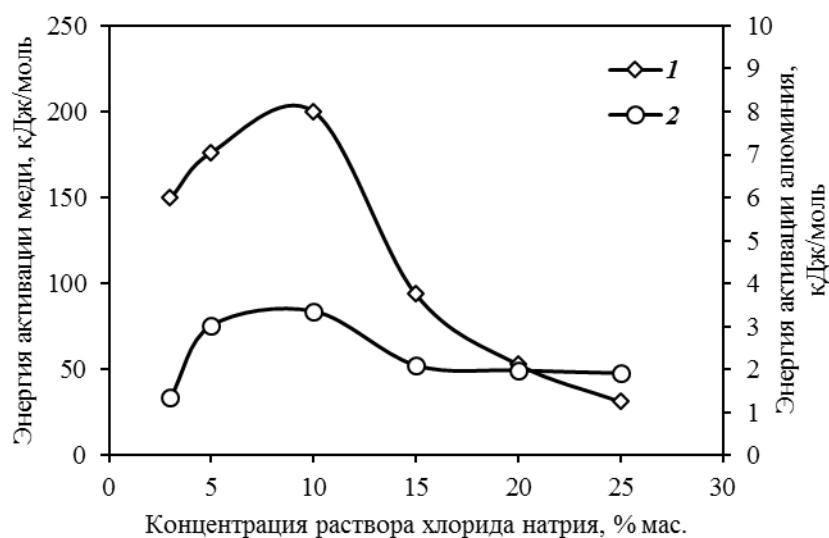


Рисунок 3.17 – Зависимость энергии активации совместного электрохимического окисления меди (1) и алюминия (2) от концентрации раствора хлорида натрия

Энергии активации процессов окисления меди и алюминия достигают максимальных значений при проведении процесса электрохимического окисления металлов в растворе хлорида натрия с концентрацией 10 % мас.

Выводы по главе 3

1. Процесс совместного окисления меди и алюминия при электролизе с использованием переменного тока промышленной частоты наиболее интенсивно протекает в растворе NaCl с концентрацией 3 % мас. Температура, при которой достигается максимальная скорость, уменьшается от 90 до 70 °С с ростом концентрации раствора в интервале 3–25 % мас.

2. Плотность переменного тока является технологическим параметром, интенсифицирующим процесс электролиза. При совместном окислении меди и алюминия увеличение плотности тока от 0,5 до 2,0 А/см² на медных электродах приводит к возрастанию скорости окисления меди в 6–7 раз до 0,16–0,68 г/(см²·ч), а на алюминиевых электродах – в 2,5–4,5 раза до 0,6–0,7 г/(см²·ч) при всех исследуемых концентрациях и температурных режимах.

3. Плотность тока на медном электроде не влияет на скорость окисления алюминия, а увеличение плотности тока на алюминиевом электроде от 0,5 до 1,5 А/см² вызывает рост скорости окисления меди от 0,001–0,004 г/(см²·ч) до 0,06–0,64 г/(см²·ч) вследствие уменьшения диффузионного торможения через слой продуктов окисления меди.

4. Энергии активации совместного электрохимического окисления меди и алюминия достигают максимальных значений при проведении процесса в растворе хлорида натрия с концентрацией 10 % мас. Процесс электрохимического окисления металлического алюминия лимитируется диффузией во всем интервале температур (кажущаяся энергия активации составляет $E_a=3,4$ кДж/моль), а лимитирующая стадия процесса электрохимического окисления металлической меди зависит от температуры проведения процесса. При температурах ниже температуры максимума скорости окисления меди процесс протекает в переходной области ($E_a=2-56$ кДж/моль), а при более высоких температурах – в области электрохимической кинетики ($E_a=30-200$ кДж/моль).

ГЛАВА 4. ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПРОДУКТОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

4.1 Фазовый состав и характеристики пористой структуры продуктов индивидуального электрохимического окисления меди и алюминия

Во избежание изменения фазового состава для его корректного определения, продукт электрохимического окисления меди был высушен при остаточном давлении 3–5 кПа без отмывки от ионов электролита. Согласно результатам рентгенофазового анализа порошок, полученный электролизом с использованием переменного тока, состоит из оксида меди (I) и хлорида натрия – электролита (рисунок 4.1). В отличие от красного оксида меди (I), получаемого традиционными способами, при нестационарном электролизе образуется продукт желтого цвета. Это обусловлено «голубым сдвигом», то есть смещением края полосы поглощения излучения веществом в коротковолновую область вследствие увеличения ширины запрещенной зоны [140-142]. Данное явление представляет собой один из вариантов изменения свойств материалов вследствие формирования наноструктур.

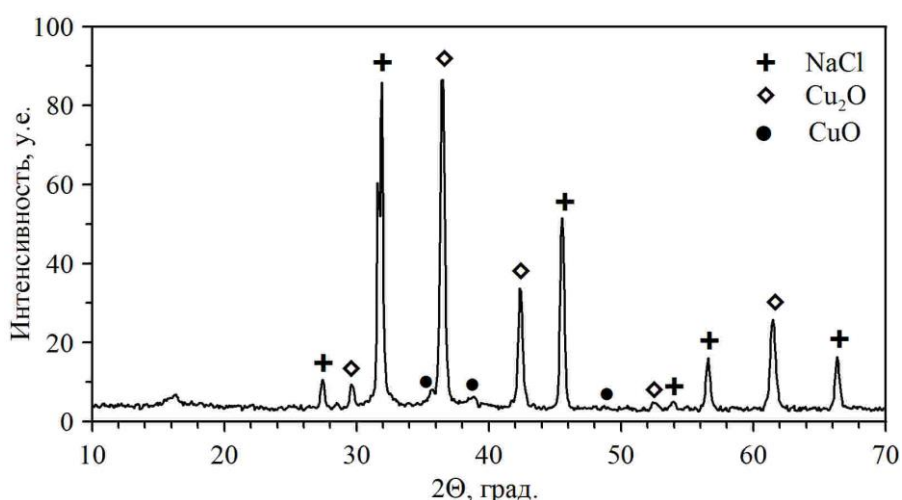


Рисунок 4.1 – Рентгенограмма продукта электрохимического окисления меди в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 % мас. при плотности тока 1 А/см²

Способ получения материала оказывает значительное влияние на его термические превращения. Дифференциально-термический анализ с одновременной регистрацией изменения массы образца является эффективным способом определения температуры фазового перехода, поскольку окисление Cu_2O сопровождается увеличением массы образца и выделением тепла (экзотермический эффект). Результаты термического анализа представлены на рисунке 4.2.

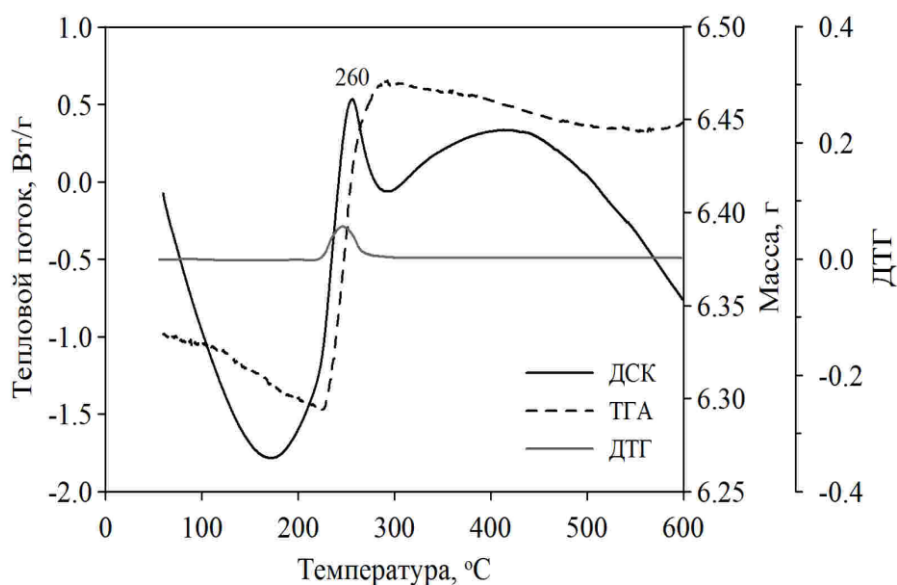


Рисунок 4.2 – ТГ/ДСК анализ продукта электрохимического окисления меди с использованием переменного тока в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 % мас.

При температурах до 230 °С происходит удаление влаги. В интервале температур 230–320 °С увеличение массы образца на 2,5 % относительно первоначального значения и на 2,8 % относительно минимальной массы при 224 °С обусловлено окислением оксида меди (I) до оксида меди (II). Небольшое изменение массы образца объясняется высоким содержанием хлорида натрия в образце (таблица 4.1). Расчеты свидетельствуют о том, что в указанном интервале температур весь Cu_2O окисляется до CuO . Экзотермический эффект, соответствующий данному процессу, проявляется на фоне широкого экзоэффекта кристаллизации и перекристаллизации

оксида меди. Таким образом, установлено, что переменноточное электрохимическое окисление меди позволяет получать Cu_2O , окисляющийся при значительно более низких температурах, чем оксид меди, полученный традиционными способами [140, 141].

Таблица 4.1. Содержание соединений меди в составе продуктов старения оксида меди (I), полученного электрохимическим окислением меди

№ образца	Время старения, сут.	Фазовый состав, % мас.		
		Cu_2O	CuO	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$
1 *	0	32,5	2,2	–
2	30	33,1	56,6	10,3
3	45	11,4	60,0	28,6
4	60	2,9	68,0	29,1
* 65,3 % хлорида натрия (электролит)				

Высокая реакционная способность, являющаяся причиной понижения температуры окисления меди, имеет большое практическое значение. Это позволяет осуществлять фазовые превращения при более низких температурах и получать продукты требуемого состава, сохраняя площадь удельной поверхности и развитую пористую структуру.

При старении в растворе оксид меди (I) окисляется до оксида меди (II). Кроме того, происходит образование основного карбоната меди $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (рисунок 4.3) [145].

Обработка дифрактограмм с помощью программы полнопрофильного анализа «Powder Cell 2.4» позволила определить содержание фаз, представленное в таблице 4.2, и размеры кристаллитов (область когерентного рассеяния – ОКР). Кристаллиты всех фаз имеют размеры 20–30 нм и не изменяются при старении. Содержание Cu_2O уменьшается за счет его окисления до CuO и образования $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Через 60 суток старения содержание Cu_2O не превышает 3 % мас.

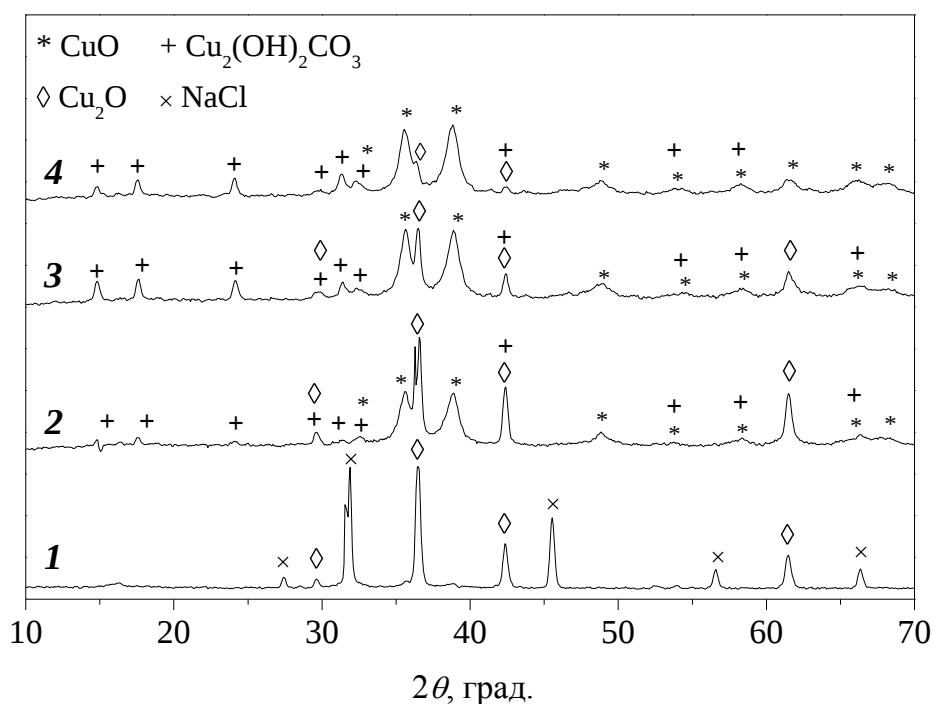


Рисунок 4.3 – Рентгенограммы продукта электрохимического окисления меди при старении в растворе в течение 30 (2), 45 (3), 60 суток (4)

На рисунке 4.4 представлены рентгенограммы продуктов индивидуального окисления меди и алюминия, а характеристики пористой структуры данных образцов приведены на рисунках 4.5 и 4.6.

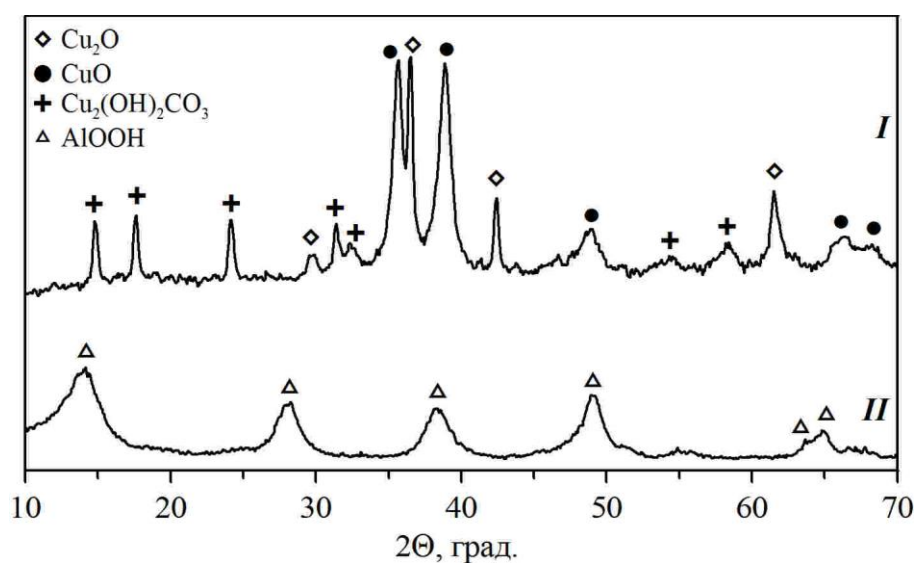


Рисунок 4.4 – Рентгенограммы продуктов электрохимического окисления меди (I) и алюминия (II) в растворе хлорида натрия

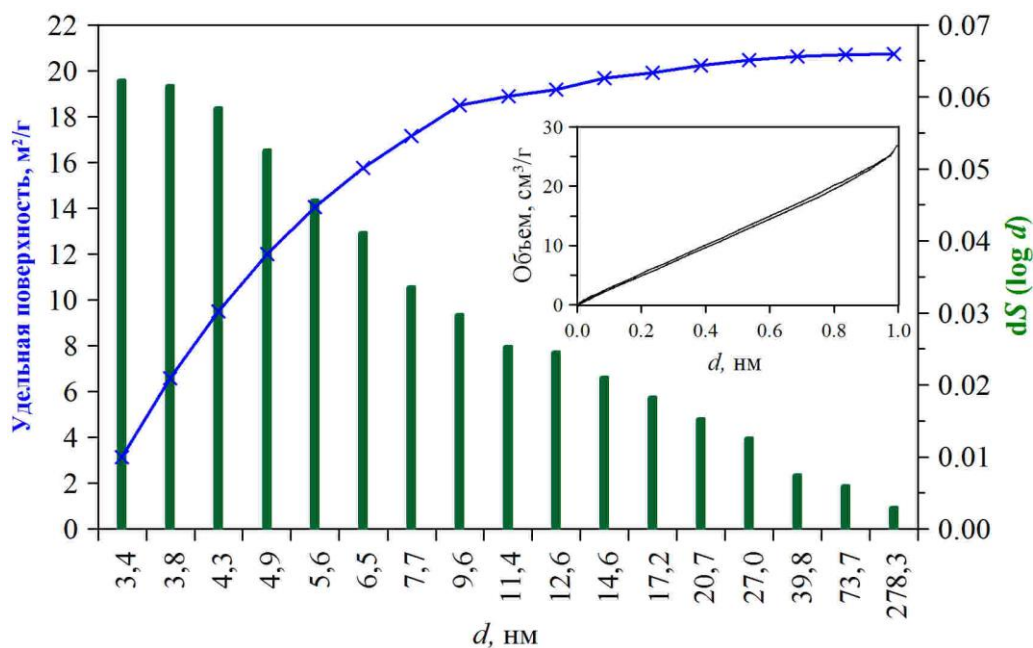


Рисунок 4.5 – Характеристики пористой структуры продукта электрохимического окисления меди в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 % мас. при 90 °С

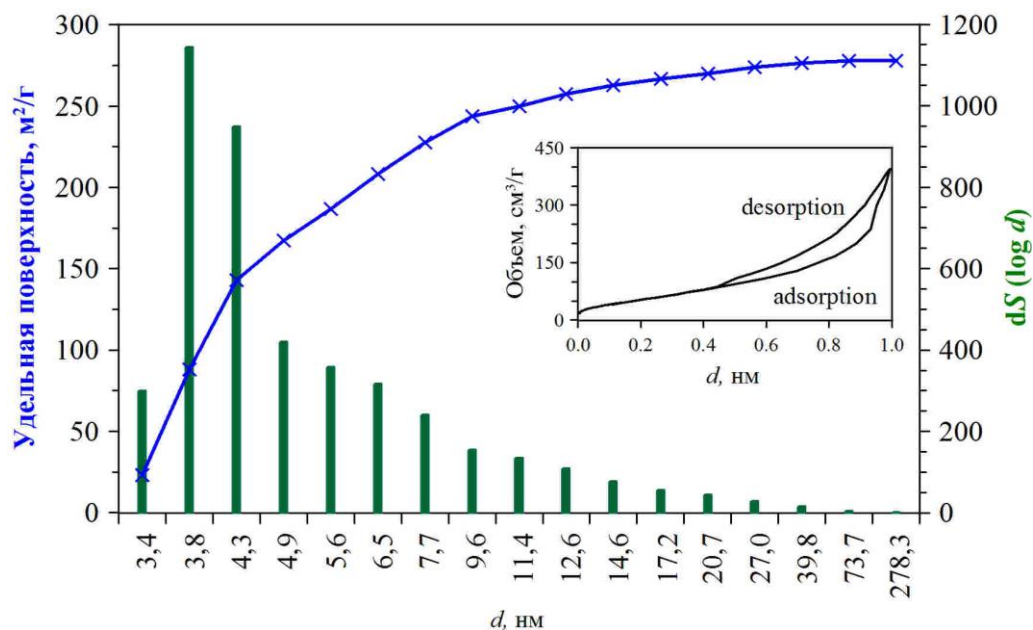


Рисунок 4.6 – Характеристики пористой структуры продукта электрохимического окисления алюминия в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 % мас. при 90 °С

Суммарный объем пор продукта окисления алюминия, как и его площадь удельной поверхности, в 13 раз превышает соответствующие характеристики продукта окисления меди:

$$S_{y\partial}^{Al} = 277,9 \text{ м}^2/\text{Г}, S_{y\partial}^{Cu} = 20,8 \text{ м}^2/\text{Г};$$

$$V_{\Sigma}^{Al} = 0,493 \text{ см}^3/\text{Г}, V_{\Sigma}^{Cu} = 0,037 \text{ см}^3/\text{Г}.$$

Существенное различие характеристик пористой структуры продуктов электролиза определяется как плотностью материала, так и скоростью отдельных стадий процесса формирования оксидов и гидроксидов. Истинная плотность бемита ($3,09 \text{ г/см}^3$) примерно в 2 раза меньше истинной плотности оксидов меди CuO и Cu_2O – $6,45$ и $6,11 \text{ г/см}^3$, соответственно [125]. В то же время, высокое поверхностное натяжение и растворимость, а также фазовые переходы, более характерные для оксидов меди, способствуют интенсивному протеканию процессов коагуляции, переконденсации и коалесценции в продуктах окисления меди, приводящих к деградации пористой структуры [126].

Согласно гистограммам распределения пор по размерам (рисунки 4.5 и 4.6) пористая структура продуктов окисления меди и алюминия подобна и представлена мезопорами. В структуре полученных продуктов преобладают поры с размерами около 4 нм , также имеются поры во всем диапазоне мезопор. Однако, если для бемита объем пор с размерами около 4 нм вносит наибольший вклад в площадь удельной поверхности материала, то в структуре продукта окисления меди объем пор каждого размера плавно снижается во всем диапазоне мезопор.

Кристаллиты с размерами $20\text{--}30 \text{ нм}$, определенными по рентгенограммам, не устойчивы и образуют игольчатые частицы оксида меди в составе продукта электрохимического окисления меди длиной $1\text{--}3 \text{ мкм}$ и диаметром $0,5\text{--}1,0 \text{ мкм}$ (рисунок 4.7). Частицы гидроксокарбоната меди могут быть охарактеризованы как сростки иголок диаметром $2,5\text{--}3,0 \text{ мкм}$ и длиной $4\text{--}6 \text{ мкм}$ [147]. Известно [148], что форма частиц CuO влияет на стабильность суспензии и растворимость частиц вследствие различного сродства протонов к граням частиц, имеющим разные площади поверхности и энергии. Суспензия частиц игольчатой формы обладает минимальной

стабильностью вследствие наиболее низкого значения точки нулевого заряда частиц.

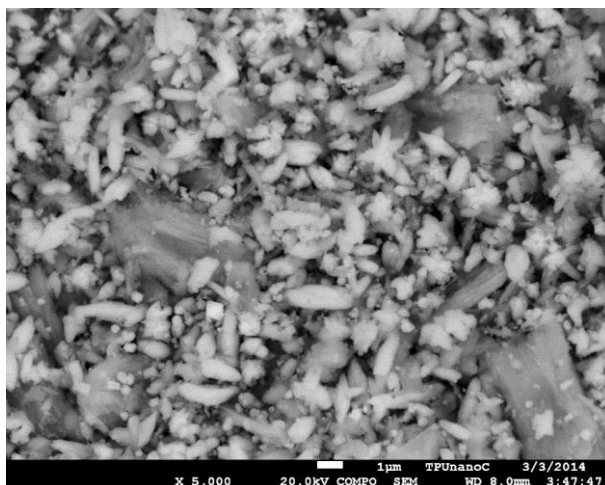


Рисунок 4.7 – Микрофотография продукта электрохимического окисления меди в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 % мас.
при 90 °С (× 5 000)

Продукт электрохимического окисления алюминия с использованием переменного тока представляет собой ажурные агломераты с размерами 1–5 мкм, состоящие из пластинчатых частиц толщиной до 10 нм (рисунок 4.8) [149].

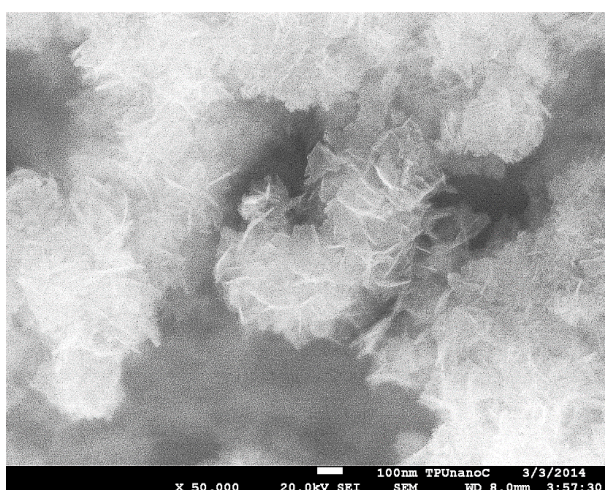


Рисунок 4.8 – Микрофотография продукта электрохимического окисления алюминия в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 % мас.
при 90 °С (× 50 000)

4.2 Фазовый состав и характеристики пористой структуры продуктов совместного электрохимического окисления меди и алюминия

Независимо от природы электролита основным алюминийсодержащим соединением в составе продуктов совместного электрохимического окисления меди и алюминия является оксигидроксид алюминия (AlOOH). Широкие рефлекссы свидетельствуют о том, что данное соединение является слабокристаллизированным (рисунки 4.9–4.12). Все эксперименты проводились в растворах электролита с концентрацией 3 % мас. при плотности тока 1 А/см². В составе продукта электролиза, полученного в растворе карбоната натрия, также присутствует γ -оксид алюминия (рисунок 4.9). В растворах хлоридов натрия формируется оксид меди (I) (рисунок 4.10), а в растворе ацетата натрия – оксид меди (II) (рисунок 4.11). Оксид меди, формирующийся при окислении металлов в растворе хлорида аммония, взаимодействует с ионами электролита с образованием устойчивых аммиачных комплексов меди, придающих раствору характерную синюю окраску, поэтому на рентгенограмме рефлекссы соединений меди отсутствуют (рисунок 4.12).

Из литературных данных [150] о сравнении величин скорости ионизации меди с данными по количественному содержанию аммиачных комплексов меди (II) следует, что смешанные аква-аммиачные комплексы $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]^{2+}$, образующиеся при гидратации $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ ионов у поверхности электрода, более устойчивы, чем гидроксо-комплексы $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ и $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^-$, следовательно, ответственны за высокую скорость разрушения меди.

Установлено, что материалы на основе оксидов меди и алюминия могут быть получены из продуктов электрохимического окисления меди и алюминия в растворе хлорида натрия двумя способами – карбонатным и оксидным.

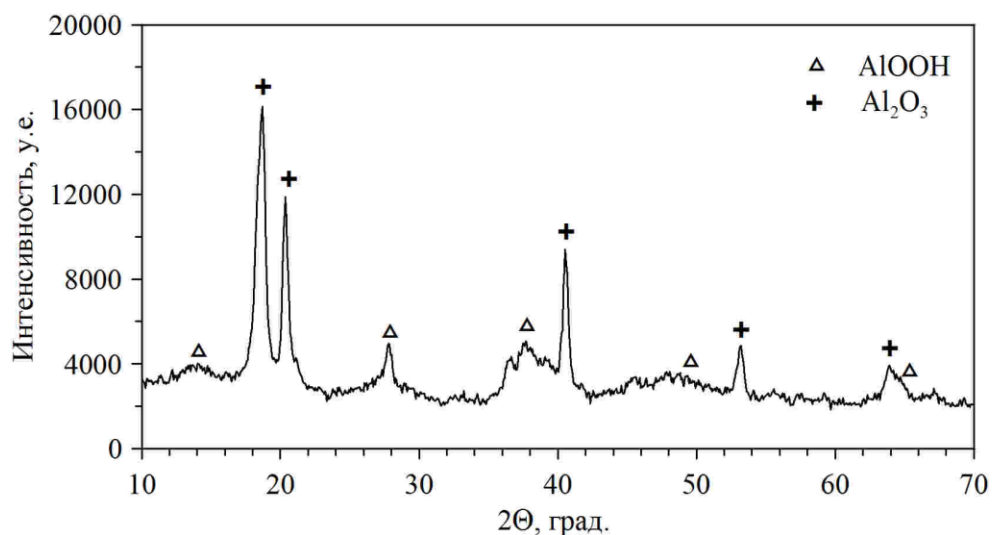


Рисунок 4.9 – Рентгенограмма продукта совместного электрохимического окисления меди и алюминия в растворе карбоната натрия

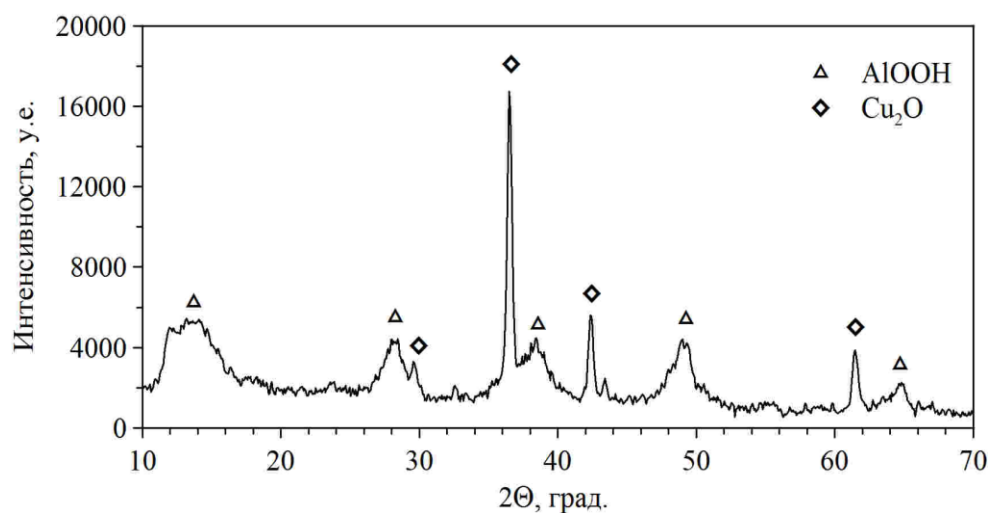


Рисунок 4.10 – Рентгенограмма продукта совместного электрохимического окисления меди и алюминия в растворе хлорида натрия

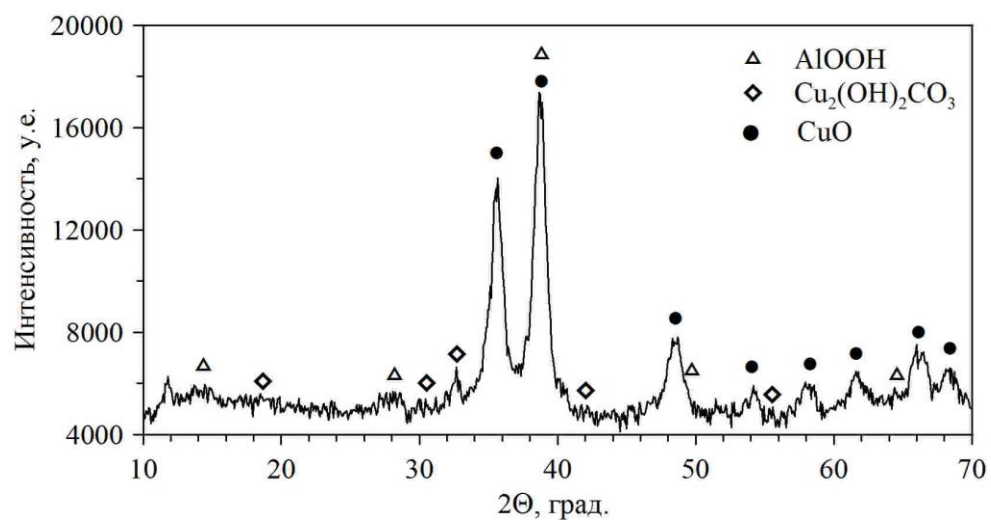


Рисунок 4.11 – Рентгенограмма продукта совместного электрохимического окисления меди и алюминия в растворе ацетата натрия

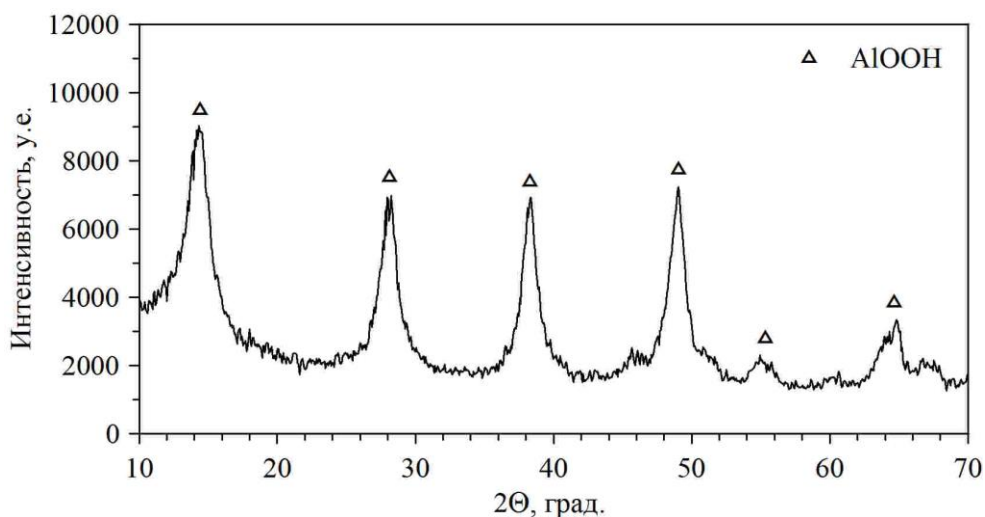


Рисунок 4.12 – Рентгенограмма продукта совместного электрохимического окисления меди и алюминия в растворе хлорида аммония

Блок-схема формирования продуктов представлена на рисунок 4.13.

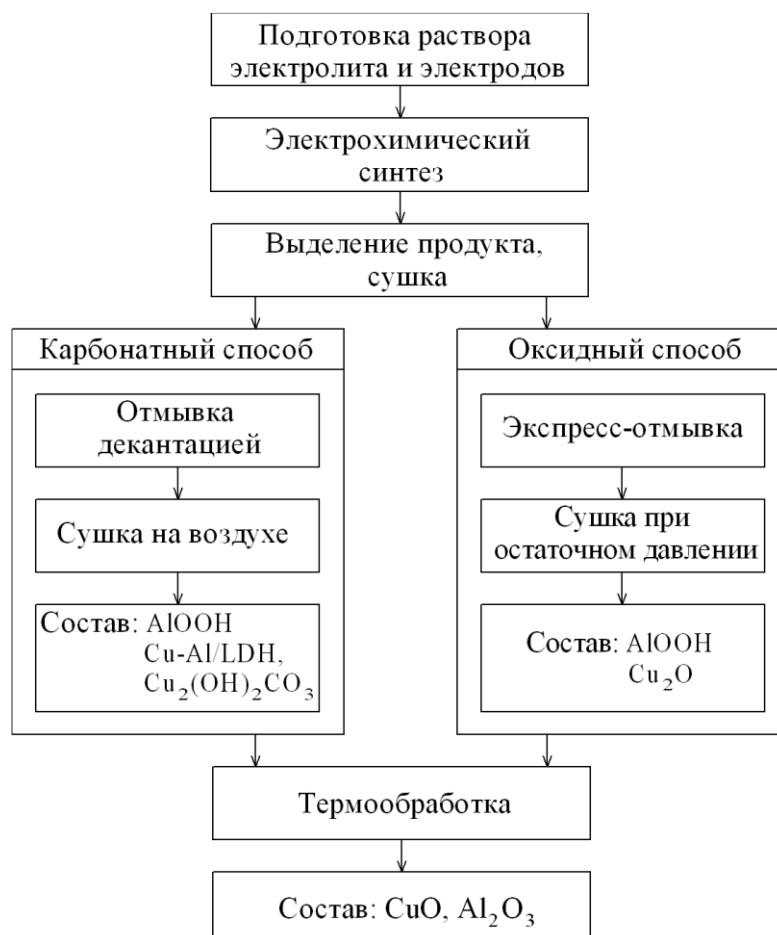


Рисунок 4.13 – Блок-схема синтеза материалов на основе оксидов меди и алюминия из продуктов совместного электрохимического окисления меди и алюминия с использованием переменного тока

В соответствии с карбонатным способом продукт электролиза отмывается от ионов электролита декантацией с последующей сушкой в среде воздуха. Оксидный способ предполагает экспресс-отмывку продуктов электролиза, например, центрифугированием и сушку при остаточном давлении 3-5 кПа.

4.2.1 Характеристика продукта совместного электрохимического окисления меди и алюминия, полученного оксидным способом

Продукт нестационарного электрохимического окисления меди и алюминия, высушенный при остаточном давлении 3–5 кПа, состоит из оксида меди (I) и оксигидроксида алюминия (бемита) (рисунок 4.14) [151]. При меньшем содержании оксида меди (I) в образце по сравнению с содержанием бемита, интенсивность рефлексов Cu_2O значительно больше. Это обусловлено разной окристаллизованностью фаз.

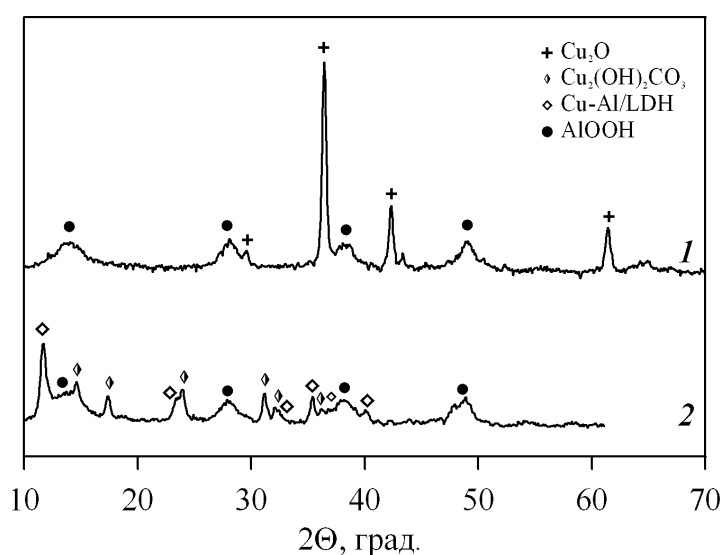


Рисунок 4.14 – Рентгенограммы продуктов электрохимического окисления меди и алюминия, полученных оксидным (1) и карбонатным (2) способами

Нечеткие рефлекс бемита шириной 4–5 2Θ , свидетельствуют о том, что бемит является слабоокристаллизованным. Это также подтверждается результатами расчета, согласно которым области когерентного рассеяния

(ОКР) бемита и оксида меди (I) составляют 3–4 нм и 15–20 нм, соответственно.

Окраска оксида меди (I), входящего в состав продуктов окисления металлов в растворах хлорида натрия, зависит от концентрации раствора. Желтый оксид меди (I) формируется только при проведении процесса электролиза в растворах с концентрацией менее 5 % мас., в более концентрированных растворах образуется красный оксид меди (I).

Из результатов термического анализа продукта совместного окисления меди и алюминия следует, что дегидратация бемита с образованием оксида алюминия происходит в широком интервале температур (от 30 до 500 °C). Оксид меди (I) окисляется до оксида меди (II) в том же интервале температур, что и Cu_2O , полученный в результате индивидуального окисления меди – 230–320 °C (рисунок 4.15). Об этом свидетельствует экзоэффект в указанном интервале. Уменьшение массы за счет дегидратации бемита в данном интервале температур значительно компенсируется окислением оксида меди (I) [154].

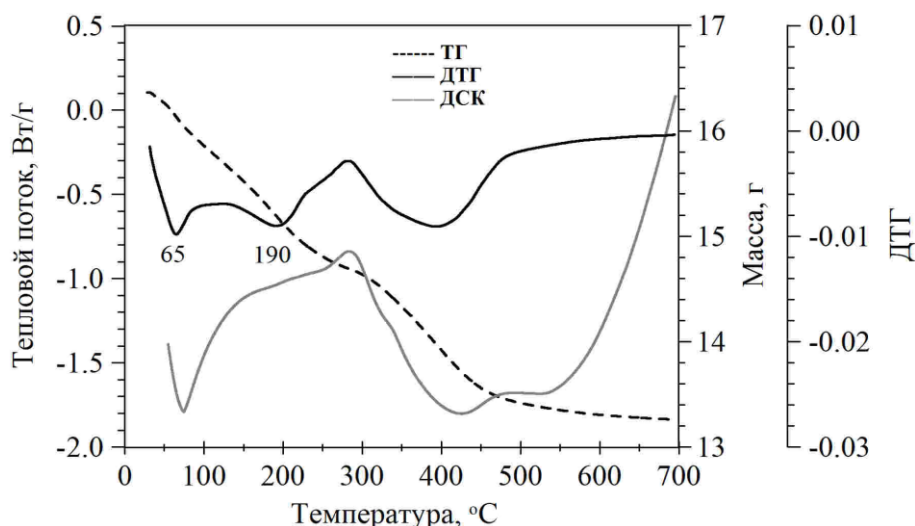


Рисунок 4.15 – ТГ/ДСК анализ продуктов электрохимического окисления меди и алюминия в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 % мас. при плотности тока 1 А/см² после сушки при остаточном давлении 3–5 кПа

Оксид меди (I) полностью окисляется до оксида меди (II) в течение 90 суток при хранении высушенного образца на воздухе (рисунок 4.16) [152].

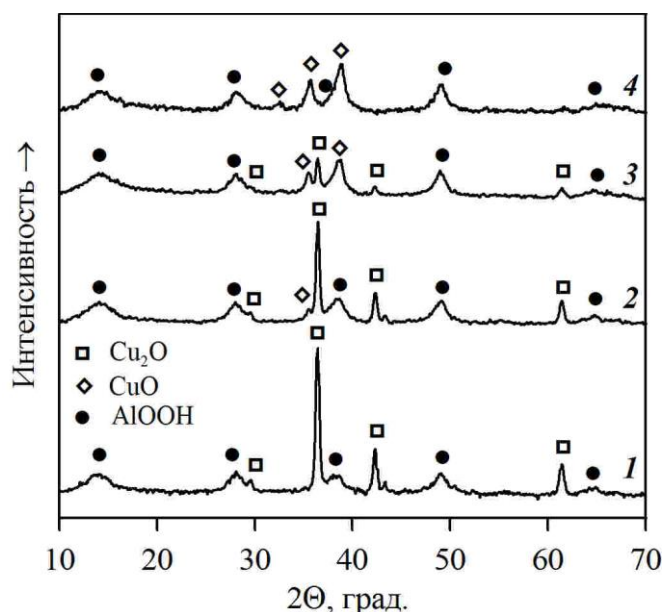


Рисунок 4.16 – Рентгенограммы продукта электрохимического окисления меди и алюминия, хранившегося на воздухе в течение 0 (1), 30 (2), 60 (3), 90 (4) суток

Микрофотографии, приведенные на рисунке 4.17, свидетельствуют о том, что продукт нестационарного электрохимического окисления меди и алюминия представляет собой агломераты. Агломерация частиц обусловлена стремлением уменьшить поверхностную энергию, которая обусловлена большой поверхностью раздела, наличием неравновесных фаз и повышенным содержанием дефектов кристаллической структуры.

В зависимости от условий старения, могут образовываться игольчатые, пластинчатые или ажурные частицы бемита [126]. Первичные частицы оксида меди (I) имеют несколько большие размеры, которые также агломерируются при старении с образованием частиц различной формы. Для оксида меди (I) более характерно образование частиц кубической формы, однако, в настоящее время разработаны способы получения Cu₂O в виде сфер, полых сфер, трубок, нанопроволок, а также агломератов пластинчатых частиц [153-155].

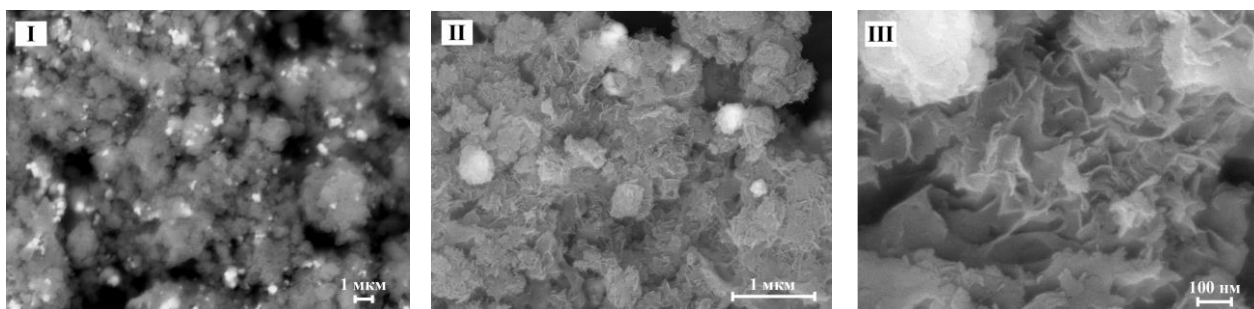


Рисунок 4.17 – Микрофотографии продукта электрохимического окисления меди и алюминия, полученного оксидным способом, при увеличении 5 000 (I), 25 000 (II), 100 000 (III)

Из сопоставления микрофотографий и изображений распределения элементов (медь, алюминий, кислород, хлор) по поверхности, приведенных в Приложении Б, определить преимущественный фазовый состав каждого элемента структуры. Агломераты бемита с размерами 3–5 мкм состоят из значительно более мелких частиц пластинчатой формы. Оксид меди (I) равномерно распределен по поверхности бемита в виде округлых агломератов с размерами до 500 нм. О том, что частицы оксида меди (I) связаны с поверхностью бемита косвенно свидетельствует протекание процесса твердофазного взаимодействия данных соединений при более низкой температуре, чем взаимодействия Cu_2O и AlOOH , образующихся при разложении Cu-Al/LDH [156].

4.2.2 Характеристика продукта совместного электрохимического окисления меди и алюминия, полученного карбонатным способом

При карбонатном способе продукт синтеза состоит из гидрата двойного основного карбоната меди и алюминия $\text{Cu}_{2,5}\text{Al}_2\text{C}_{1,7}\text{O}_{8,9} \cdot 5,2\text{H}_2\text{O}$ (соединение из класса слоистых двойных гидроксидов – layered double hydroxides, LDH) [157], обозначенного как Cu-Al/LDH, и слабоокристаллизованного бемита, карбонаты которого являются неустойчивыми на воздухе. Также при высоком содержании меди в состав образца входит основной карбонат меди $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (рисунок 4.14, 2) [158].

Основные карбонаты образуются за счет диоксида углерода воздуха. Несмотря на то, что содержание CO_2 в воздухе не велико (0,03–0,04 % [128]), парциальное давление такого количества газа достигает минимального значения, при котором возможно образование основных карбонатов меди [38]. Диоксид углерода не адсорбируется, а химически связывается с образованием слоистого двойного гидроксида, поэтому равновесие не устанавливается, а происходит непрерывное растворение CO_2 из воздуха. Таким образом, создаются условия для образования карбонатов меди за счет диоксида углерода, содержащегося в воздухе. Основные карбонаты меди являются стабильными, произведения растворимости составляют $1,7 \cdot 10^{-34}$ (малахит) и $1,1 \cdot 10^{-46}$ (азурит) [159].

Карбонизация бемита не происходит вследствие неустойчивости основных карбонатов алюминия.

Константа равновесия реакции 4.1 составляет $1,7 \cdot 10^{-3}$



следовательно, основное количество диоксида углерода растворяется в воде или водном растворе, а небольшое количество образующейся угольной кислоты диссоциирует в две ступени:



константы ионизации которых составляют $4,5 \cdot 10^{-7}$ и $4,8 \cdot 10^{-11}$ [159], соответственно. Реакции 4.1–4.3 находятся в равновесии, поэтому в соответствии с принципом Ле-Шателье в более кислой среде преобладает растворенный газообразный CO_2 , в более щелочной – CO_3^{2-} , а в нейтральной – HCO_3^- .

Возможны электрохимические реакции окисления меди с участием CO_3^{2-} и HCO_3^- [159]:



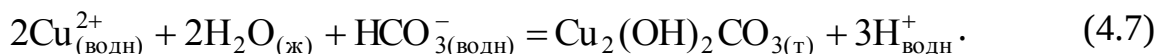
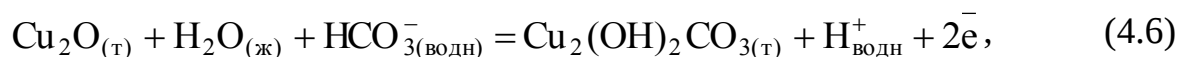
$$E^{\circ} = +0,310 - 0,0296\text{pH},$$

$$2\text{Cu}_{(\text{т})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + \text{HCO}_3^{-}{}_{(\text{водн})} = \text{Cu}(\text{OH})_2\text{CO}_{3(\text{т})} + 3\text{H}^{+}{}_{(\text{водн})} + 4\text{e}, \quad (4.5)$$

$$E^{\circ} = +0,447 - 0,044\text{pH}.$$

Электродные потенциалы реакций 4.4–4.5 в нейтральной среде имеют существенно менее положительные значения ($E^{\circ}_{4.4} = 0,10 \text{ В}$, $E^{\circ}_{4.5} = 0,139 \text{ В}$), чем потенциалы реакций окисления меди ($\text{Cu}^{\circ} - \text{e} \rightarrow \text{Cu}^{+}$, $E^{\circ} = 0,52 \text{ В}$; $\text{Cu}^{+} - \text{e} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$, $E^{\circ} = 0,153 \text{ В}$ [159]), однако эти реакции не протекают вследствие малой растворимости CO_2 в растворе соли.

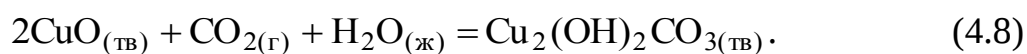
В процессе отмывки продукта электролиза от ионов электролита при его длительном контакте с раствором протекают реакции, приведенные ниже:



Возможны аналогичные реакции с участием ионов CO_3^{2-} , однако ими можно пренебречь, вследствие низкого их содержания в нейтральной среде.

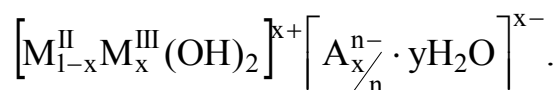
Диоксид углерода слабо растворим в воде, растворимость в водных растворах хлорида натрия снижается с ростом концентрации NaCl [160, 161]. Удаления хлорида натрия из системы при отмывке повышает растворимость оксида углерода (IV) и приводит к смещению вправо равновесия реакции 4.1. Это обуславливает увеличение содержания ионов HCO_3^{-} в растворе, как следствие, интенсификацию процесса образования $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$.

Поскольку только малая доля диоксида углерода растворяется в воде, большая часть основного карбоната, по-видимому, образуется по реакции, приведенной ниже [158]:



Основной карбонат меди образуется наряду с гидратом основного карбоната меди и алюминия вследствие нестабильности Cu-Al/LDH , содержащего значительное количество меди.

Гидрат основного карбоната меди и алюминия имеет структуру типа гидроталькита с общей формулой



Изоморфное замещение части ионов M^{II} ионами M^{III} в октаэдрических позициях гидроксидных слоев структуры типа брусита обуславливает положительный заряд слоев, который нейтрализуется анионами, размещенными между слоями. Стабильность таких структур определяется двумя условиями [161, 162]:

- 1) различия радиусов ионов – не более 30 %;
- 2) размеры радиусов ионов – не более 0,07 нм.

Для слоистого двойного гидроксида, содержащего медь и алюминий, оба условия не выполняются: радиусы ионов отличаются на ~ 35 % ($r_{Cu^{2+}} = 0,073$ нм, $r_{Al^{3+}} = 0,054$ нм), а размеры иона меди не укладываются в указанный диапазон. Однако, вследствие эффекта Яна-Теллера происходит искажение октаэдрического окружения иона меди для снятия вырождения электронного состояния. Вызванная этим деформация слоев обуславливает возможность получения медьсодержащего слоистого двойного гидроксида [38]. Вместе с тем, деформированная структура обладает пониженной устойчивостью, поэтому может существовать только при небольшом содержании ионов меди.

В структуре слоистого двойного гидроксида между слоями могут располагаться анионы разной природы. Несмотря на то, что содержание хлорид-ионов в растворе значительно выше содержания углеродсодержащих соединений, формирование LDH, в межслоевом пространстве которых располагаются карбонат-анионы, обусловлено большей стабильностью CO_3 -LDH: электростатическое взаимодействие между положительно заряженными слоями и отрицательными анионами возрастает с ростом заряда

иона, а перераспределение заряда между тремя атомами кислорода группы CO_3^{2-} дополнительно стабилизирует систему [162].

Разложение Cu-Al/LDH происходит в интервале температур 110–150 °C (рисунок 4.18).

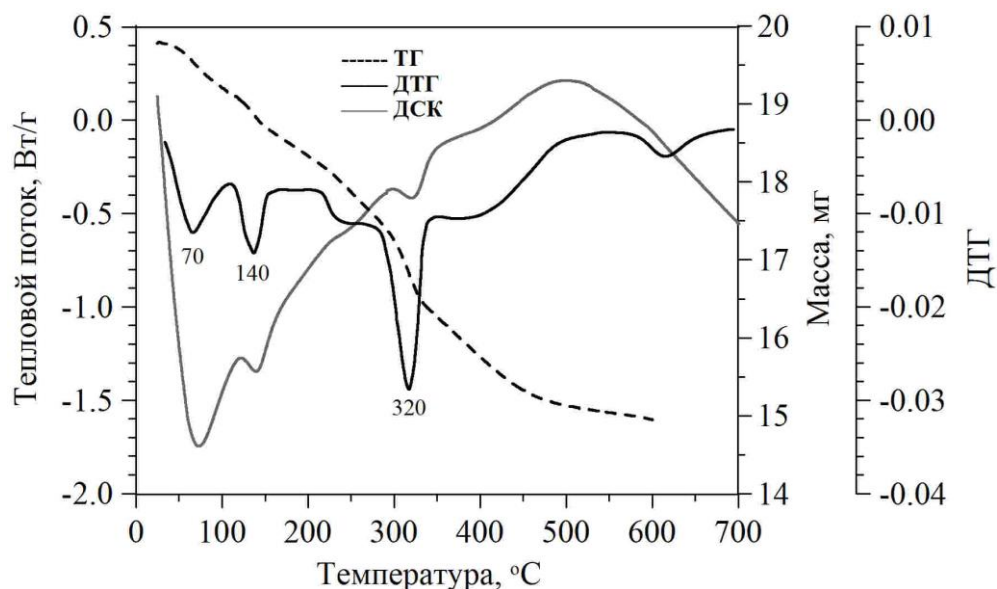


Рисунок 4.18 – ТГ/ДСК анализ продуктов электрохимического окисления меди и алюминия в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 % мас. при плотности тока 1 А/см² после карбонизации в растворе

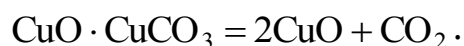
Таким образом, слоистый двойной гидроксид, входящий в состав продуктов электрохимического окисления металлов с использованием переменного тока разлагается при более низких температурах, чем LDH, полученный другими способами [163]. Продуктами разложения являются гидратированные соединения меди и алюминия, которые превращаются в оксиды CuO и Al₂O₃ при высокотемпературной обработке.

Разложение основного карбоната меди происходит в два этапа, каждому из которых соответствует эндоэффект на кривой ДСК:

- первый этап – дегидратация при 155–260 °C по реакции



- второй этап – разложение при 260–360 °C по реакции



Указанные температуры заметно ниже, чем приведенные в литературе для данного процесса [164, 165].

4.2.3 Влияние условий проведения процесса старения на фазовый состав дисперсного материала, полученного электрохимическим окислением меди и алюминия

4.2.3.1 Влияние природы электролита и концентрации раствора

Для исследования процесса карбонизации суспензию продукта электрохимического окисления меди и алюминия в растворе хлорида натрия или калия разделяли на 3 части по 150 мл, к которым добавляли раствор электролита (образцы 1 и 4), дистиллированную воду (образцы 3 и 6) и раствор электролита, разбавленный дистиллированной водой в соотношении 1:1 (образцы 2 и 5). Во всех случаях общая высота суспензий в химических стаканах составляла 40 мм, а высота слоя осадка после осаждения – около 10 мм (таблица 4.3).

Независимо от природы электролита, при старении в растворах с концентрациями 3 % мас. (образцы 1 и 4) и ~ 2 % мас. (образцы 2 и 5) изменение фазового состава продуктов электрохимического окисления меди и алюминия начинается через сутки ($\tau_n = 1$). При разбавлении раствора дистиллированной водой до ~ 1 % мас. (образцы 3 и 6) процесс фазового превращения протекает медленнее – $\tau_n=4$ суток. В течение каждых последующих суток старения продукта электролиза в растворе образуется слоя толщиной от 1,5 до 3 мм (высота слоя, который образуется за сутки, увеличивается во времени). Один раз в сутки проводилось перемешивание всех образцов 1–6 и добавление дистиллированной воды для компенсации испарения на воздухе.

Таблица 4.3 – Влияние природы и концентрации раствора электролита на продолжительность процесса фазового превращения

№	Электролит	Объем суспензии, мл	Объем добавки, мл	Природа добавки	τ_n , сут.	τ , сут.
1	хлорид натрия	150	300	раствор электролита *	1	6
2		150	150	раствор электролита *	1	6
			150	дист. вода		
3		150	300	дист. вода	4	8 **
4	хлорид калия	150	300	раствор электролита *	1	10
5		150	150	раствор электролита *	1	10
			150	дист. вода		
6		150	300	дист. вода	4	11 **

* Концентрация раствора соответствует концентрации раствора, в котором проводился процесс электрохимического окисления

** Продукт имеет серый оттенок вследствие образования оксида меди CuO

Через 6 суток фазовые превращения образцов 1 и 2, полученных в растворе хлорида натрия и хранившихся в растворах с концентрациями 2 и 3 % мас. данного электролита, завершились ($\tau = 6$). Полное превращение образца 3, старении которого проходило в растворе с концентрацией 1 % мас., требует 8 суток ($\tau = 8$). Фазовое превращение образцов, полученных и хранившихся в растворе хлорида калия, завершается, соответственно, через 10 суток (образцы 4 и 5) и 11 суток (образец 6).

Серый оттенок продуктов старения в наиболее разбавленном растворе (образцы 3 и 6), свидетельствует о формировании оксида меди (II) наряду с основными карбонатами.

Независимо от концентрации раствора, при старении образцов без перемешивания раствора процесса фазового превращения протекает медленнее ($\tau=12$ суток).

Из результатов проведенного исследования следует, что природа и концентрация электролита оказывают влияние на скорость процесса

фазового превращения. Наиболее интенсивно процесс протекает при хранении продукта электролиза в растворе хлорида натрия с концентрацией, соответствующей концентрации раствора, в котором проводился электрохимический процесс.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, представленным на рисунке 4.19, независимо от концентрации раствора электролита, главной медьсодержащей фазой является основной хлорид меди $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Cl}$ (№ 19-0389). Карбонизация с формированием гидрата основного карбоната меди и алюминия $\text{Cu}_{2,5}\text{Al}_2\text{C}_{1,7}\text{O}_{8,9} \cdot 5,2\text{H}_2\text{O}$ (№ 46-0099) протекает при хранении продукта электролиза в растворе электролита (образец 1). При старении продукта электролиза в разбавленном растворе электролита (образец 2) образуется незначительного количество оксида меди CuO (№ 5-0661), который придает образцу серый оттенок.

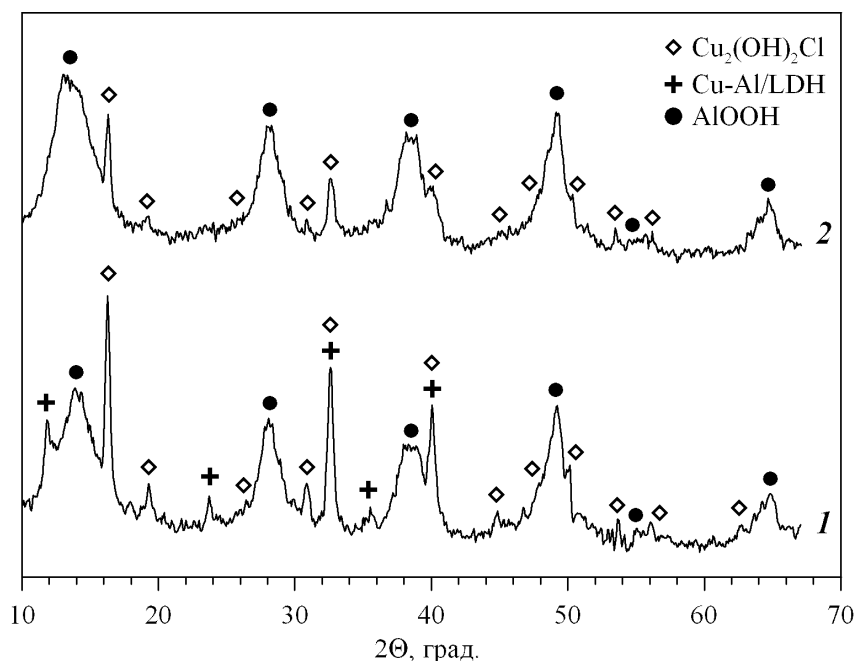


Рисунок 4.19 – Рентгенограммы продуктов электрохимического окисления меди и алюминия после старения в течение 6 суток в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 % мас. (1) и в растворе электролита, разбавленном водой в соотношении 1:1 (2)

Растворимость диоксида углерода снижается с ростом концентрации хлорида натрия в растворе, однако, карбонизации подвергается образец, хранившийся в растворе с концентрацией электролита 3 % мас. Установленная предпочтительная карбонизация в растворе электролита объясняется тем, что в процессе хранения дисперсного материала, в частности, продукта электролиза в растворе электролита его ионы входят в состав двойного электрического слоя (ДЭС) мицелл. Карбонизация является следствием самопроизвольного замещения анионов (в нашем случае хлорид-ионов) карбонат-ионами. Количество анионов в ДЭС снижается с уменьшением концентрации раствора. Уменьшение концентрации анионов ниже порога коагуляции приводит к пептизации посредством образования гидроксидных мостиков, процесс разрушения которых со встраиванием карбонат-ионов определяет скорость процесса карбонизации.

Скорость окисления медного электрода в растворе хлорида калия, следовательно, содержание оксида меди (I) в составе образца, значительно меньше, чем в составе образца, синтеза и карбонизация которого проводились в растворе хлорида натрия (таблица 4.3). Кроме того, карбонизация меньшего количества оксида меди (I) протекает в течение более длительного периода времени. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что в растворе хлорида натрия процесс изменения фазового состава протекает значительно интенсивнее. Учитывая более высокую скорость электрохимического окисления меди и алюминия в растворе хлорида натрия и его положительного влияния на скорость процесса карбонизации, дальнейшие исследования процесса карбонизации проводились в растворе NaCl.

4.2.3.2 Влияние высоты раствора над осадком

Считаем, что самопроизвольное насыщение раствора оксидом углерода (IV) по реакциям 4.2 и 4.3 протекает до тех пор, пока его содержания на границе продукт электролиза – раствор не достигнет

значения, необходимого для протекания процесса карбонизации и формирования основных карбонатов. Это является объяснением существования индукционного периода, то есть периода, в течение которого карбонизация не протекает. Принимая коэффициент диффузии ионов в растворе постоянным, предполагаем, что высота слоя раствора над осадком (длина пути диффузии ионов от поверхности раствора до осадка) влияет на продолжительность диффузии, следовательно, на скорость процесса карбонизации.

Продукт электрохимического окисления меди и алюминия в растворе хлорида натрия разделяли на 5 частей по 150 мл. Каждую часть помещали в мерный стакан на 3000 мл и заливали определенным количеством раствора электролита, в котором проводился процесс синтеза для того, чтобы исключить влияние концентрации раствора электролита на процесс карбонизации, поскольку все образцы заливались разным количеством электролита до общего объема суспензии от 300 до 1250 мл (таблица 4.4). Следовательно, общая высота суспензии является характеристикой высоты слоя раствора над осадком.

Таблица 4.4 – Условия проведения экспериментов по исследованию влияния высоты системы на скорость процесса карбонизации

№ обр.	Объем суспензии, мл	Общий объем системы, мл	Высота слоя осадка, мм	Общая высота системы, мм
1	150	300	10	30
2	150	500	10	42
3	150	750	10	60
4	150	1000	10	77
5	150	1250	10	95

Независимо от высоты слоя раствора достаточно одних суток для начала процесса изменения фазового состава образцов в заметном количестве. Суспензии перемешивали и добавляли дистиллированную воду

до метки, вместо воды, испарившейся при комнатных условиях. Продукт электролиза оседал в течение 0,5 часа, высота слоя осадка составляла 10 мм. В результате фазового превращения при старении продукта электролиза в растворе электролита формировался слой, толщина которого увеличивается во времени от 1,5 до 3 мм. Карбонизация всех образцов завершилась через 9 суток.

Из результатов проведенного исследования следует, что высота слоя раствора над осадком не влияет на скорость процесса фазового превращения продуктов нестационарного электрохимического окисления меди и алюминия. Влияние высоты слоя раствора над осадком, по-видимому, нивелируется перемешиванием, в ходе которого раствор насыщается диоксидом углерода.

4.2.3.3 Площадь поверхности контакта фаз

Содержание диоксида углерода в воздухе, следовательно, в растворе не велико. Предполагая непрерывный подвод агентов карбонизации необходимым условием для полной карбонизации продукта нестационарного электрохимического окисления меди и алюминия и учитывая законы массопереноса, в соответствии с которыми скорость межфазного контакте зависит от поверхности контакта фаз, была проведена серия экспериментов по карбонизации продукта электрохимического окисления меди и алюминия при разных значениях площади поверхности контакта фаз воздух–раствор электролита (S).

Поскольку установлено, что при перемешивании суспензии скорость процесса фазового превращения не зависит от высоты слоя раствора, для определения влияния площади поверхности контакта фаз, продукт электролиза разделили на 3 части, которые поместили в конические колбы и залили различным количеством раствора электролита до общего объема 100, 200 и 300 мл. Площади (S) поверхности контакта фаз представлены в

таблице 4.5. Система перемешивалась по мере протекания наблюдаемого фазового превращения – 1 раз в сутки.

Таблица 4.5 – Условия проведения экспериментов по исследованию влияния площади поверхности контакта фаз на скорость процесса фазового превращения

№ обр.	Объем суспензии, мл	Общий объем, мл	Высота слоя осадка, мм	Общая высота, мм	$S, \text{см}^2$
1	100	100	15	30	57
2	100	200	15	40	39
3	100	300	15	95	13

При небольшом различии площадей поверхности контакта фаз образцов 1 и 2, их фазовые превращения протекают с одинаковой скоростью – начинаются через сутки и полностью завершаются через 20 суток. Для начала фазового превращения образца 3, площадь поверхности контакта фаз которого значительно ниже, чем образцов 1 и 2, требуется 5 суток, завершается процесс через 30 суток.

Установлено, что площадь поверхности контакта фаз оказывает значительное влияние на скорость процесса карбонизации: наиболее интенсивно карбонизация протекает в случае максимальной площади поверхности контакта фаз.

4.2.3.4 Влияние перемешивания суспензии

Замечено, что процесс фазового превращения резко замедляется после того, как слой продуктов превращения достигнет некоторой толщины. По нашему мнению, причина резкого замедления заключается в снижении движущей силы процесса сорбции после того, как содержание межслоевых карбонат-ионов достигает максимального значения, а также в том, что образующийся слой препятствует проникновению ионов карбонизации к

непрореагировавшим слоям продукта электролиза. В этом случае перемешивание системы устраняет препятствия для карбонизации: создается доступ к непрореагировавшему оксиду меди (I) вследствие устранения диффузионного торможения, создаваемого слоем СДГ после его полной карбонизации, что позволяет сократить продолжительность процесса полной карбонизации.

Влияние перемешивания на скорость процесса карбонизации оценивали, проводя серию экспериментов по карбонизации продукта электрохимического окисления меди и алюминия с использованием переменного тока в растворе электролита в статическом режиме и при периодическом перемешивании при разной высоте слоя осадка. Условия карбонизации приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Влияние режима карбонизации на продолжительность процесса

№ обр.	Высота слоя осадка, мм	Условия карбонизации	Режим карбонизации	τ , сут.
1	10	Хранение в растворе	послойный	12
2	10	Перемешивание через сутки	объемный	6
3	15	Хранение в растворе	послойный	35*
4	15	Перемешивание через сутки	объемный	20

* прекращение процесса фазового превращения

Суспензию продукта электролиза разделили на 4 части по 150 мл, две из которых поместили в конические колбы объемом 1000 мл (образцы 1, 2), другие два – в конические колбы объемом 250 мл (образцы 3, 4). Добавление раствора электролита к каждому из 4 образцов проводилось до высоты суспензии 40 мм. После осаждения высота слоя осадка составляет 10 (образцы 1, 2) и 15 мм (образцы 3, 4).

Если образцы 1 и 3 не подвергались никаким изменениям в процессе карбонизации, то образцы 2 и 4 перемешивались по мере образования слоя

(через сутки). Для фазового превращения образца 2 достаточно 6 суток, а на полное превращение образца 1 потребовалось 12 суток. При высоте слоя осадка до 15 мм продолжительность процесса значительно увеличивается. На полное превращение образца 4 требуется 20 суток, то есть в три раза больше, чем для образца 2. Превращение образец 3 не завершилось даже 35 суток.

Старение в растворе электролита в статических условиях приводит к формированию основного хлорида меди $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Cl}$ и медь-алюминиевого гидрокарбоната. При периодическом перемешивании суспензии основной хлорид меди не образуется, а основной медьсодержащей фазой в составе продукта старения является медь-алюминиевый гидрокарбонат (рисунок 4.20).

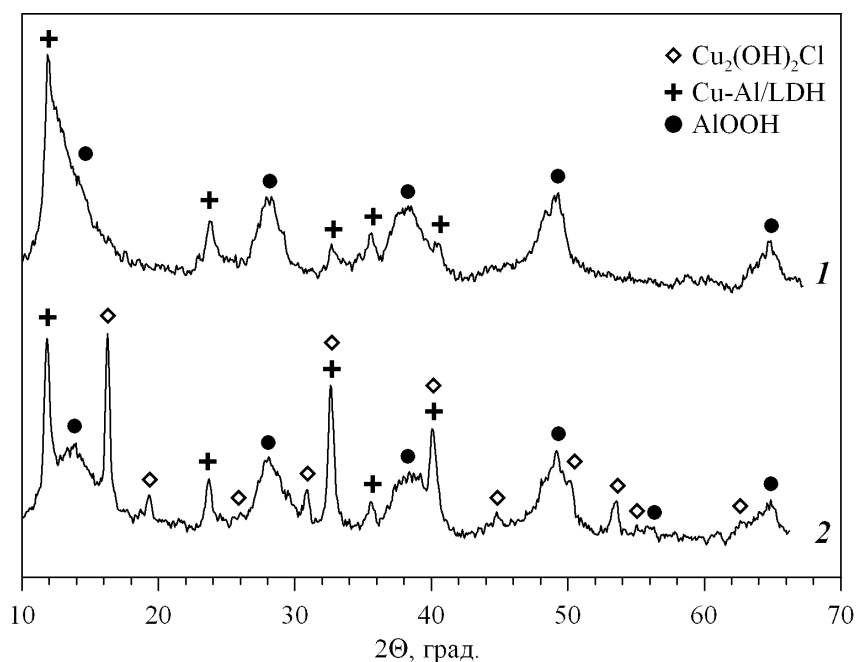


Рисунок 4.20 – Рентгенограммы продуктов электрохимического окисления меди и алюминия после самопроизвольной карбонизации в растворе хлорида натрия при периодическом перемешивании (1) и в статических условиях (2)

Необходимость своевременного перемешивания системы во избежание формирования основного хлорида или карбоната меди предопределила исследование процесса карбонизации в растворе электролита с пониженной концентрацией.

Продукт электролиза, полученный в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 % мас. (условия см. в таблица 4.3) отмывался от ионов электролита большим количеством дистиллированной воды. Рентгенограммы образцов, высушенных при остаточном давлении 3–5 кПа и на воздухе, представлены на рисунок 4.21.

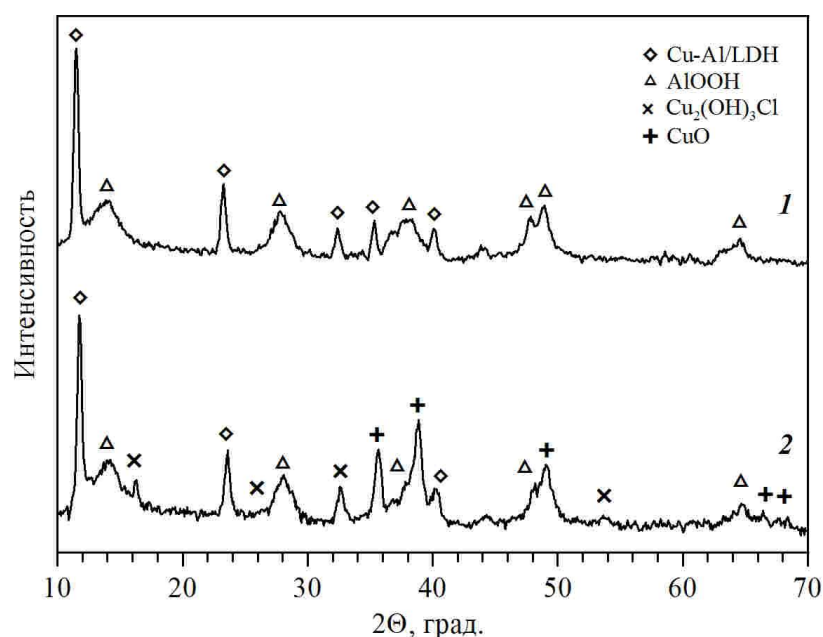


Рисунок 4.21 – Рентгенограмма продуктов электрохимического окисления меди и алюминия после самопроизвольной карбонизации и сушки при остаточном давлении 3–5 кПа (1) и на воздухе (2)

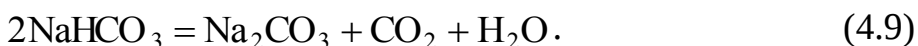
Гидрат основного карбоната меди и алюминия является единственной медьсодержащей фазой в составе образца, высушенного при минимальном остаточном давлении (рисунок 4.21, 1), а при старении образца в растворе с минимальным содержанием электролита происходит формирование небольшого количества основного хлорида меди $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (рисунок 4.21, 2).

Варьирование условий хранения продуктов электролиза в растворе электролита позволяет подобрать наиболее приемлемые условия проведения процесса. Скорость фазовых превращений достигает максимальных значений при хранении образцов в растворе электролита с высокой концентрацией,

при периодическом перемешивании суспензии и наибольшей площади поверхности контакта фаз воздух–раствор. При отмывке продукта электролиза от электролита скорость фазовых превращений значительно снижается, однако, создаются условия для формирования гидрокарбонатов.

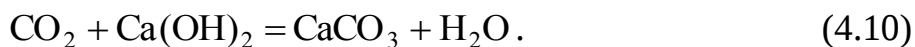
4.2.3.5 Влияние источника диоксида углерода

Для сравнения интенсивности карбонизации в естественных и искусственных условиях продукт нестационарного электрохимического окисления меди и алюминия разделили на 2 части. Карбонизация одной части проводилась за счет диоксида углерода, содержащегося в воздухе, а другой с помощью CO_2 , образующегося при разложении гидрокарбоната натрия по реакции 4.9:



Для насыщения суспензии продукта электролиза оксидом углерода (IV) газ, выделяющийся при разложении гидрокарбоната натрия, пропускался через суспензию, помещенную в колбу Бюхнера.

Газ из колбы Бюхнера подавался в колбу с раствором гидроксида кальция. Выпадение карбоната кальция в осадок в результате протекания качественной реакции (4.10) свидетельствует о том, что через раствор пропускался оксид углерода (IV):



В процессе барботажа образование карбонатов не наблюдается. Исходная суспензия представляет собой продукт электролиза, равномерно распределенный по объему электролита. После пропускания через суспензию газообразного продукта разложения гидрокарбоната натрия, продукт электролиза оседал в течение нескольких минут. Дестабилизация суспензии может быть обусловлена уменьшением толщины двойного электрического слоя и заряда коллоидных частиц вследствие химического растворения оксида углерода (IV).

Продукт электролиза, имеющий характерную для оксида меди (I) желтую окраску, хранился в статических условиях в растворе, насыщенном CO_2 . Через сутки верхний слой осадка приобрел характерную для карбонатов голубую окраску. Установлено, что общая продолжительность карбонизации не зависит от источника CO_2 .

Для предотвращения влияния воздушной среды на состав продуктов после искусственной карбонизации продукт электролиза не отмывался от ионов электролиза и сушился при остаточном давлении 3-5 кПа, затем в печи при температуре 110 °С в среде воздуха. Согласно результатам рентгенофазового анализа высушенного образца (рисунок 4.22), продукт нестационарного электрохимического окисления меди и алюминия, подвергнутый искусственной карбонизации, состоит из основного карбоната меди $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, оксида меди Cu_2O и бемита AlOOH .

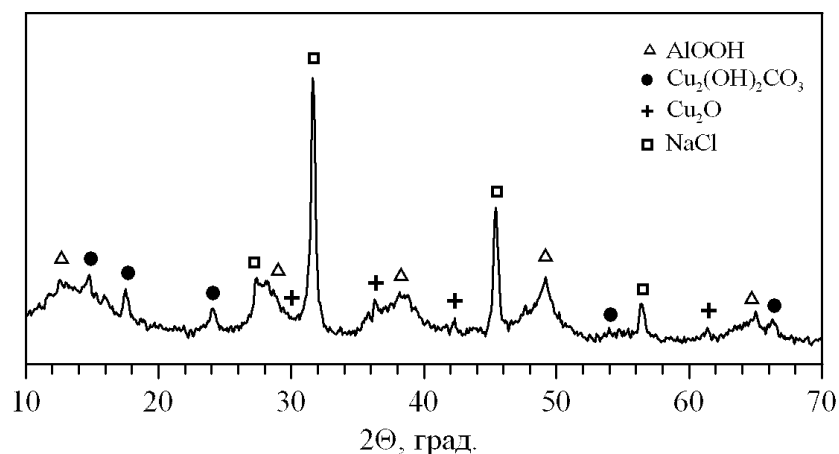


Рисунок 4.22 – Рентгенограмма продукта электролиза, подвергнутого искусственной карбонизации и сушке при остаточном давлении 3–5 кПа

Вследствие отсутствия фазы двойного карбоната меди-алюминия, представляющей наибольший интерес, карбонизация с использованием неприродного источника оксида углерода нецелесообразна. Тем не менее, не следует оставлять без внимания принципиальную возможность осуществления карбонизации продукта неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия. Независимо от области применения продукт

электролиза, а также продукт его старения следует отделить от ионов электролита. В данной работе для выделения целевого продукта использовался метод декантации. Как известно, по мере удаления электролита увеличивается толщина двойного электрического слоя. Это вызывает электростатическое отталкивание частиц, как следствие, снижение скорости осаждения вплоть до стабилизации суспензии. При отмывке продукта электролиза наблюдалось замедление осаждения и некоторая стабильность суспензии, однако, основная часть продукта оседала достаточно быстро. В процессе декантации продукт электролиза, подвергнутый искусственной карбонизации, контактировал с воздушной средой. Таким образом, сушка при минимальном остаточном давлении не имеет смысла (рисунок 4.23).

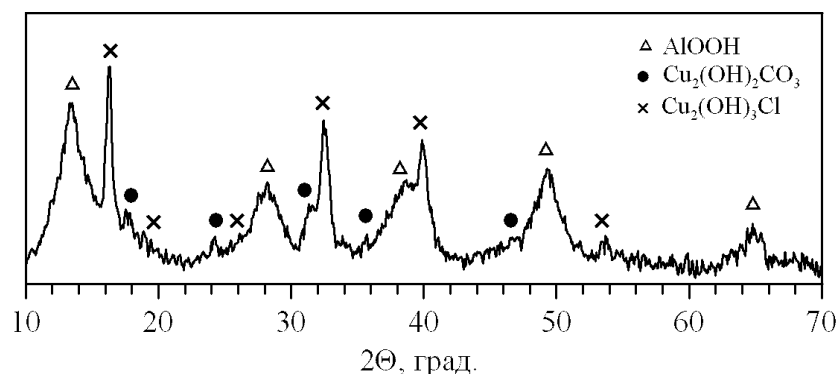


Рисунок 4.23 – Рентгенограмма продукта электролиза, подвергнутого искусственной карбонизации и сушке в среде воздуха

Различие фазового состава продуктов естественной и искусственной карбонизации, по-видимому, связано с содержанием растворенного диоксида углерода в надосадочной жидкости. В условиях естественной карбонизации пониженное содержание растворенного диоксида углерода приводит к формированию двойного карбоната меди-алюминия, а повышенное – способствует образованию основного карбоната меди. Данный вывод основывается на сравнении фазового состава продукта естественной карбонизации при разных условиях [166]. При пониженном содержании

растворенного диоксида углерода в надосадочной жидкости, о чем свидетельствует низкая скорость процесса карбонизации, формируется только двойной карбонат меди-алюминия. Достаточно высокое содержание растворенного диоксида углерода создает условия, благоприятные для формирования обоих указанных выше углеродсодержащих фаз. Наибольшее содержание растворенного диоксида углерода при условии искусственной карбонизации приводит к формированию основного карбоната меди и не дает возможности для формирования двойного карбоната меди-алюминия. При барботаже диоксида углерода, образующегося в процессе разложения гидрокарбоната натрия, через суспензию продукта электролиза происходит значительное насыщение надосадочной жидкости диоксидом углерода. Об этом свидетельствует возможность повторного использования надосадочной жидкости, оставшейся после полной карбонизации части продукта электролиза.

Независимость индукционного периода от природы источника оксида углерода (IV), то есть от его содержания в суспензии свидетельствует о том, что скорость карбонизации определяется не только диффузией, но и скоростью взаимодействия соединений углерода с оксидами металлов.

4.2.3.6 Исследование фазового состава продуктов карбонизации с помощью рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и ТГ/ДСК анализа

С целью идентификации углеродсодержащих фаз проведено сравнение продуктов совместного и отдельного электрохимического окисления меди и алюминия, сушка которых проводилась на воздухе. Результаты рентгенофазового анализа представлены на рисунке 4.24, а условия синтеза и фазовый состав – в таблице 4.7.

Продукт окисления меди, высушенный на воздухе, состоит из оксидов меди CuO (№ 5-0661), Cu_2O (№ 5-0667) и гидрокарбоната меди (малахит, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, № 41-1390) (рисунок 4.24, V).

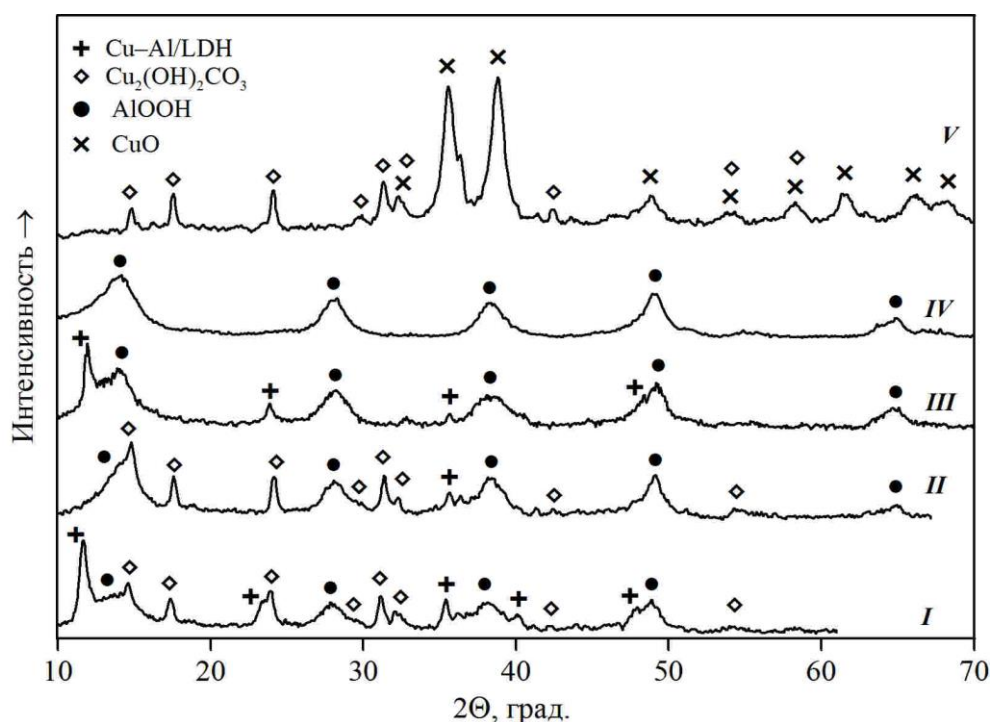


Рисунок 4.24 – Рентгенограммы продуктов электрохимического окисления меди и алюминия, высушенных на воздухе

Таблица 4.7 – Условия синтеза и фазовый состав продуктов электрохимического окисления меди и алюминия

№ образца	Электроды	Температура сушки, °C	Фазы в образце		
			AlOOH	Cu-Al/LDH	Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃
I	Cu-Al	110	+	+	+
II	Cu-Al	150*	+	–	+
III	Cu-Al	110	+	+	–
IV	Al-Al	110	+	–	–
V	Cu-Cu	110	–	–	+

* образец I после термообработки при 150 °C

Результаты рентгенофазового анализа продукта электрохимического окисления алюминия позволяют достоверно идентифицировать в его составе только оксигидроксид алюминия (бемит) AlOOH (№ 17-0940) (рисунок 4.24, IV).

В зависимости от условий старения образец, полученный карбонатным способом, содержит гидрат двойного основного карбоната меди и алюминия

и гидрокарбонат меди (рисунок 4.24, I) или только первое соединение (рисунок 4.24, III). В исходной системе содержание бемита превышает его содержание, необходимое для формирования Cu–Al/LDH. Таким образом, продукт карбонизации содержит избыток бемита.

Согласно результатам дифференциально-термического анализа [171], гидрат двойного основного карбоната меди и алюминия в составе продукта электролиза полностью разлагается во время термообработки при 150 °С, а прекурсор оксидной системы содержит только одно углеродсодержащее соединение меди – гидрокарбонат меди (рисунок 4.24, II). На рентгенограмме образца, подвергнутого термообработке при температуре 150 °С, отсутствуют рефлексы какого-либо соединения меди вследствие рентгеноаморфности оксида меди, являющегося продуктом деструкции Cu–Al/LDH.

Высокое сродство карбонат-ионов к оксигидроксидам ряда металлов вызывает их адсорбцию на поверхности. Наиболее интенсивно процесс карбонизации протекает за счет карбонат-ионов, содержащихся в растворе, тем не менее, диоксид углерода воздуха также адсорбируется в заметных количествах [170]. Отсутствие карбонатов и основных карбонатов в составе продукта окисления алюминия обусловлено тем, что эти соединения гидролизуются полностью с образованием труднорастворимого гидроксида алюминия. При отсутствии устойчивых соединений диоксид углерода, содержащийся в воздухе, находится на поверхности в адсорбированном состоянии и не регистрируется методами фазового анализа. В таком случае об адсорбции диоксида углерода можно судить по результатам ИК-спектроскопии (рисунок 4.25). Для оксигидроксида алюминия характерно значительное поглощение катионов, в частности натрия. Помимо адсорбции, карбонат-ионы в присутствии катионов могут формировать натриевый гидрокарбонат алюминия – $\text{NaAl}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ (№ 19-1175) [171, 172]. Низкая чувствительность рентгенофазового анализа не позволяет

обнаружить данное соединение. Тем не менее, его формирование подтверждается ИК-спектроскопией (рисунок 4.25).

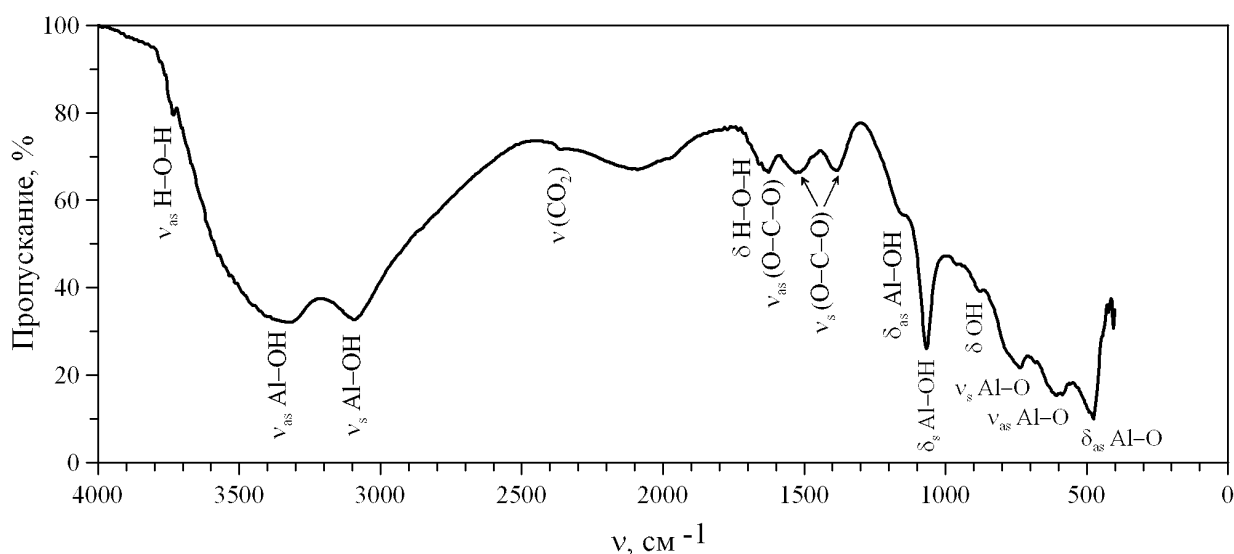


Рисунок 4.25 – ИК-спектр продукта электрохимического окисления алюминия в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 % мас. при температуре 90 °С

Высокая чувствительность электронного облака ОН-связи к межмолекулярному взаимодействию является причиной существования широкого интервала валентных колебаний данной связи в диапазоне 3800–2000 см^{-1} . Положение полос поглощения в указанном интервале определяется силой водородных связей, образуемых ОН-группами [171]. На поверхности бемита выделяют гидроксиды, расположенные на ребрах и связанные с одним катионом алюминия. Также существуют две группы гидроксидов, расположенных на гранях, которые могут быть связаны с двумя и тремя катионами алюминия. Рост координации атома кислорода по алюминию по мере увеличения числа атомов последнего является причиной снижения частоты валентных колебаний ОН-связей. Таким образом, гидроксиды, и связанные с одним катионом алюминия, характеризуются полосой валентных колебаний 3660 см^{-1} , идентифицировать которую на полученных нами ИК-спектрах не представляется возможным вследствие

малой ее интенсивности. Валентные колебания гидроксидов, связанных с двумя и тремя катионами алюминия, отражают полосы в интервалах с максимумами 3300 и 3100 см^{-1} , соответственно [172].

Полосы поглощения 1150 и 1065 см^{-1} соответствуют ассиметричным и симметричным деформационным колебаниям объемных гидроксид-ионов бемита $\delta_{\text{as}} \text{Al-OH}$ и $\delta_{\text{s}} \text{Al-OH}$, полоса поглощения с максимумом около 880 см^{-1} – деформационным колебаниям поверхностных гидроксид-ионов δOH . Полосы поглощения 740, 620 и 480 см^{-1} , являющиеся компонентами моды AlO_6 , соответствуют симметричным ($\nu_{\text{s}} \text{Al-O}$) и ассиметричным ($\nu_{\text{as}} \text{Al-O}$) валентным, а также деформационным ($\delta_{\text{as}} \text{Al-O}$) колебаниям связи алюминий-кислород [173].

Согласно [172], широкая полоса поглощения в диапазоне 2300–1800 см^{-1} вызвана колебаниями межслоевых OH-групп бемита, связанных сильной водородной связью. Уменьшение амплитуды колебаний OH-групп вследствие образования водородных связей в межслоевом пространстве является причиной меньшей интенсивности полос поглощения указанными группами по сравнению с поглощением свободными группами.

Полоса поглощения 2385–2340 см^{-1} принадлежит адсорбированному диоксиду углерода.

Координационно-ненасыщенные катионные и анионные центры бемита сорбируют, соответственно, молекулы воды и диоксида углерода из атмосферы в недиссоциированном виде. Появление набора полос поглощения в интервале 3760–3720 см^{-1} обусловлено ассиметричными валентными колебаниями молекул воды $\nu_{\text{as}} \text{H-O-H}$ в то время, как полосы поглощения в диапазоне 1725–1595 см^{-1} соответствуют их деформационным колебаниям $\delta \text{H-O-H}$.

Широкие полосы поглощения без явно выраженных максимумов в интервалах 1725–1595 см^{-1} , 1590–1450 см^{-1} и 1450–1300 см^{-1} представляют собой наложение нескольких полос с близкими значениями. Взаимодействие диоксида углерода воздуха с координационно ненасыщенными анионными

центрами бемита приводит к формированию моодентантных карбонатов и вызывает появление полосы поглощения ($1650\text{--}1600\text{ см}^{-1}$) асимметричных валентных колебаний моодентантных карбонатов ($\nu_{\text{as}} \text{O--C--O}$) на фоне деформационных колебаний молекул воды [174].

Полоса поглощения $1450\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ представляет собой наложение полосы поглощения, соответствующей симметричным валентным колебаниям моодентантных карбонатов ($\nu_{\text{s}} \text{O--C--O}$), и полосы асимметричных валентных колебаний карбонат-ионов, входящих в состав натриевого гидрокарбоната алюминия [177, 178]. Полоса поглощения $1590\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ является комбинацией полосы деформационных колебаний ОН-групп натриевого гидрокарбоната алюминия и полосы, появляющейся при расщеплении полосы $\nu_{\text{s}} \text{O--C--O}$ вследствие разупорядочения межслоевого пространства.

ИК-спектр продукта электрохимического окисления меди, полученный с целью идентификации полос поглощения гидрокарбоната меди, представлен на рисунок 4.26.

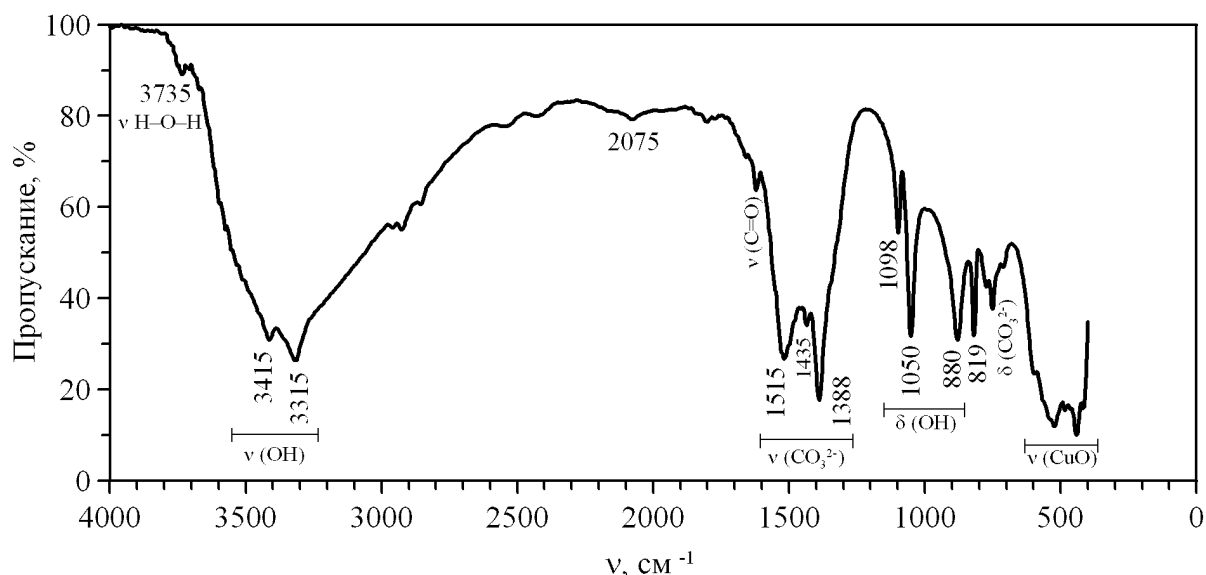


Рисунок 4.26 – ИК-спектр продукта электрохимического окисления меди в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 % мас. при температуре 90 °С

Продукт электрохимического окисления меди является многокомпонентным (рисунок 3.24, V), характеристические полосы оксидов меди не перекрывают соответствующие полосы гидрокарбоната меди. Это дает возможность идентифицировать интересующее карбонатное соединение в присутствии оксидов меди.

На фоне широкой полосы валентных колебаний поверхностных ОН-групп, участвующих в образовании водородных связей, ИК-спектр продукта электрохимического окисления меди содержит полосы валентных колебаний ОН-групп, входящих в структуру малахита: полоса поглощения $3440\text{--}3395\text{ см}^{-1}$ с максимумом при 3415 см^{-1} и полоса поглощения $3350\text{--}3275\text{ см}^{-1}$ с максимумом при 3315 см^{-1} . Деформационным колебаниям этих групп принадлежат полосы поглощения с максимумами $1098, 1050\text{ см}^{-1}$. Кристаллическая структура малахита образована искаженными октаэдрами двух типов окружения, следовательно, ОН-группы в структуре малахита занимают два положения [177, 178]. Гидроксильным группам, связанным более сильной водородной связью, соответствуют полосы поглощения при меньших значениях волнового числа ($3315\text{ см}^{-1}, 1050\text{ см}^{-1}$), а более слабая водородная связь вызывает появление полос поглощения при больших значениях волнового числа ($3415\text{ см}^{-1}, 1098\text{ см}^{-1}$). Подобно бемиту деформационным колебаниям поверхностных гидроксид-ионов, не входящих в структуру малахита, соответствует полоса поглощения с максимумом при 880 см^{-1} ($\delta\text{ OH}$).

Полосы поглощения в интервалах $3760\text{--}3720\text{ см}^{-1}$ и $1725\text{--}1595\text{ см}^{-1}$ обусловлены асимметричными валентными ($\nu_{\text{as}}\text{ H-O-H}$) и деформационными ($\delta\text{ H-O-H}$) колебаниями связанных молекул воды. Узкая полоса поглощения связи C=O в диапазоне $1630\text{--}1610\text{ см}^{-1}$ накладывается на $\delta\text{ H-O-H}$.

Асимметричным валентным колебаниям карбонат-ионов (ν_3), их деформационным колебаниям в плоскости симметрии (ν_4) и перпендикулярно ей (ν_2) соответствуют наборы полос поглощения с максимумами $1515, 1435, 1388\text{ см}^{-1}$; $773, 750, 710\text{ см}^{-1}$; 820 см^{-1} ,

соответственно [178]. Расщепление полос поглощения карбонат-ионов подобно расщеплению, описанному ранее для полос поглощения ОН-групп, обусловлено особенностями структуры малахита.

Ряд полос поглощения (598 , 520 , 483 , 440 см^{-1}) соответствует валентным колебаниям связи Cu-O .

Структура малахита не слоистая, поэтому полоса поглощения с максимумом 2075 см^{-1} не может быть отнесена к колебаниям межслоевых гидроксидов. Таким образом, более узкая полоса поглощения, чем полоса колебаний межслоевых гидроксидов, в диапазоне $2230\text{--}1970\text{ см}^{-1}$ на ИК-спектре малахита принадлежит составным колебаниям молекул воды, включающим изменения длин валентных связей и углов между ними [172].

Полосы поглощения излучения группами, входящими в состав бемита, перекрывают полосы поглощения излучения карбонат-ионами. Для более достоверной идентификации полос поглощения карбонат-ионов проведено сравнение ИК-спектров, представленных на рисунке 4.27, прекурсора медь-алюминиевой оксидной системы (рисунок 4.7, III) и продукта окисления меди в отсутствие алюминия, в состав которого входят оксиды меди (I) и (II), а также основной карбонат меди (рисунок 4.7, V).

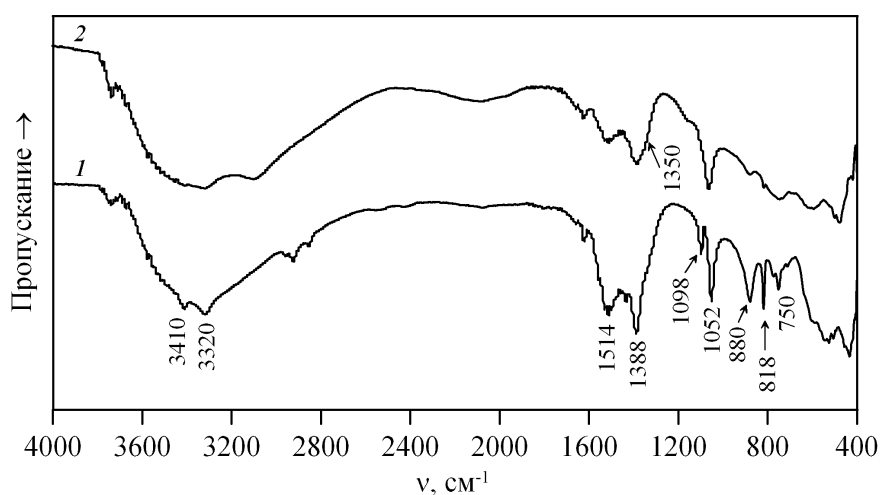


Рисунок 4.27 – ИК-спектры продуктов индивидуального окисления меди (1) и совместного окисления меди и алюминия (карбонатный способ) (2), в растворах хлорида натрия с концентрацией 3 % мас. при температуре $90\text{ }^{\circ}\text{C}$

О том, что в составе образца содержится основной карбонат меди, свидетельствует ряд полос поглощения – 3410, 3320, 1514, 1388, 1098, 1052, 880, 820, 750 см^{-1} . Также наблюдаются полосы валентных колебаний группы CO_3^{2-} основного карбоната меди-алюминия при меньших значениях волнового числа (1350 см^{-1}) вследствие ее взаимодействия с каркасом структуры [162, 179].

В составе образцов **I–III** преобладает бемит, характеризующийся значительным содержанием влаги в виде адсорбированной воды и гидроксид-ионов. Таким образом, на ИК-спектрах образцов полосы поглощения, соответствующие малахиту, проявляются на фоне характеристических полос поглощения функциональными группами, входящими в состав бемита (рисунок 4.28).

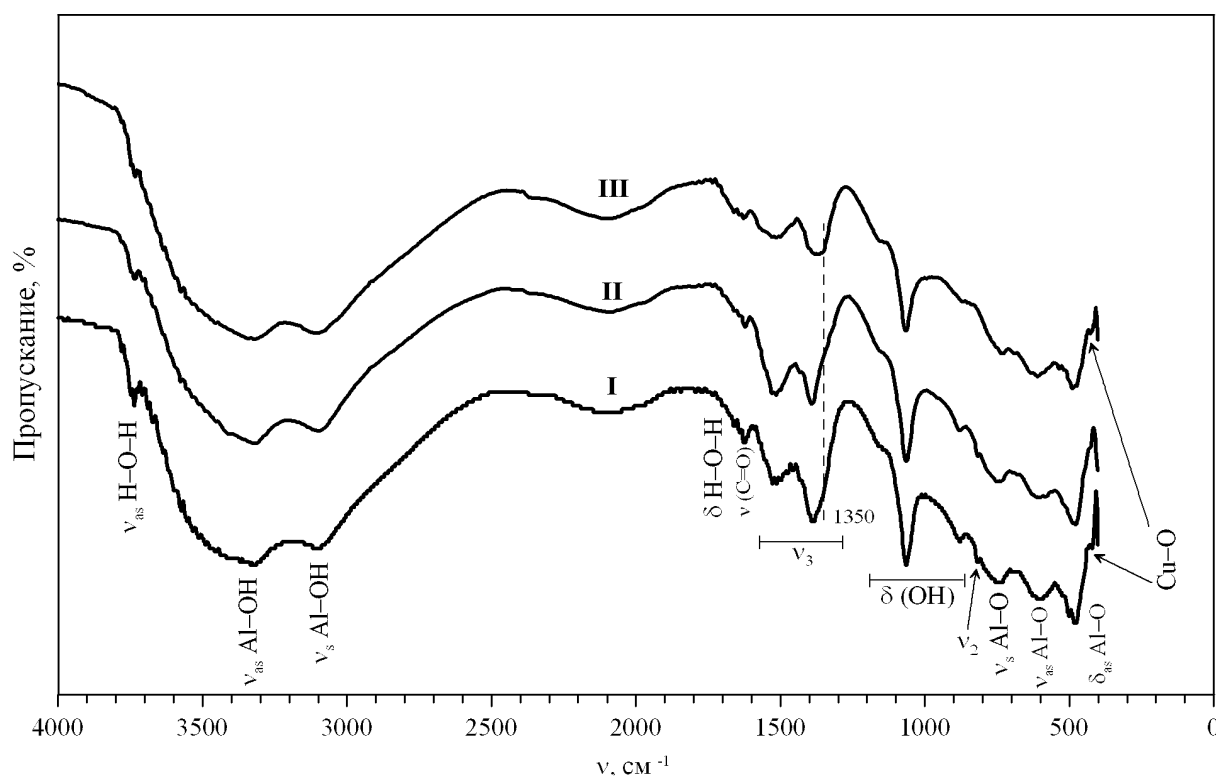


Рисунок 4.28 – ИК-спектры продуктов совместного электрохимического окисления меди и алюминия в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 % мас. при температуре 90 °С

С помощью рентгенофазового анализа достоверно установлено, что малахит входит в состав продукта совместного электрохимического окисления меди и алюминия (таблица 4.7, образцы **I** и **II**). Для того, чтобы обнаружить полосы поглощения малахита в образцах **I** и **II**, ИК-спектры этих образцов сравнили с ИК-спектром образца **V**, который содержит преимущественно полосы поглощения малахита. Характеристические ИК-полосы малахита: $1630\text{--}1610\text{ см}^{-1}$, 1515 , 1435 , 1390 и 820 см^{-1} [178].

Идентифицировать слоистый двойной гидроксид в составе образцов **I** и **III** позволило плечо при 1350 см^{-1} у полосы поглощения ($1440\text{--}1300\text{ см}^{-1}$), соответствующее асимметричным валентным колебаниям межслоевых карбонатов $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_3^{2-})$. Смещение полосы поглощения в сторону более длинных волн (меньших значений волнового числа) относительно ее положения для свободных карбонат-ионов обусловлено снижением симметрии в межслоевом пространстве [162]. Также наблюдается повышенное поглощение карбонат-ионами в диапазоне $3450\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ и имеются полосы поглощения при 420 см^{-1} , появляющиеся в результате колебания связи металл-кислород в слое слоистого двойного гидроксида [180].

Поскольку плотность тока является параметром синтеза, оказывающим наиболее интенсивное воздействие на скорость электрохимических процессов (рисунок 3.2), исследовали влияние данного параметра синтеза на характеристики продукта.

Данные об условиях синтеза образцов, представлены в таблице 4.8, а фазовый состав иллюстрируется рентгенограммами, приведенными на рисунке 4.29.

Независимо от плотности тока при электрохимическом окислении алюминия образуется слабоокристаллизованный бемит, ширина нечетких рефлексов которого составляет $4\text{--}5\text{ }2\Theta$. Бемит, полученный при плотности тока $0,5\text{ А/см}^2$ (рисунок 4.29, 1), характеризуется смещением рефлексов в сторону меньших значения 2Θ (больших значений межплоскостного

расстояния) вследствие внедрения молекул воды между слоями структуры бемита [129].

Таблица 4.8 – Условия синтеза карбонатных прекурсоров медь-алюминиевой оксидной системы

№ обр.	Условия синтеза		α *
	i , А/см ²	Температура сушки, °С	
1	0,5	110	0,05
2	1,0	110	0,22
3	1,5	110	0,37
4	2,0	110	0,39
5	2,5	110	0,37

* Мольное соотношение меди и алюминия

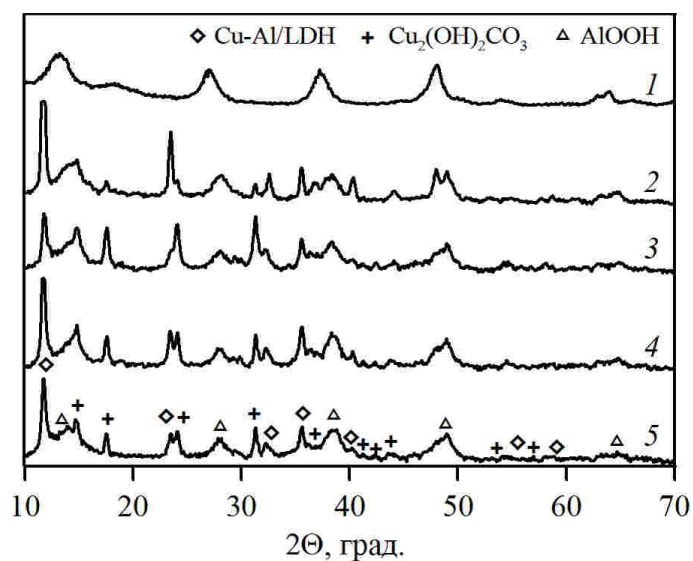


Рисунок 4.29 – Рентгенограммы продуктов неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 % мас. при плотности тока 0,5 (1), 1,0 (2), 1,5(3), 2,0 (4) и 2,5 А/см² (5)

Отсутствия рефлексов соединений меди на рентгенограмме образца (рисунок 4.29, 1), полученного при плотности тока 0,5 А/см², а также пиков на ДСК-кривой (рисунок 4.30, 1) объясняется низкой скоростью

электрохимического окисления меди, следовательно, малым содержанием оксида меди в составе образца, не превышающим предел чувствительности рентгенофазового и дифференциально-термического анализов. При больших значениях плотности тока РФА позволяет идентифицировать медьсодержащие фазы, а ТГ/ДСК анализ – эндоэффекты из-за разложения данных соединений. При плотности тока более $1,5 \text{ А/см}^2$ в состав образца входит также оксид меди (II), это вызвано изменением окраски образцов до серой и черной при увеличении плотности тока. В соответствии с данными, приведенными в таблице 4.8, увеличение плотности тока более $1,5 \text{ А/см}^2$ не влияет на мольное соотношение окисленных меди и алюминия, но увеличивает содержание оксида меди (II) вследствие формирования более активного, менее обводненного оксида меди (I), характеризующегося повышенной реакционной способностью, в том числе в реакции окисления до оксида меди (II). Поскольку процессы карбонизации и окисления протекают одновременно на поверхности и в объеме осадка, соответственно.

Соотношение основных карбонатов в составе образцов определяется плотностью тока. С ростом плотности тока от $1,0$ до $1,5 \text{ А/см}^2$ содержание соединений меди в образце значительно увеличивается. Это способствует формированию более стабильной фазы основного карбоната меди. При плотности тока $2,0\text{--}2,5 \text{ А/см}^2$ более неравновесные условия протекания процесса являются причиной формирования продукта, обладающего повышенной активностью, благодаря которой более интенсивно протекает реакция образования Cu-Al/LDH. В тоже время происходит формирование оксида меди (II) при окислении наиболее активных частиц оксида меди (I), которые в отсутствие процесса окисления участвуют в формировании основного карбоната меди-алюминия.

Материалов на основе оксидов металлов могут быть получены из продуктов электролиза, подвергнутых карбонизации, посредством термообработки, при которой происходит разложение основных карбонатов. Температуры протекания процесса разложения $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ и Cu-Al/LDH

определяли с помощью ТГ/ДСК анализа, результаты которого представлены на рисунке 4.30.

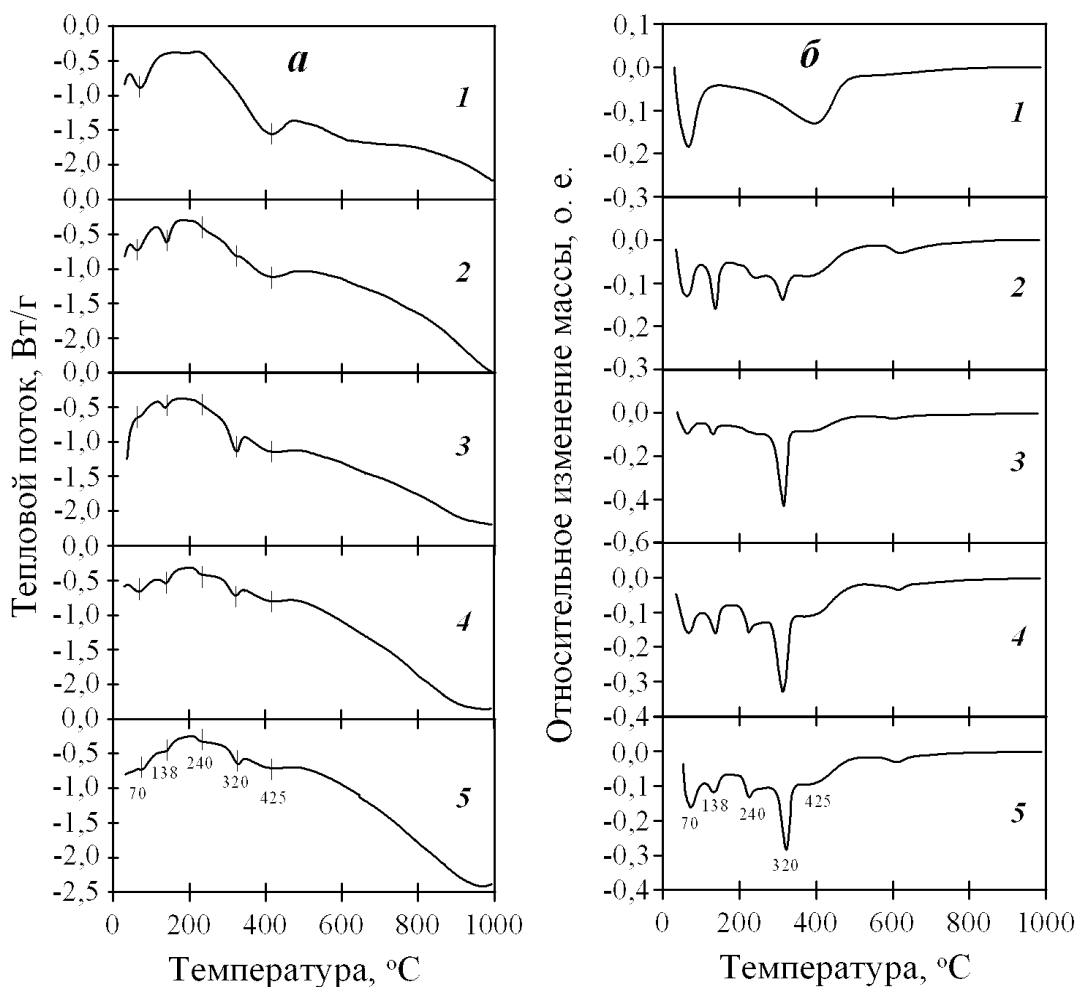


Рисунок 4.30 – Дифференциально-сканирующая калориметрия (а) и дифференциальная термогравиметрия (б) продуктов электрохимического окисления меди и алюминия в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 % мас. при плотности тока 0,5 (1), 1,0 (2), 1,5(3), 2,0 (4) и 2,5 А/см² (5) (карбонатный способ)

Температуры фазовых превращений продуктов электролиза не зависят от плотности тока. Интенсивности пиков соединений меди на ДСК-кривых продуктов окисления при различных плотностях тока согласуются с результатами рентгенофазового анализа. Уменьшению содержания Cu-Al/LDH и увеличению содержания Cu₂(OH)₂CO₃ при росте плотности

тока от 1,0 до 1,5 А/см² соответствуют пики меньшей интенсивности при 138 °С и большей интенсивности при 320 °С, соответственно. Рост содержания Cu-Al/LDH при плотности тока 2,0 и 2,5 А/см² отражается на ДСК и ДТГ-кривых увеличением интенсивности пиков при 138 °С.

4.3 Микрофотографии и характеристики пористой структуры продуктов совместного электрохимического окисления меди и алюминия

Продукты разложения слоистого двойного гидроксида характеризуются высокой термостойкостью, поскольку представляют собой стехиометрические и нестехиометрические смешанные оксиды металлов, обладающие высокой термической стабильностью, большой площадью удельной поверхности, мезопорами регулярной геометрии, узким распределением частиц по размерам [38, 39, 163]. Также показано [183], что материалы на основе оксида меди, полученные из Cu-Al/LDH, обладают высокой стабильностью активности в ряде таких каталитических процессов, как синтез метанола и других спиртов, паровая конверсия оксида углерода (II), синтез диметилового эфира из синтез-газа, восстановление NO_x и SO_x.

Карбонатный способ также не позволяет получать индивидуальные частицы. В результате агломерации и агрегации существование трех структурных форм частиц (рисунок 4.31): агрегаты пластинок в форме цветков с размерами 4–5 мкм; сростки иголок длиной 5–6 мкм; крупные бесформенные агломераты более мелких частиц, большинство из них имеют размеры 5–10 мкм, присутствует также небольшое количество более крупных агрегатов с размерами 20–25 мкм.

Элементный анализ, проведенный посредством рентгеновской энерго-дисперсионной спектроскопии, позволил идентифицировать описанные элементы структуры (таблица 4.9).

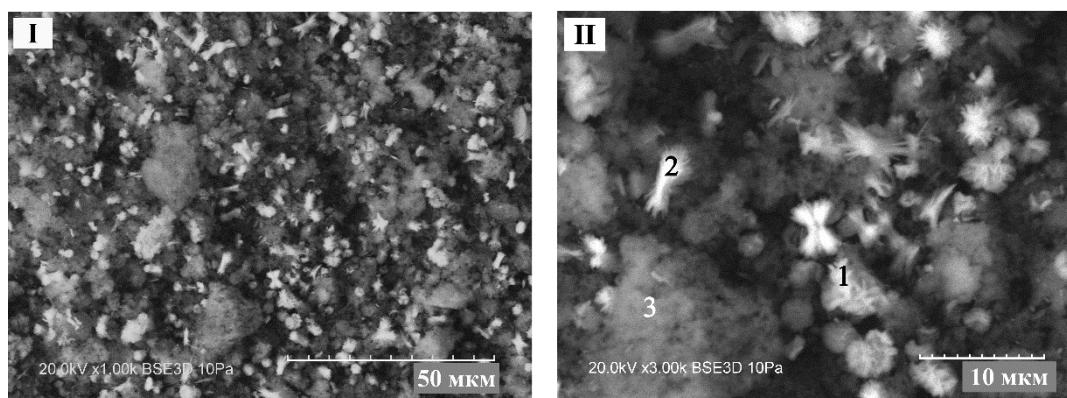


Рисунок 4.31 – Микрофотографии продукта электрохимического окисления меди и алюминия, полученного карбонатным способом; увеличение 1 000 (I), 3 000 (II)

Таблица 4.9 – Фазовый состав элементов структуры продукта неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия

№ на рис. 4.31, II	Способ определения содержания элементов	Содержание элемента, % ат.		
		O	Al	Cu
1	МРА*	76,68	10,42	12,90
	Расчет** для фазы $\text{Cu}_{2,5}\text{Al}_2\text{C}_{1,7}\text{O}_{8,9} \cdot 5,2\text{H}_2\text{O}$	75,81	10,75	13,44
2	МРА*	69,58	8,16	22,26
	Расчет для 1,4 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 + \text{AlOOH}$	70,29	7,97	21,74
3	МРА*	82,93	14,28	2,79
	Расчет для 10,2 $\text{AlOOH} + \text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	67,55	27,15	5,30
	Расчет** для 10,8 $\text{AlOOH} + \text{Cu}_{2,5}\text{Al}_2\text{C}_{1,7}\text{O}_{8,9} \cdot 5,2\text{H}_2\text{O}$	70,00	25,10	4,90
* МРА – микрорентгеноспектральный анализ.				
** Расчет без учета углерода и водорода.				

Согласно результатам анализа агрегированные пластинки (1) являются однофазными, их состав соответствует соединению $\text{Cu}_{2,5}\text{Al}_2\text{C}_{1,7}\text{O}_{8,9} \cdot 5,2\text{H}_2\text{O}$ из класса слоистых двойных гидроксидов. Данное соединение имеет слоистую структуру и характеризуется неупорядоченной агрегацией пластин [183]. В состав игольчатых частиц (2) входят основной карбонат меди и бемит с мольным соотношением 1,4:1. Бесформенные агломераты (3) представляют

собой бемит с избыточным содержанием кислорода, источником которого являются гидроксильные группы или молекулы воды слабоокристаллизованного бемита, а также небольшое количество соединений меди. Высокая сходимость результатов МРА и расчета для игольчатых частиц (2), по-видимому, обусловлена близостью их состава формуле $AlOOH$.

Размеры области когерентного рассеяния продуктов, полученных карбонатным способом, определить не удалось, поскольку в базе данных PCPDFWIN отсутствие информации о слоистых двойных гидроксидах. Однако, поликристалличность всех элементов структуры является явно выраженной, а площадь удельной поверхности принимает высокое значение – $226,8 \text{ м}^2/\text{г}$, что свидетельствует о формировании наноструктурированного материала.

В таблице 4.10 представлены характеристики пористой структуры продуктов окисления меди и алюминия при плотностях тока от 0,5 до $2,5 \text{ А/см}^2$, полученных карбонатным способом.

Таблица 4.10 – Характеристики пористой структуры продуктов электрохимического окисления меди и алюминия, полученных карбонатным способом

№ обр.	Условия синтеза	Характеристики продукта		
	$i, \text{ А/см}^2$	$\alpha *$	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma}, \text{ см}^3/\text{г}$
1	0,5	0,05	174,1	0,404
2	1,0	0,22	214,2	0,397
3	1,5	0,37	133,4	0,266
4	2,0	0,39	157,6	0,302
5	2,5	0,37	202,9	0,427
* Молярное соотношение меди и алюминия				

Характеристики пористой структуры были рассчитаны по изотермам десорбции азота. Изотермы всех продуктов карбонизации подобны, по форме относятся к IV типу (рисунок 4.32). Гистерезис свидетельствует о мезопористой структуре материала, а гистерезис типа В – о щелевидной форме пор [183].

В соответствии с международной классификацией пор, принятой ИЮПАК, различают микро-, мезо- и макропоры с размерами < 2 , $2\text{--}50$, > 50 нм, соответственно [184].

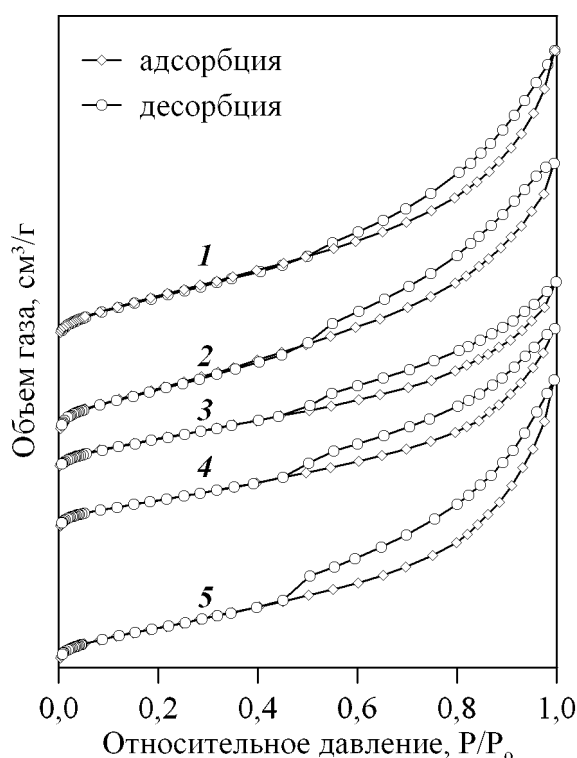


Рисунок 4.32 – Изотермы адсорбции–десорбции азота продуктами неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия

Если вид изотермы позволяет сделать вывод о характере пористой структуры, то графики распределения пор по размерам позволяют оценить соотношение пор в пределах диапазона.

Из графиков распределения пор по размерам (рисунок 4.33) видно, что пористая структура в образцах образована преимущественно мезопорами, доля макропор не велика. Независимо от плотности тока, при которой

проводилось электрохимическое окисление металлов, в структуре всех образцов преобладают поры с условным диаметром ~ 4 нм, однако, с ростом плотности тока доля этих пор возрастает. Объем более крупных пор во всем мезодиапазоне слабо зависит от их размера и плотности тока.

Поскольку для заполнения мелких пор требуется меньшее количество газа, при равном объеме пор протяженность мелких пор в пределах мезодиапазона больше, чем протяженность более крупных пор. Таким образом, при равном объеме пор более мелкие поры вносят больший вклад в площадь удельной поверхности. Это подтверждается распределением площади удельной поверхности по размерам (рисунок 4.33). При равном объеме пор с размерами более 4 нм с ростом условного диаметра пор площадь удельной поверхности данного вида пор снижается.

Пористая структура, в которой преобладают мезопоры над микро- и макропорами, предпочтительна, поскольку такой структуре соответствует оптимальное соотношение площади удельной поверхности и ее деградации при термообработке.

При термообработке на воздухе гидрокарбонаты разлагаются до оксида меди (II) и бемита с выделением оксида углерода (IV) и паров воды (рисунок 4.34, а), а оксид меди (I) окисляется до оксида меди (II) (рисунок 4.34, б). При более высоких температурах происходит дегидратация бемита до гамма-оксида алюминия и твердофазное взаимодействие оксидов металлов с образованием шпинели.

В соответствии с результатами термического анализа [151], гидрокарбонат меди-алюминия разлагается до оксида меди (II) и бемита в диапазоне температур 120–155 °С, а разложение гидрокарбоната меди до оксида меди (II) происходит в интервале температур 285–340 °С. При разложении гидрокарбонатов выделяются оксид углерода (IV) и пары воды. Оксид меди (I) окисляется до оксида меди (II) в интервале температур 230–320 °С. При более высоких температурах происходит дегидратация

бемита до оксида алюминия и твердофазное взаимодействие оксидов металлов с образованием шпинели.

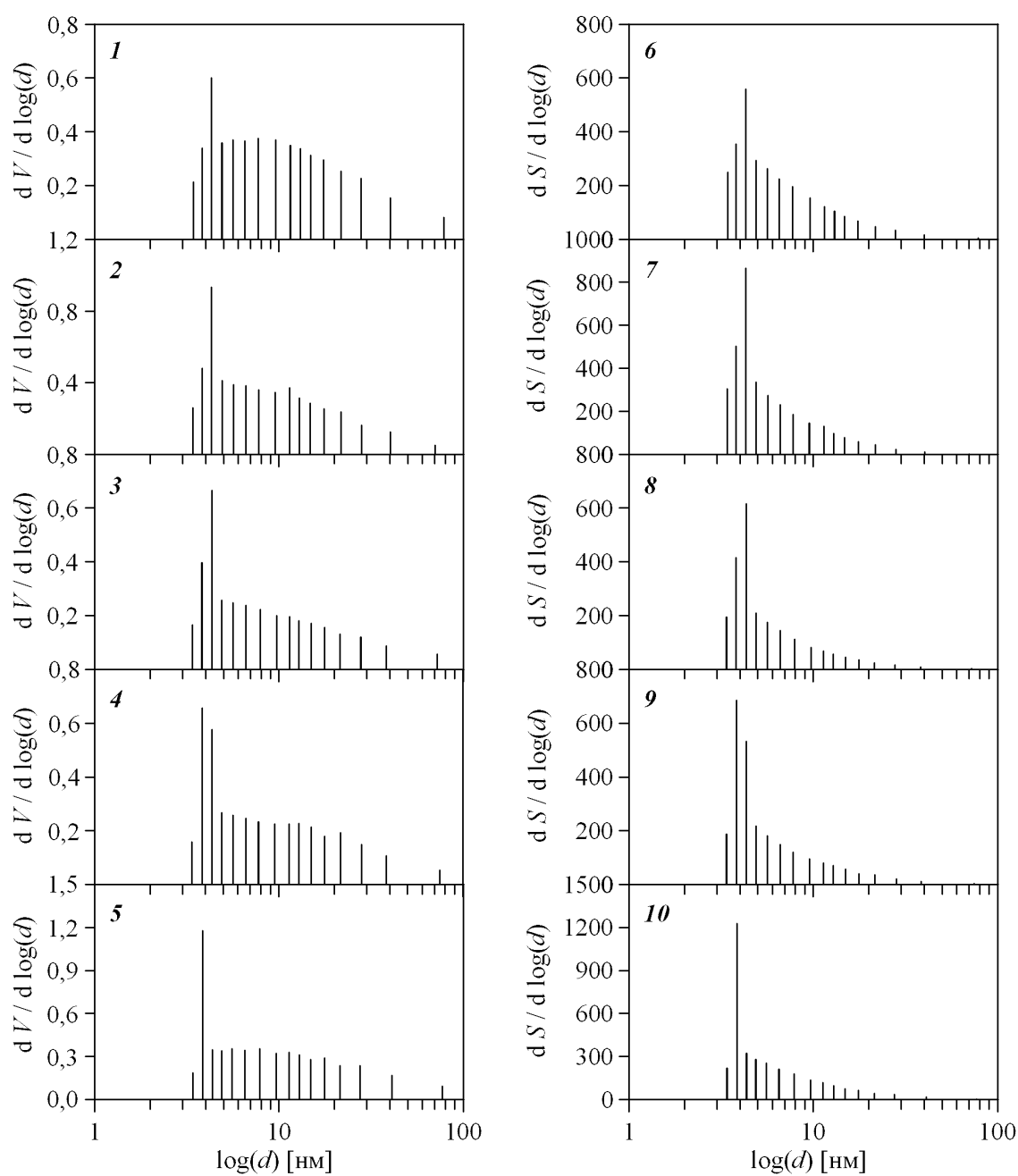


Рисунок 4.33 – Гистограммы распределения пор (1-5) и площади удельной поверхности (6-10) по размерам пор

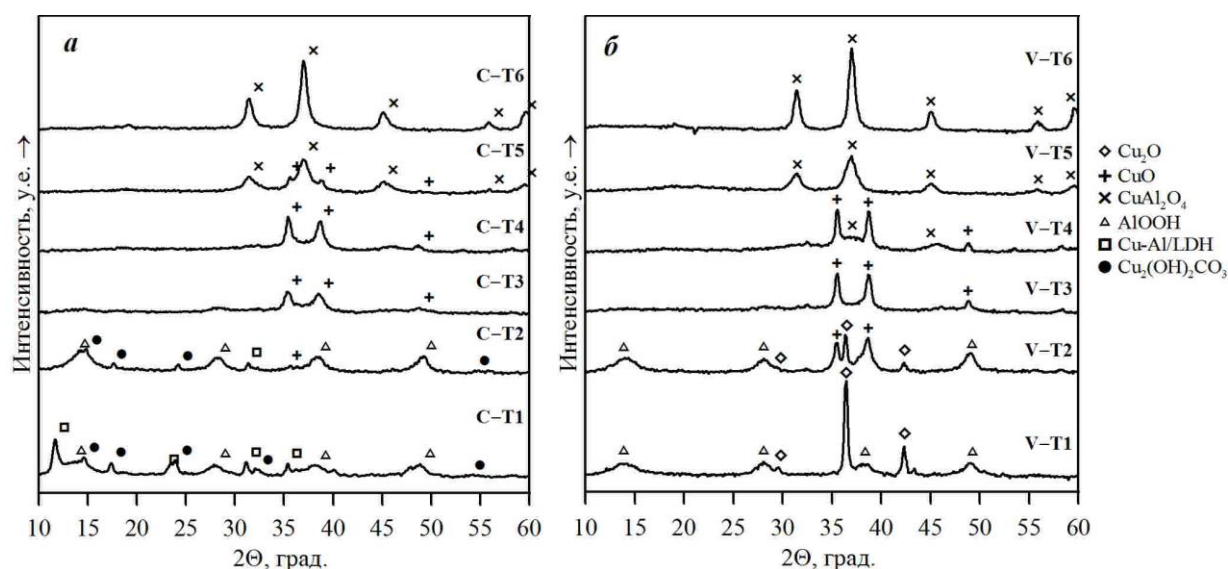


Рисунок 4.34 – Рентгенограммы продуктов электрохимического окисления меди и алюминия, полученных карбонатным (а) и оксидным (б) способами после термообработки

Карбонатный способ позволяет получать при термообработке менее окристаллизованный оксид меди (II), поскольку его рефлексы являются более широкими и менее четкими, чем рефлексы оксида меди (II), образующегося при окислении оксида меди (I). В тоже время взаимодействие оксида меди (II) с оксидом алюминия, являющимся продуктом дегидратации бемита, протекает при более высоких температурах. Об этом свидетельствуют рефлексы медь-алюминиевой шпинели меньшей интенсивности на рентгенограмме образца, подвергнутого термообработке при 650 °C (C–T4), и наличие рефлексов непрореагировавшего оксида меди (II) на рентгенограмме образца после термообработки при 800 °C (C–T5) в то время, как при данной температуре согласно результатам РФА единственным медьсодержащим соединением в составе образца V–T5, полученного оксидным способом, является медь-алюминиевая шпинель.

Поскольку оксидные системы используются в процессах, протекающих, как правило, при высоких температурах, продукты совместного электрохимического окисления меди и алюминия подвергались обработке при температурах до 900 °C.

Результаты исследования влияния термообработки на характеристики пористой структуры продуктов электрохимического окисления металлов представлены на рисунке 4.35 и в таблице 4.11.

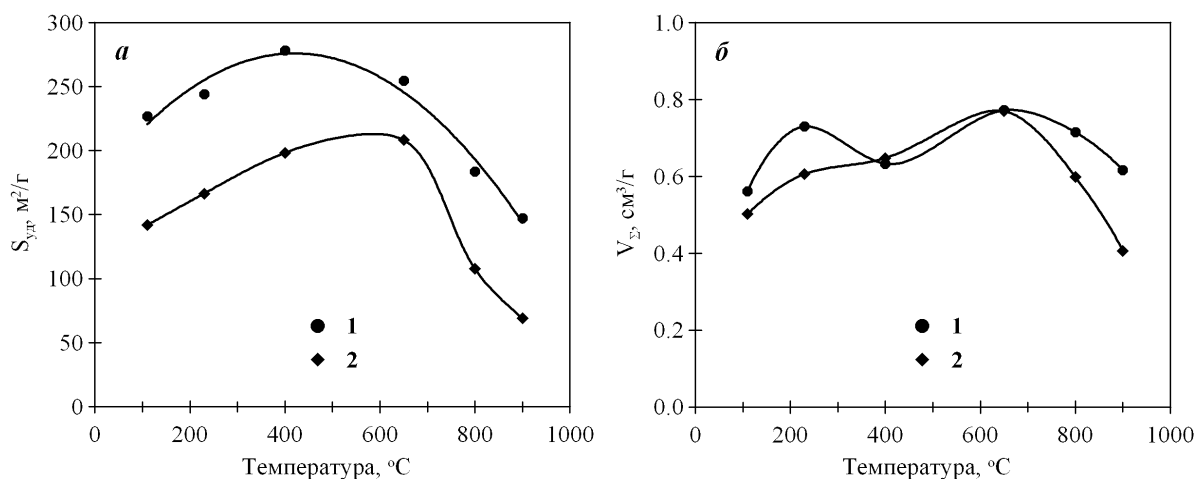


Рисунок 4.35 – Зависимость площади удельной поверхности (а) и суммарного объема пор (б) продуктов электрохимического окисления меди и алюминия, полученных карбонатным (1) и оксидным (2) способами, от температуры

С ростом температуры площадь удельной поверхности образцов, полученных карбонатным и оксидным способами, увеличивается и достигает максимальных значений при 400 и 650 °C, соответственно (рисунок 4.35, а). Деградация пористой структуры при более высоких температурах обуславливает снижение S_C на 47,2 и S_V на 66,9 % относительно максимальных значений. В результате обработки при 900 °C площадь удельной поверхности уменьшается по сравнению с исходными значениями на 35,2 % (S_C) и 51,4 % (S_V). При этом, если температурные зависимости площади удельной поверхности и объема пор образца, полученного оксидным способом, подобны, то продукт карбонатного способа характеризуется резким снижением объема пор после термообработки при температуре достижения максимальной площади удельной поверхности (рисунок 4.35, б). Разнонаправленный характер температурных зависимостей

площади удельной поверхности и объема пор объясняется изменением пористой структуры. После термообработки при 900 °С объем пор на 19,1 % ниже (оксидный способ) и на 9,8% выше (карбонатный способ) объема пор исходных образцов.

Таблица 4.11 – Зависимость площади удельной поверхности и суммарного объема пор продуктов электрохимического окисления меди и алюминия от температуры

Обозначение образца	Температура, °С	Способ получения	Изменение характеристик пористой структуры *	
			ΔS , %	ΔV , %
C–T1	110	карбонатный	60,0	11,75
V–T1		оксидный		
C–T2	250	карбонатный	46,5	20,46
V–T2		оксидный		
C–T3	400	карбонатный	40,4	– 2,31
V–T3		оксидный		
C–T4	650	карбонатный	22,2	0,26
V–T4		оксидный		
C–T5	800	карбонатный	70,3	19,37
V–T5		оксидный		
C–T6	900	карбонатный	113,4	51,72
V–T6		оксидный		

$$* \quad \Delta S = \frac{S_c - S_v}{S_v} \cdot 100,$$

где S_c , S_v – удельная площадь поверхности образцов, полученных карбонатным и оксидным способами, соответственно, м²/г

$$\Delta V = \frac{V_c - V_v}{V_v} \cdot 100,$$

где V_c , V_v – суммарный объем пор образцов, полученных карбонатным и оксидным способами, соответственно, см³/г

Наличие петли гистерезиса на изотермах адсорбции-десорбции азота всех образцов свидетельствует о мезопористой структуре материала, а форма петли – о щелевидном характере пор (рисунок 4.36) [185].

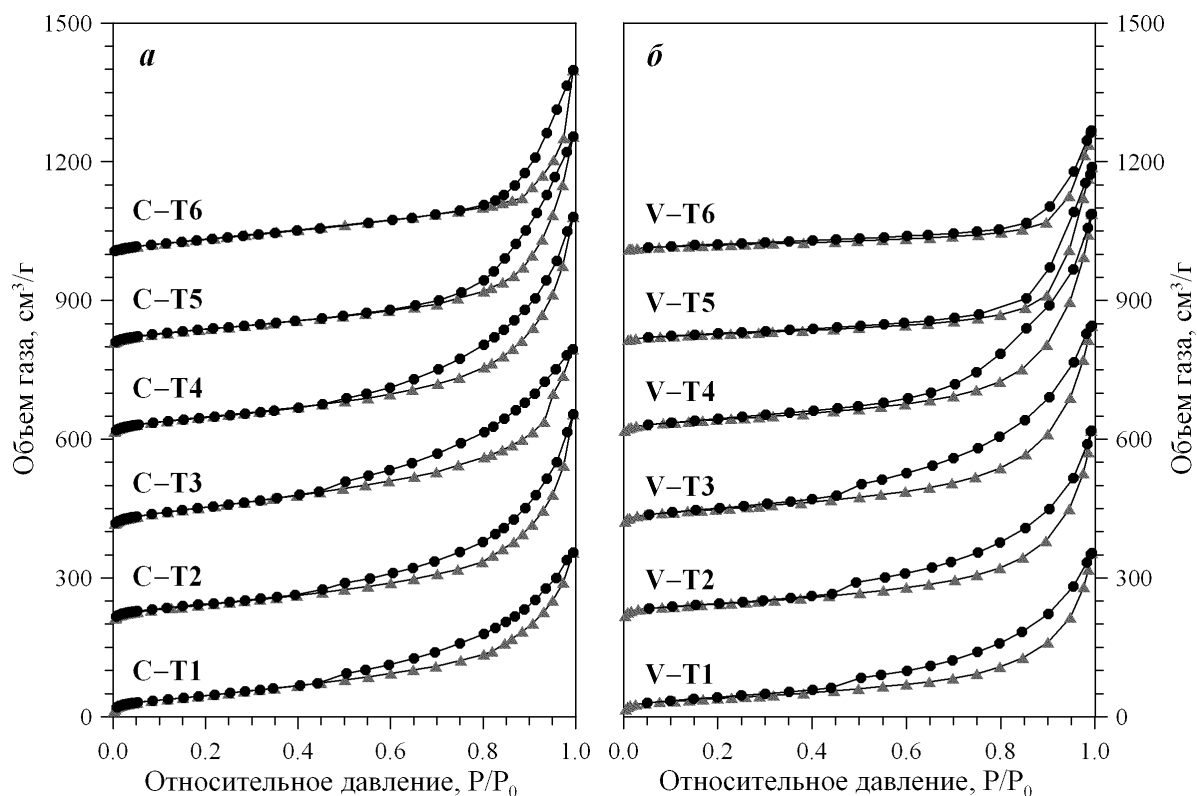


Рисунок 4.36 – Изотермы адсорбции–десорбции азота продуктами электрохимического окисления меди и алюминия
(*a* – карбонатный способ, *б* – оксидный способ)

С ростом температуры обработки относительное давление, соответствующее началу петли гистерезиса, увеличивается вследствие значительного изменения объема пор с размерами вблизи нижнего предела диапазона мезопор. Это подтверждается распределениями пор по размерам, представленными на рисунке 4.37.

Поскольку с увеличением размера пор снижается их влияние на площадь удельной поверхности материала, но возрастает вклад в суммарный объем пор, анализ распределения пор по размерам позволил определить причины изменения характеристик пористой структуры при термообработке (рисунок 4.35).

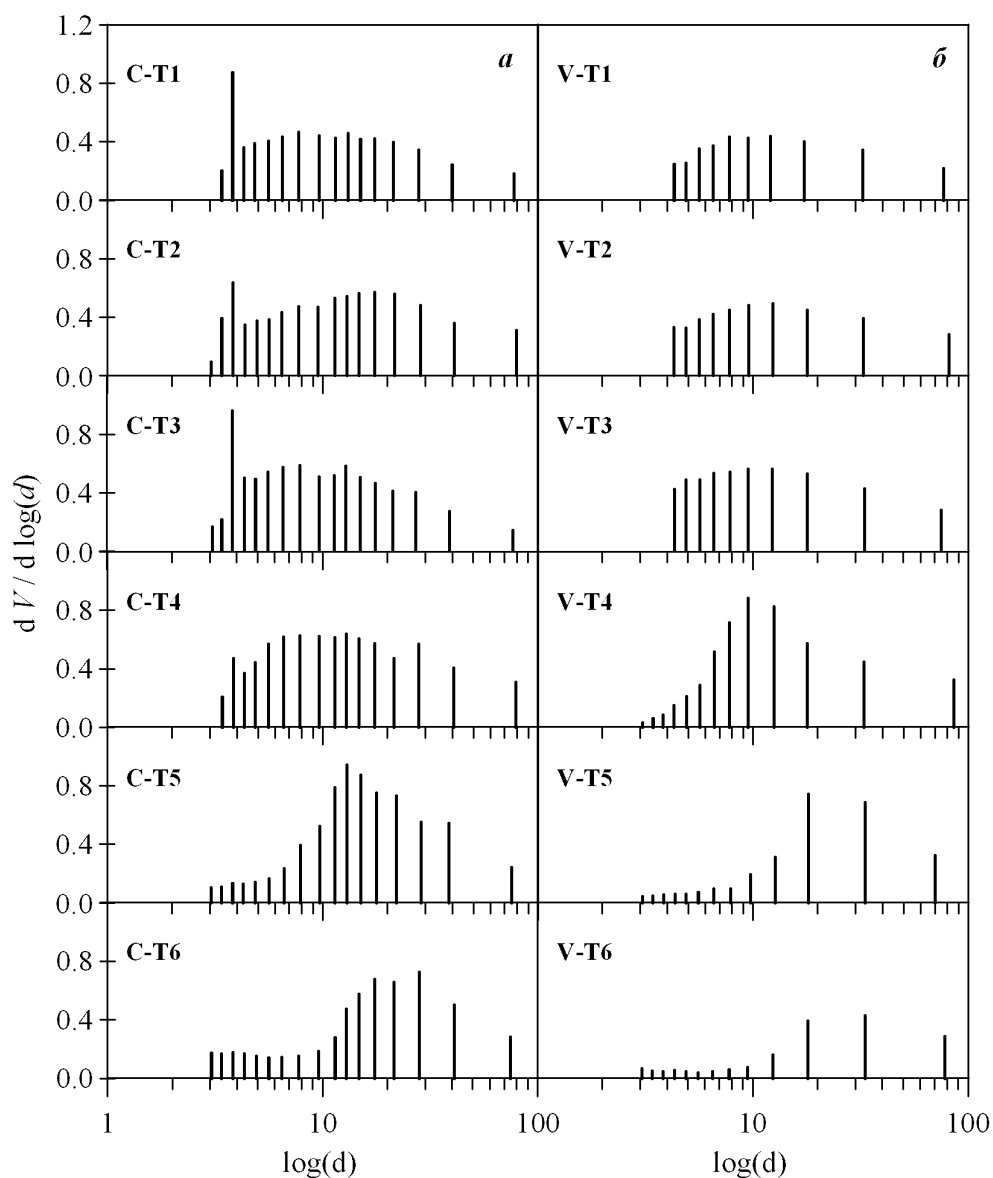


Рисунок 4.37 – Распределение пор по размерам продуктов электрохимического окисления меди и алюминия
(*a* – карбонатный способ, *б* – оксидный способ)

Установлено, что неравновесное электрохимическое окисление меди и алюминия позволяет получать продукт, в структуре которого отсутствуют микропоры, объем макропор не превышает 1,5 %, а пористая структура образована преимущественно порами с размерами от 3 до 40 нм. При термообработке образцов, полученных как карбонатным, так и оксидным способами, изменяется распределение пор по размерам – увеличивается средний диаметр пор.

Изменение пористой структуры образца С–Т1 в значительной степени определяется фазовыми превращениями. В структуре высушенного образца С–Т1 преобладают поры с размерами 3,8 нм. Их объем превышает объем крупных пор в > 2 раза. В результате термообработки при 250 °С (образец С–Т2) снижается объем пор с размерами 3,8 нм и увеличивается объем пор с размерами 3,4 нм. Увеличение объема пор с размерами более 9,6 нм происходит в результате протекания процессов разложения анионов, дегидроксилирования слоев типа брусита, образования кристаллитов оксида меди (II), приводящих к формированию новых пор или увеличению размеров старых пор [163]. При дегидратации бемита (образец С–Т3), в том числе являющегося продуктом разложения СДГ, происходит реорганизация структуры: увеличение объема пор с $d=3,8$ нм, ответственное за рост площади удельной поверхности, и уменьшение объема пор с $d=11–40$ нм, обуславливающее снижение объема пор. Спекание оксидной системы при 650 °С (С–Т4), не осложненное протеканием химической реакции, приводит к исчезновению большей части пор с $d=3,8$ нм, и увеличению объема пор с размерами более 21,4 нм. Таким образом, в результате обработки при данной температуре уменьшается S_C и увеличивается V_C . Резкое уменьшение объема пор с размерами до 9,6 нм и увеличение объема пор с размерами 9,6–28,2 нм после термообработки при 800 и 900 °С (С–Т5, С–Т6) является следствием протекания твердофазной реакции образования шпинели и обуславливает значительное снижение S_C и V_C .

Пористая структура образца, полученного оксидным способом, и ее изменение при термообработке имеют ряд отличий. В структуре образца V–Т1 отсутствуют поры с размерами 3,8 нм, а пористая структура образована преимущественно порами с размерами от 4 до 40 нм. При температуре до 400 °С распределение пор в данном диапазоне не изменяется, а их объем увеличивается с ростом температуры. При температуре выше 400 °С при разложении бемита формируются поры с размерами 3–4 нм, благодаря этому площадь удельной поверхности возрастает. Поскольку образование шпинели

при термообработке образца, полученного оксидным способом, начинается при более низкой температуре, после обработки при 650 °С содержание медь-алюминиевой шпинели в образце серии V–Т, превышает ее содержание в образце серии С–Т. Увеличение объема пор с размерами более 6,6 нм, преимущественно от 6,6 до 17,9 нм, при образовании шпинели является причиной увеличения суммарного объема пор образца. Результатом обработки при температурах 800 и 900°С (образцы V–Т5, V–Т6) является резкое снижение объема пор с размерами менее 18 нм, как следствие, существенное снижение площади удельной поверхности, и увеличение объема пор с размерами 18–33,2 нм, не вносящих значительный вклад в общую пористость.

Пористая структура материала, в которой преобладают мезопоры над микро- и макропорами, предпочтительна, поскольку такой структуре соответствует оптимальное соотношение площади удельной поверхности и ее деградации при термообработке. Известно, что чем больше размер пор исходного образца, тем меньше относительное сокращение его поверхности при нагреве. При термообработке для микропор характерно резкое снижение высокой площади удельной поверхности, а для макропор – незначительное уменьшение низкой площади удельной поверхности. Таким образом, мезопоры, имеющие «среднее» значение площади удельной поверхности, настолько велики, чтобы не происходило резкое спекание материала, и настолько малы, что имеют достаточно высокую исходную площадь удельной поверхности.

Сравнение характеристик пористой структуры продуктов электрохимического окисления меди и алюминия подтверждает литературные данные о повышенной термостойкости оксидной системы, полученной из слоистого двойного гидроксида [162].

Из сравнения литературных данных следует, что при использовании метода осаждения для получения оксидной системы образец, содержащий слоистый двойной гидроксид, характеризуется бóльшим значением площади

удельной поверхности (рисунок 4.38, 1), чем образец, состоящий из оксидов металлов (рисунок 4.38, 2). Однако, природа прекурсора нивелируется при спекании с формированием шпинели: прокаливание при температуре более 600 °С приводит к значительному снижению площади удельной поверхности, а после термообработки при 1000 °С площадь удельной поверхности образца, полученного из СДГ (рисунок 4.38, 1), принимает более низкое значение, чем S образца, синтезированного из оксидов (рисунок 4.38, 2).

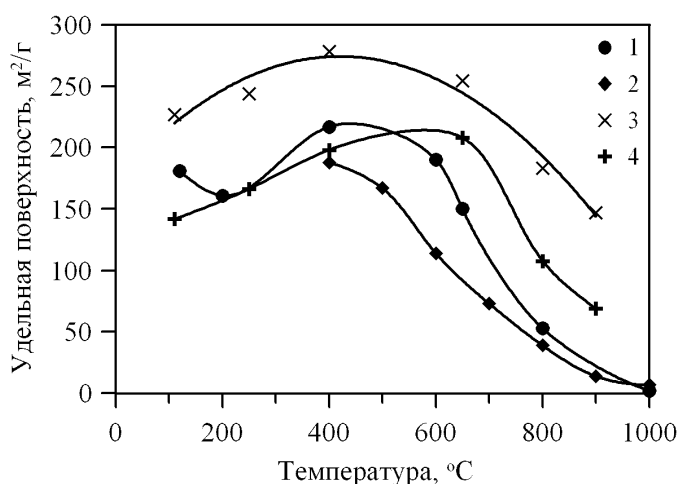


Рисунок 4.38 – Зависимость площади удельной поверхности от температуры:

1 – соосаждение из нитратов меди и алюминия, барботаж CO_2 [40];

2 – соосаждение из нитрата меди и алюмината натрия содой [30];

3 – карбонатный способ, 4 – оксидный способ

Несмотря на то, что продукт электрохимического окисления меди и алюминия, полученный оксидным способом, в интервале температур до 500 °С обладает более низкими значениями площади удельной поверхности (141,8–198,2 м²/г), чем образец, полученный соосаждением и содержащий слоистый двойной гидроксид (181–217 м²/г), в результате термообработки при более высоких температурах площадь удельной поверхности снижается в меньшей степени. В результате, после обработки при 900 °С $S_V=68,9$ м²/г, а площади удельной поверхности образцов, полученных соосаждением и содержащих оксиды металлов (рисунок 4.38, 2) и слоистый двойной

гидроксид (рисунок 4.38, 1), составляют 14 и ~ 25 м²/г, соответственно. Таким образом, оксидный способ позволяет получать материал на основе оксидов меди и алюминия, площадь удельной поверхности которого при температуре 900 °С выше в 2,8 и в 4,9 раза, соответственно. Продукт электрохимического окисления металлов, содержащий СДГ (рисунок 4.38, 3), характеризуется более высокими значениями площади удельной поверхности высушенного образца (226,8 м²/г), максимальной S_C при 400 °С (278,2 м²/г) а также повышенной термостойкостью относительно образцов, полученных соосаждением. S_C превышает площади удельной поверхности продуктов соосаждения (рисунок 4.38, 1 и 2) в 6 и 10 раз, соответственно.

Образец, полученный карбонатным способом, включает агрегированные пластинки, соответствующие соединению Cu-Al/LDH, иголки, состоящие из основного карбоната меди и бемита, и бесформенные агломераты бемита (рисунок 4.39) [152].

Система оксид меди (II) – бемит, образующаяся при разложении Cu-Al/LDH с выделением летучих соединений (оксид углерода (IV) и пары воды) при 250 °С сохраняет форму агрегатов пластинок. Небольшое уменьшение размеров агрегатов после термообработки при 400 °С является следствием разложения бемита до оксида алюминия, сопровождающегося выделением паров воды. Разрушение агломератов до пучков иголок, отчетливо наблюдаемое на микрофотографии образца, прокаленного при 650 °С, закономерно и объясняется увеличением окристаллизованности оксида меди (II), для которого характерна игольчатая структура. Термообработка в более жестких условиях приводит к образованию крупных бесформенных агрегатов шпинели, размеры которых с ростом температуры изменяются незначительно.

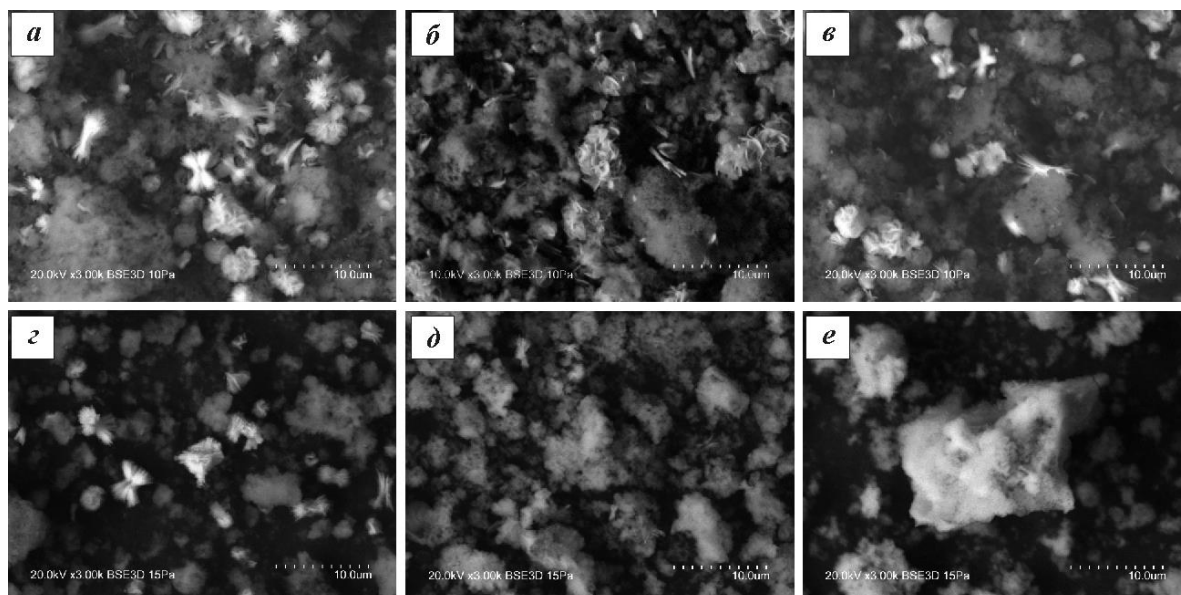


Рисунок 4.39 – Микрофотографии продукта электрохимического окисления меди и алюминия (увеличение 3000), полученного карбонатным способом, после термообработки при 110 (а), 250 (б), 400 (в), 650 (г), 800 (д), 900 , °C (е)

Оксид меди (I), формирующийся в концентрированных растворах электролита (15 и 25 % мас.), является менее активным и при старении превращается в безводный $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и гидратированный $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ гидроксиды меди (рисунок 4.40). О формировании $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ свидетельствуют рефлексy малой интенсивности на фоне рефлексов бемита (020) и (120) со стороны больших значений межплоскостного расстояния (меньших 2Θ).

Поскольку концентрация раствора электролита в большей степени влияет на скорость переменного тока окисления меди, чем алюминия, изменение концентрации раствора электролиза позволяет получать оксидную систему с различным соотношением компонентов. Полученные в работе образцы содержат 3,6 % мас. ($C_{\text{NaCl}} = 15$ мас.) и 7,0 % мас. ($C_{\text{NaCl}} = 25$ мас.) оксида меди (II) (пересчет на оксиды CuO и Al_2O_3).

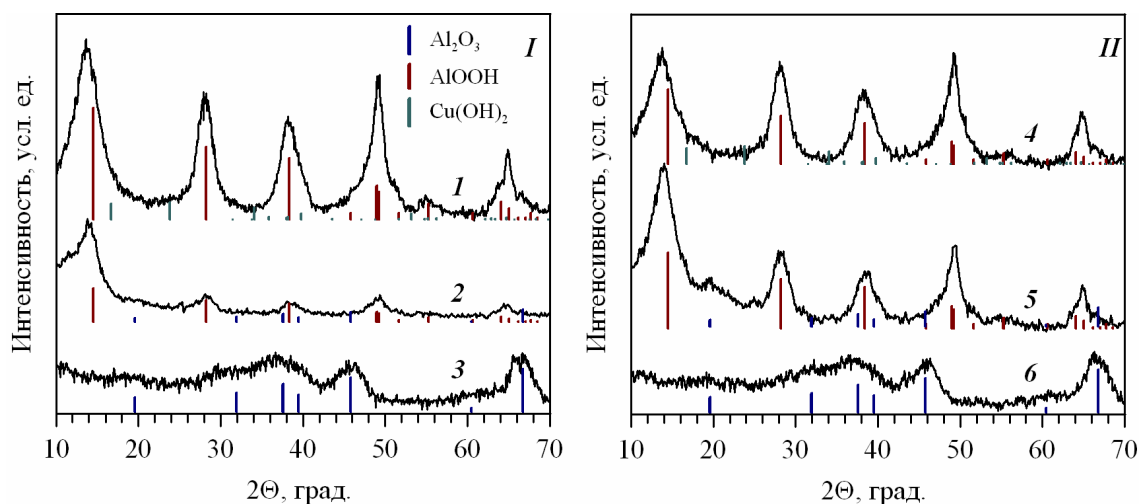


Рисунок 4.40 – Рентгенограммы продуктов совместного электрохимического окисления меди и алюминия при плотности тока 2 А/см^2 в растворе хлорида натрия с концентрациями 15 (I) и 25 (II) % мас., после термообработки при 110 (3, 6), 250 (2, 5) и 500 °С (1, 4)

При термообработке образцов происходит разложение гидроксидов меди до оксида CuO и оксигидроксида алюминия до $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Невысокое содержание оксида меди в составе образцов не позволяет идентифицировать его с помощью рентгенофазового анализа. Дифференциально-термический анализ также является малоинформативным, поскольку дегидратация бемита, преобладающего в составе образцов, до оксида алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит в широком интервале температур 150–500 °С и эффекты от изменения массы образцов и теплового потока перекрывают соответствующие эффекты, возникающие при дегидратации гидроксидов меди. В тоже время, ряд полос поглощения оксида меди (II) (598, 520, 483, 440, 2980–2840 см^{-1}) на ИК-спектрах (в работе не приведены), достоверно свидетельствуют о формировании CuO при термообработке.

Анализ характеристик пористой структуры продуктов электролиза показал, что независимо от температуры площади удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) и суммарный объем пор (V_{Σ}) оксидных материалов, полученных при одинаковых значениях плотности тока, уменьшаются с ростом содержания соединений меди в составе системы (таблица 4.12). Например, при плотности

тока 1 A/cm^2 $S_{y\partial}$ и V_{Σ} оксидной системы, полученной в растворе NaCl с концентрацией 25 % мас. ($\omega_{\text{CuO}} = 1,7 \text{ \% мас.}$) на 20 и 10 %, соответственно, превышают $S_{y\partial}$ и V_{Σ} оксидной системы, синтез которой проводился в растворе с $C_{\text{NaCl}} = 15 \text{ \% мас.}$ ($\omega_{\text{CuO}} = 2,3 \text{ \% мас.}$).

Таблица 4.12 – Характеристики пористой структуры продуктов совместного неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия в растворе хлорида натрия

№ п/п	C, % мас.	i, A/cm ²	ω_{CuO} , % мас.	T, °C	$S_{y\partial}$, м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	$\Delta S_{y\partial}$, %	ΔV_{Σ} , %	Δm , г
1	15	1	2,3	110	238,8	0,538	–	–	7,8
2				250	219,9	0,585	7,9	8,7	3,3
3				500	215,8	0,689	9,6	28,1	12,4
4		2	3,6	110	287,2	0,427	–	–	7,9
5				250	253,2	0,533	11,8	24,8	4,8
6				500	244,6	0,639	14,8	49,6	12,4
7	25	1	1,7	110	299,6	0,596	–	–	7,0
8				250	262,5	0,636	12,4	6,7	4,6
9				500	270,5	0,770	9,7	29,2	14,3
10		2	7,0	110	280,3	0,349	–	–	10,3
11				250	229,8	0,454	18,0	30,0	4,9
12				500	241,1	0,534	14,0	53,0	11,4

В результате прокаливания при 250 °C независимо от условий проведения процесса электролиза площадь удельной поверхности снижается на 8–18 %, а объем пор увеличивается на 7–30 %. При этом уменьшение $S_{y\partial}$ тем больше, чем выше плотность тока и концентрация раствора электролита. Последующее прокаливание при 500 °C вызывает снижение $S_{y\partial}$ на 2–3,5 % в растворе с концентрацией 15 % мас., но увеличение $S_{y\partial}$ на 3–5 % в растворе с концентрацией 25 % мас.; при всех условиях объем пор возрастает на 18–21 %. Наблюдается корреляция между изменением объема пор образца и изменением его массы (Δm), определенным из результатов ТГ/ДСК анализа.

Уменьшение массы образцами в интервале от 30 до 110 °С увеличивается с ростом концентрации раствора электролита и плотности тока. Результатом термических превращений, сопровождающихся уменьшением массы образцов, продуктов электролиза при прокаливании является формирование оксидов металлов.

В структуре всех образцов отсутствуют микропоры (< 2 нм) при небольшом объеме макропор (> 50 нм) (рисунок 4.41).

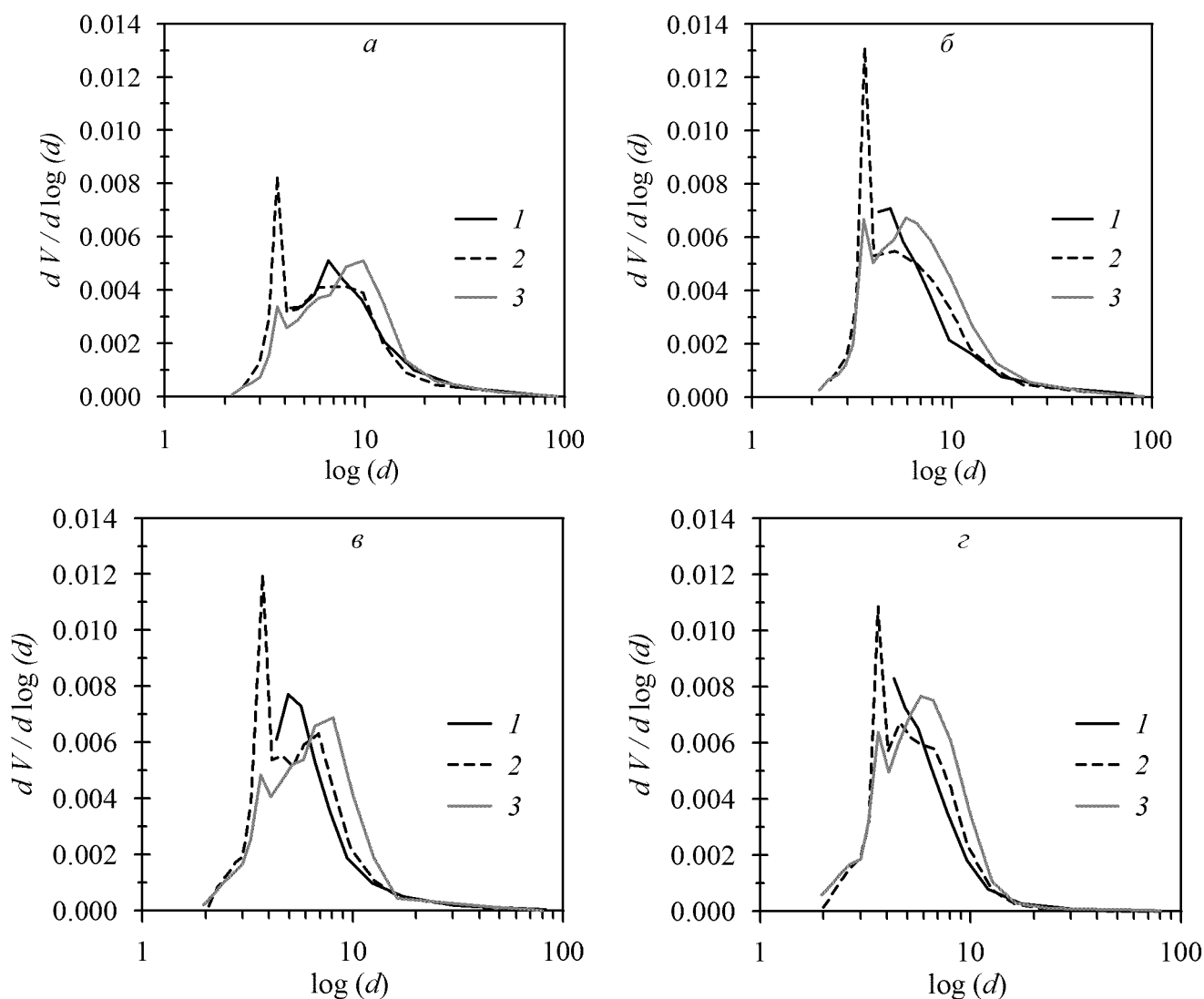


Рисунок 4.41 – Распределение пор по размерам продуктов электрохимического окисления меди и алюминия в растворах хлорида натрия с концентрациями после обработки при температурах 110 (1), 250 (2), 500 °С (3). Концентрация раствора NaCl – 15 (а, в), 25 % мас. (б, г). Плотность тока – 1 (а, б), 2 А/см² (в, г)

Пористая структура высушенных продуктов электролиза образована преимущественно порами с размерами от 4,3 до 30,5 нм (образец 1), от 4,3 до 79,5 нм (образец 7). Объем пор уменьшается с ростом их размера. Увеличение плотности тока до 2 А/см² позволяет получить продукты с более узким распределением пор по размерам (образец 4: 4,3–17,6 нм, образец 10: 4,3–12,1 нм) и большей долей пор с размерами вблизи нижнего предела диапазона мезопор. Формирование при термообработке пор с размерами 3,7 нм обусловлено дегидратацией бемита и гидроксидов меди.

С увеличением температуры обработки уменьшается объем пор с размерами до 5,2 нм, в наибольшей степени уменьшается объем пор с размерами 3,7 нм, а объем пор с размерами более 5,2 нм увеличивается.

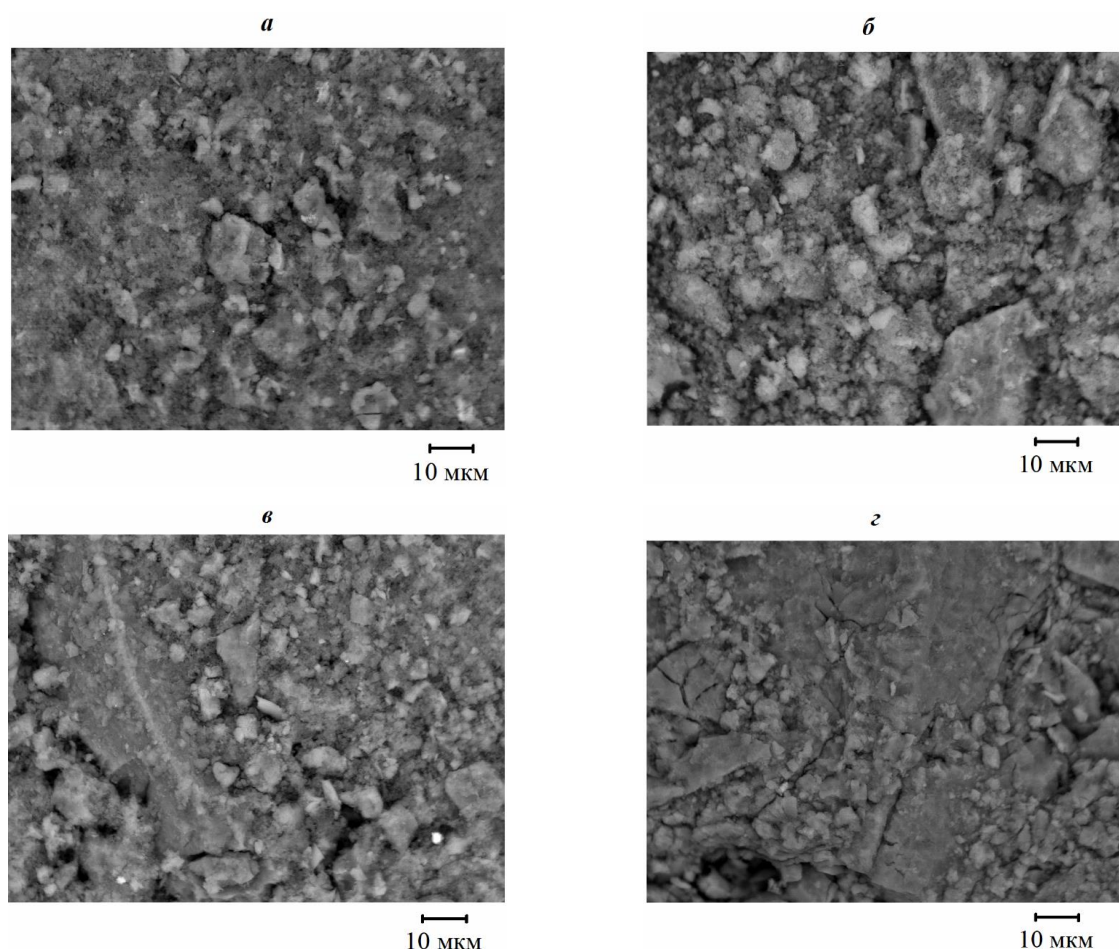


Рисунок 4.42 – Микрофотографии продуктов электрохимического окисления меди и алюминия в растворах хлорида натрия с концентрациями 15 (а, в), 25 % мас. (б, г). Плотность тока – 1 (а, б), 2 (в, г) А/см² (увеличение – 1000)

Агломераты бемита, полученные в растворе с концентрацией 3 % мас., являются пористыми [152]. При проведении процесса в растворах более высоких концентраций формируются агломераты в виде сростков пластинчатых частиц (рисунок 4.42).

Агломерация первичных частиц с сохранением высоких значений характеристик пористой структуры материала (площадь удельной поверхности, объем пор) положительно сказывается на его свойствах, поскольку создает условия для стабилизации структуры, как при высокотемпературной обработке, так и в процессе эксплуатации.

4.4 Состав продуктов совместного электрохимического окисления меди и алюминия с использованием переменного тока

Варьирование концентрации раствора хлорида натрия и температуры в интервалах 3–25 % мас. и 50–90 °С при плотности тока 1 А/см² позволяет получать дисперсный материал с содержанием Cu₂O от 0,8 до 20 % мас. (табл. 4.13), а при увеличении плотности тока в интервале 0,5–2,0 А/см² возможно получение материала с содержанием Cu₂O до 32 % мас. (рисунок 4.43).

Таблица 4.13 – Содержание Cu₂O в составе продуктов совместного электрохимического окисления меди и алюминия

t, °С	Концентрация раствора хлорида натрия, % мас.					
	3	5	10	15	20	25
	Содержание Cu ₂ O, % мас.					
50	4,8	2,4	3,0	2,2	6,1	6,2
60	5,1	3,5	5,2	5,1	6,2	6,9
70	8,9	5,1	5,8	5,3	5,7	12,1
75	9,4	7,5	5,7	6,5	6,0	14,2
80	12,0	8,9	4,9	6,4	6,0	15,3
85	20,0	7,3	1,9	4,6	5,4	15,2
90	19,6	4,0	0,8	2,5	3,1	14,3
95	13,9	0,8	0,1	1,8	2,0	10,5

Поскольку для осуществления сорбционных и каталитических процессов используют материалы, подвергнутые термообработке при повышенных температурах, уменьшения массы электродов пересчитывали на оксиды меди и алюминия: CuO , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, которые согласно результатам РФА и ДСК образуются после термообработки при температуре 500°C независимо от условий поведения процесса электролиза.

Содержания CuO изменяется от 1,3 до 24,6 % мас. (таблица 4.14) при изменении концентрации и температуры и от 1,2 до 38,0 % мас. с увеличением плотности тока (рисунок 4.44).

Таблица 4.14 – Содержание CuO в составе продуктов совместного электрохимического окисления меди и алюминия

$t, ^\circ\text{C}$	Концентрация раствора хлорида натрия, % мас.					
	3	5	10	15	20	25
	Содержание CuO , % мас.					
50	6,2	4,2	3,9	2,9	6,1	6,2
60	6,5	6,0	6,7	6,5	6,2	7,0
70	11,3	8,5	7,2	8,4	5,7	12,1
75	11,9	12,4	7,4	8,3	6,0	14,2
80	15,2	14,6	7,3	6,0	6,0	15,3
85	24,6	12,0	6,3	3,3	5,4	15,2
90	24,2	6,7	2,5	2,4	3,1	14,3
95	17,4	1,3	1,0	1,0	2,0	10,5

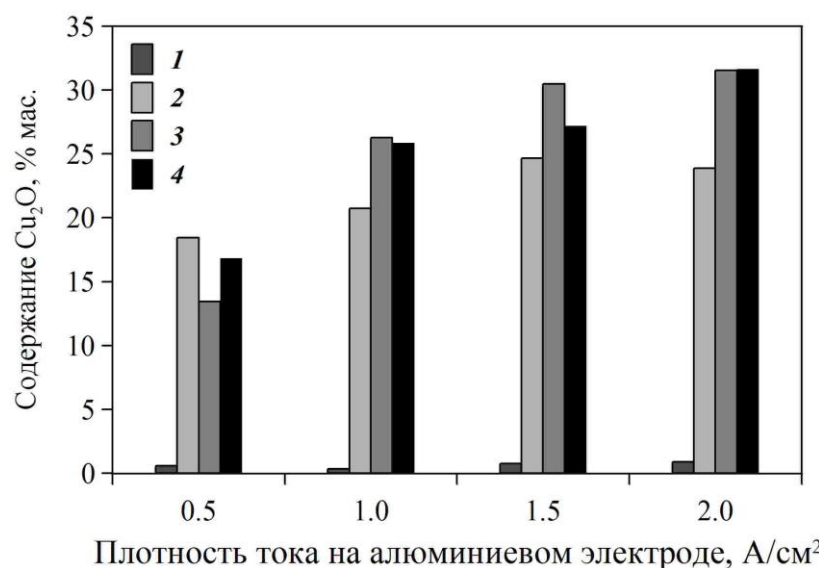


Рисунок 4.43 – Зависимость содержания Cu_2O в составе продукта совместного электрохимического окисления меди и алюминия от плотности тока на алюминиевом электроде при плотности тока на медном электроде 0,5 (1); 1,0 (2); 1,5 (3) и 2,0 A/cm^2 (4)

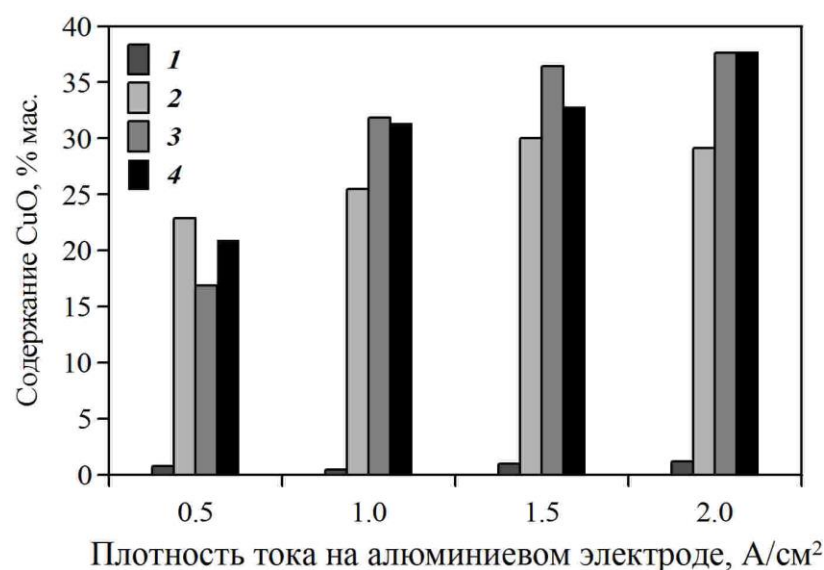


Рисунок 4.44 – Зависимость содержания CuO в составе продукта совместного электрохимического окисления меди и алюминия от плотности тока на алюминиевом электроде при плотности тока на медном электроде 0,5 (1); 1,0 (2); 1,5 (3) и 2,0 A/cm^2 (4)

Таким образом, изменение технологических параметров процесса электрохимического окисления меди и алюминия с использованием

переменного тока позволяет варьировать соотношение наноразмерных медь- и алюминийсодержащих фаз в широком диапазоне.

4.5 Компактирование порошкообразных продуктов электрохимического окисления меди и алюминия

Порошкообразные образцы, синтез которых проводился в растворе хлорида натрия, сушили при 110 °С и компактировали без использования связующих в таблетки высотой 10 мм и диаметром 10 мм. При исследовании влияния давления прессования на прочность таблеток использовали навески образцов от 0,5 г до 1,0 г. Нижний предел обусловлен разрушением таблеток, верхний – объемом пресс-формы. Полученные таблетки прокаливали при температуре (350 °С), обеспечивающей разложение продуктов электролиза до оксидов металлов по данным ТГ/ДСК анализа [151].

Установлено, что способ получения, следовательно, фазовый состав образцов влияет на закономерности их компактирования. После термообработки диаметр и высота таблеток, для получения которых использовался продукт синтеза карбонатным способом, уменьшились в равной степени на 2–2,9 %, при этом усадка тем больше, чем меньше давление прессования. Прокаливание не влияет на диаметр таблеток из продуктов оксидного способа, но вызывает уменьшение высоты таблеток на 1 %. Большая усадка в первом случае обусловлена разложением углеродсодержащих соединений с образованием оксида углерода (IV) и паров воды. О различиях в количестве газо- и парообразных соединений, выделяющихся при термообработке, свидетельствует уменьшение массы: 16–17 % мас. (карбонатный способ) и 6,5–8 % мас. (оксидный способ).

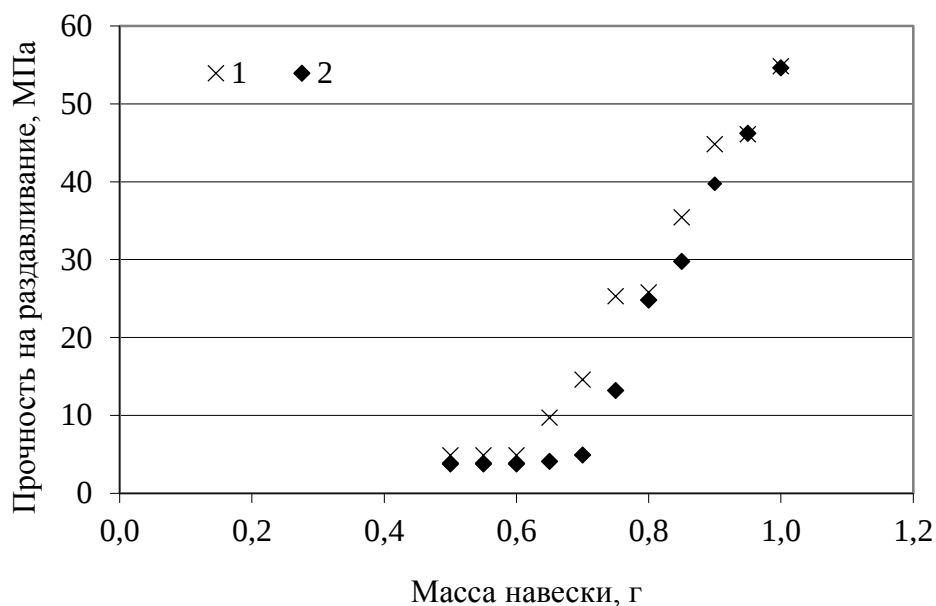


Рисунок 4.45 – Зависимость прочности на раздавливание от массы навески образца, полученного карбонатным (1) и оксидным (2) способами

При разложении карбонатов в процессе термообработки таблеток выделяется в 2 раза больше газов и паров, чем при дегидратации соединений, входящих в состав образца, полученного оксидным способом. Это свидетельствует о формировании развитой пористой структуры, в то же время каркас таблеток является более прочным (выше прочность на раздавливание, рисунок 4.45), чем каркас более плотных таблеток, полученных оксидным способом.

Выводы по главе 4

1. Продукт совместного электрохимического окисления меди и алюминия с использованием переменного тока в растворе хлорида натрия состоит из оксида меди (Cu_2O) с наноразмерными кристаллами и рентгеноаморфного оксигидроксида алюминия (AlOOH), содержащего от 0,8 до 32 % мас. Cu_2O , с площадью удельной поверхности 215–300 $\text{м}^2/\text{г}$ и суммарным объемом пор 0,35–0,77 $\text{см}^3/\text{г}$, уменьшающимися в указанных интервалах с увеличением содержания Cu_2O в образце вследствие малой площади удельной поверхности Cu_2O .

2. При карбонизации продуктов совместного электрохимического окисления меди и алюминия формируется слоистый двойной гидроксид, содержащий карбонат-ионы в межслоевом пространстве ($\text{Cu}_{2,5}\text{Al}_2\text{C}_{1,7}\text{O}_{8,9} \cdot 5,2\text{H}_2\text{O}$).

3. Окисление Cu_2O до CuO и разложение слоистого двойного гидроксида $\text{Cu}_{2,5}\text{Al}_2\text{C}_{1,7}\text{O}_{8,9} \cdot 5,2\text{H}_2\text{O}$ происходит при более низких температурах (230–320 °С и 110–150 °С, соответственно), чем температуры протекания данных процессов при термообработке материалов, полученных традиционными стационарными способами (300–400 °С и 150–160 °С, соответственно), поскольку нестационарные условия при электролизе с использованием переменного тока способствуют образованию нанодисперсного энергонасыщенного материала, обладающего значительным запасом внутренней энергии.

4. Площадь удельной поверхности продуктов электролиза составляет от 215 до 300 м²/г и уменьшается до 70–147 м²/г при обработке в интервале 110–900 °С из-за рекристаллизации и спекания материала. Дисперсный материал с наноразмерными фазами оксидов меди и алюминия, полученный из гидроксокарбонатов, обладает большей площадью удельной поверхности (226,8 м²/г) и характеризуется большей термостойкостью, по сравнению с материалом, полученным при разложении оксигидроксида алюминия (141,8 м²/г), за счет сохранения мезопористой структуры с размерами пор в диапазоне 10–50 нм, поскольку оксиды металлов, образующиеся при разложении нестехиометрического слоистого двойного гидроксида, а также выделения оксида углерода (IV) и паров воды, обладают большой площадью удельной поверхности и мезопорами регулярной геометрии.

5. Пористая структура продуктов электролиза образована преимущественно порами с размерами от 3 до 40 нм, в их структуре отсутствуют микропоры, объем макропор не превышает 1,5 %. При термообработке образцов, полученных как карбонатным, так и оксидным способами в интервале 110–900 °С, изменяется распределение пор по размерам – средний диаметр пор увеличивается, но не выходит за пределы диапазона мезопор.

ГЛАВА 5. МЕТОДИКА РАСЧЕТА ОСНОВНЫХ РАЗМЕРОВ АППАРАТА И ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ МЕДЬ- И АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИМИ ФАЗАМИ

Использование переменного тока для проведения процессов электрохимического синтеза оксидов металлов обусловлено рядом преимуществ, основным из которых является возможность получения материалов на основе оксидов двух металлов с использованием электродов, изготовленных из различных металлов.

Для проведения процесса синтеза наноструктурированного порошка оксида металла или смеси оксидов разных металлов может быть использован электролизёр с параллельным включением пластинчатых электродов (рисунок 5.1). Конструкция электролизёра должна предусматривать простоту установки новых электродов и замены отработанных электродов, изготовленных как из одного и того же металла для приготовления индивидуальных порошков оксидов металла, так и из разных металлов для получения смеси наноструктурированных порошков заданного состава.

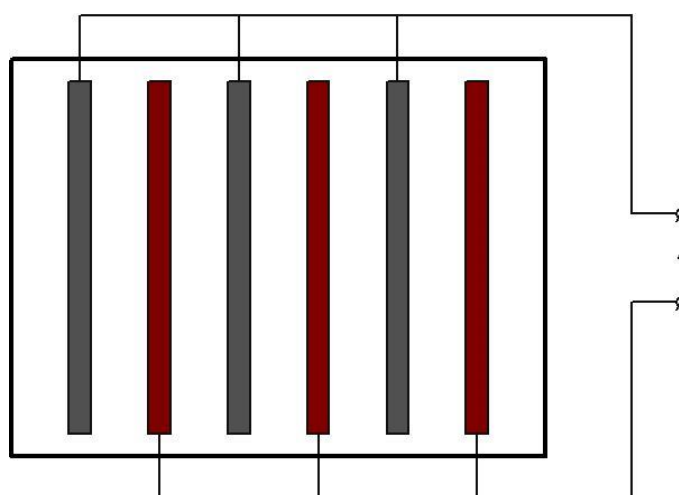


Рисунок 5.1 – Схема электролизера с параллельным подключением электродов

Одной из основных характеристик промышленных установок является производительность аппарата, которая для гетерогенных процессов обусловлена величиной реакционной поверхности, в данном случае – рабочей поверхностью электродов. Производительность электролизера пропорциональна поверхности электродов и плотности тока на электродах, обеспечивающей интенсивность процесса. Площадь рабочей поверхности электродов определяется на основании данных о скорости процесса.

Одновременный электрохимический синтез оксидов двух металлов с использованием переменного тока имеет особенности, которые необходимо учитывать при составлении методики расчета аппарата:

1. В неравновесных условиях проведения электрохимического процесса формируется продукт, состоящий из смеси оксидов гидратированного и негидратированного характера (Cu_2O , AlOOH).
2. Как правило, использование материала в основе оксидов меди и алюминия в областях сорбции и катализа возможно после соответствующей термической обработке материала в воздухе с образованием устойчивых фаз оксидов металлов.
3. Различие скоростей окисления меди и алюминия в условиях работы электролизера (природа и концентрация электролита, температура) предусматривает необходимость установления разной плотности тока на электродах и ее варьирование для получения материала заданного фазового состава.
4. При прохождении переменного тока через проводники второго рода выделяется «джоулево» тепло, эффективная утилизация которого позволяет улучшить технико-экономические показатели процесса. Полученная тепловая энергия затрачивается на поддержание температурного режима работы установки и на нагрев входящих материальных потоков. Избыточное тепло необходимо отводить из аппарата.

Таким образом, расчет электролизера на заданную производительность предусматривает:

1. Конструктивный расчет аппарата.
2. Расчет энергетических затрат на процесс.
3. Расчет расхода охлаждающей воды в рубашке электролизера.

Поскольку электрохимический синтез материалов на основе оксидов меди и алюминия происходит при окислении металлических меди и алюминия, производительность аппарата складывается из двух составляющих: производительности по оксиду меди (Π_{CuO}) и производительности по оксиду алюминия ($\Pi_{Al_2O_3}$), количественное соотношение которых зависит от заданного фазового состава получаемого материала.

$$\Pi = \Pi_{CuO} + \Pi_{Al_2O_3}. \quad (5.1)$$

Кинетические закономерности, полученные в данной работе, позволили выявить параметры процесса, при которых скорость окисления меди и алюминия достигает максимальных значений. Производительность по индивидуальным оксидам металлов можно выразить через скорость окисления металла, определенную экспериментально, следующим образом:

$$\Pi_{CuO} = C_{Cu} \cdot q_{Cu} \cdot S_{Cu}, \quad (5.2)$$

$$\Pi_{Al_2O_3} = C_{Al} \cdot q_{Al} \cdot S_{Al}, \quad (5.3)$$

где C_{Cu} , C_{Al} – коэффициенты, учитывающие перевод металлических меди и алюминия в оксид, соответственно ($C_{Cu}=1,25$; $C_{Al}=2,04$); q_{Cu} , q_{Al} – скорость электрохимического окисления меди и алюминия, определенная экспериментально, соответственно, $\text{кг}/(\text{м}^2 \text{ ч})$; S_{Cu} , S_{Al} – рабочая поверхность медного и алюминиевого электрода, соответственно, м^2 .

Рабочие поверхности медных и алюминиевых электродов для заданной производительности установки выражаются следующим образом:

$$S_{Cu} = S_{Cu_i} \cdot n, \quad (5.4)$$

$$S_{Al} = S_{Al_i} \cdot n, \quad (5.5)$$

где S_{Cu_i} , S_{Al_i} – рабочая поверхность одного медного или алюминиевого электрода, м²; n – число электродов.

Тогда общая рабочая поверхность электродов будет равна:

$$S_{об} = S_{Cu} + S_{Al}, \quad (5.6)$$

где $S_{об}$ – общая рабочая поверхность медных и алюминиевых электродов, м².

Общая рабочая поверхность электродов не имеет принципиального значения для определения токовой нагрузки на электролизер ($I_{об}$), поскольку последняя может быть задана по величине плотности тока на медных электродах или плотности тока на алюминиевых электродах:

$$I_{об} = i_{Cu} \cdot S_{Cu_i} = i_{Al} \cdot S_{Al_i}, \quad (5.7)$$

где i_{Cu} , i_{Al} – плотность тока на медном или алюминиевом электроде, соответственно, А/м².

Практически следует задаваться токовой нагрузкой исходя из наибольшей величины поверхности единичного электрода, на котором плотность тока будет наименьшей.

В зависимости от требуемого состава материала на основе оксидов меди и алюминия, необходимо устанавливать различные плотности тока на разных электродах:

$$i_{Cu} = \frac{I}{S_{Cu_i}}; i_{Al} = \frac{I}{S_{Al_i}}.$$

Поскольку регулируемым параметром электролиза является токовая нагрузка на аппарат, установление плотности тока на конкретном электроде будет осуществляться изменением глубины погружения электрода в электролит при известной и фиксированной ширине пластины.

Уравнение 5.1 предусматривает расчет производительности аппарата как сумму производительности по отдельным продуктам, образующимся после прокаливания материала. Вместе с тем для расчета процесса электрохимического синтеза лучше пользоваться значениями производительности по компоненту материала, поскольку в жидкой среде

(растворе электролита) в их состав входят различные фазы гидратированного и негидратированного характера. Обозначим Π_{Cu} и Π_{Al} как производительности по компонентам материала на основе продуктов окисления меди и алюминия, будем использовать их в уравнениях методики расчета параметров процесса.

5.1 Определение габаритных размеров ванны электролизера

Габаритные размеры ванны электролизера определяются на основании ниже приведенных выражений при минимально возможной напряженности электрического поля.

Схема ванны электролизера и установки электродов в ванне представлена на рисунке 5.2.

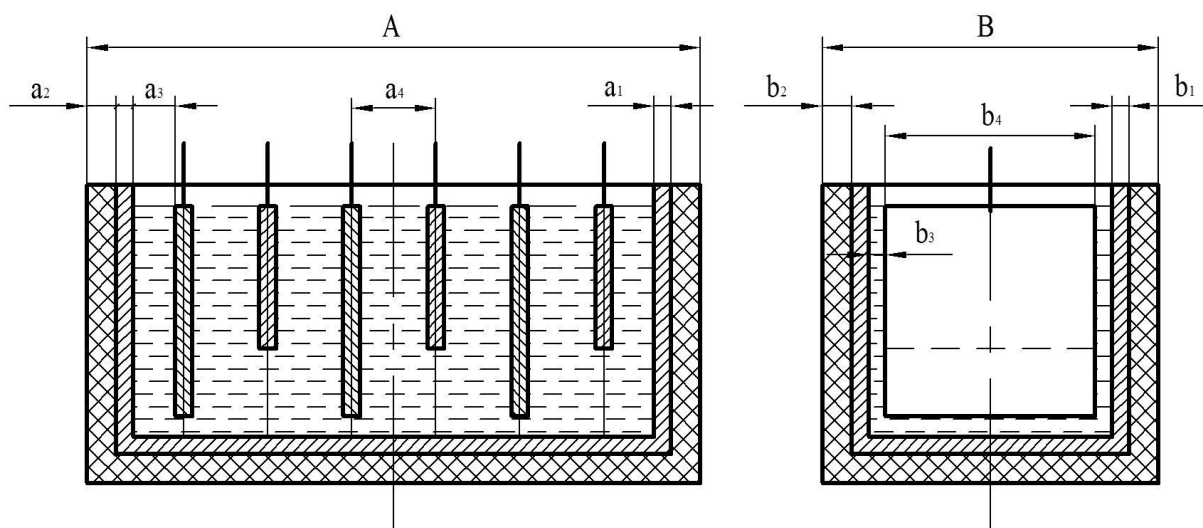


Рисунок 5.2 – Эскиз ванны электролизера

Длина электролизера определяется по следующему выражению:

$$A = 2a_1 + 2a_2 + 2a_3 + (n - 1)a_4, \quad (5.8)$$

где A – общая длина электролизера, м; a_1 – толщина стенки электролизера, м; a_2 – толщина теплоизоляции, м; a_3 – расстояние от поверхности электрода до боковой стенки, м; a_4 – расстояние между центрами электродов, м.

Межэлектродное расстояние рассчитывается в зависимости от падения напряжения в электролите [186, 187]:

$$a_4 = k \cdot \frac{U_{\text{э}} \cdot \chi}{i} - h', \quad (5.9)$$

где $U_{\text{э}}$ – падение напряжения в электролите, В; χ – удельная электропроводность раствора электролита, Ом⁻¹·м⁻¹; h' – значение толщины электрода по сортаменту, м; K – коэффициент повышения омического сопротивления за счет газонаполнения.

Согласно эмпирическому уравнению В.П. Машовца [190], которое справедливо для любых газонаполнений, коэффициент повышения сопротивления равен:

$$K = \frac{1}{1 - 1,78\Gamma + \Gamma^2}, \quad (5.10)$$

где Γ – газонаполнение, доля единицы.

Как известно, газонаполнение, возрастающее линейно с увеличением плотности тока, препятствует её повышению. Газонаполнение обратно пропорционально межэлектродному расстоянию, увеличение которого технологически нецелесообразно, так как это повышает сопротивление слоя раствора электролита и увеличивает затраты энергии на процесс электрохимического окисления металлов ($U_{\text{э}}$ увеличивается). Учет газонаполнения необходим при масштабировании работы установки на электродах больших размеров.

Расчет ширины электролизера проводится по выражению:

$$B = 2\vartheta_1 + 2\vartheta_2 + 2\vartheta_3 + \vartheta_4, \quad (5.11)$$

где B – общая ширина электролизера, м; ϑ_1 – толщина стенки электролизера, м; ϑ_2 – толщина теплоизоляции, м; ϑ_3 – расстояние от стенки до торца электрода, м; ϑ_4 – ширина электрода по сортаменту, м.

Основными размерами, влияющими на высоту аппарата, являются длина электродов и расстояние от электродов до дна электролизера, которое зависит от количества образовавшегося осадка при периодическом режиме работы. Разная глубина погружения электродов нарушает эквидистантное распределение силовых линий тока, поэтому плотность тока на нижней части

электрода, имеющего меньшую глубину погружения в электролит, будет выше расчетной. Ее истинное значение очень трудно оценить и рассчитать, поскольку площадь поверхности электрода у торца меняется со временем. Вместе с тем, этот эффект наблюдается на экспериментальной установке при отработке режимных параметров процесса электрохимического окисления металлов, поэтому его необходимо учитывать при масштабировании на электроды больших размеров.

Для поддержания стабильного стационарного режима электролиза концентрация раствора электролита должна оставаться постоянной. В соответствии с уравнениями реакций (2.7–2.8, 2.13–2.16) в процессе электрохимического окисления металлических меди и алюминия расходуется вода, это приводит к увеличению концентрации раствора электролита при электролизе. Согласно кинетическим зависимостям (глава 3), представленным на рисунке 3.2, скорость окисления металлов зависит от концентрации электролита (скорость уменьшается с ростом концентрации). Таким образом, необходимо рассчитать количество воды, расходуемое на образование гидратированных фаз, и в соответствии с расчетом осуществлять подачу воды в электролизер. Общий расход воды на образование гидроксидов меди и алюминия рассчитать трудно, поскольку при различных условиях проведения процесса образуется продукт с разным соотношением медь- и алюминийсодержащих фаз. Вместе с тем при формировании материала на основе оксидов меди и алюминия заданного состава режимы работы установки определены и соответственно известен состав фаз, образующихся при электрохимическом синтезе.

Общий расход воды рассчитывается по уравнению:

$$G_{об}^{H_2O} = G_{Cu}^{H_2O} + G_{Al}^{H_2O}. \quad (5.12)$$

Слагаемые уравнения 5.12 определяются следующим образом:

$$G_{Cu}^{H_2O} = C_{Cu}^* \cdot q_{Cu} \cdot S_{Cu}, \quad (5.13)$$

$$G_{Al}^{H_2O} = C_{Al}^* \cdot q_{Al} \cdot S_{Al}, \quad (5.14)$$

где C_{Cu}^* , C_{Al}^* – коэффициенты, учитывающие расход воды на образование медьсодержащих и алюминийсодержащих фаз, соответственно.

Согласно результатам рентгенофазовых исследований (глава 4) при любых условиях проведения процесса электролиза меди и алюминия в растворе хлорида натрия образуются оксид меди (I) и оксигидроксид алюминия ($AlOOH$), соответственно. Следовательно, коэффициенты C_{Cu}^* и C_{Al}^* , рассчитанные на основании баланса по уравнениям, равны 0,14 и 1,3 мас. доли, соответственно.

Выражая $G_{Cu}^{H_2O}$ и $G_{Al}^{H_2O}$ через производительности из уравнений 5.2 и 5.3 по соответствующему компоненту материал на основе оксидов меди и алюминия, получаем:

$$G_{Cu}^{H_2O} = C_{Cu}^* \cdot \frac{\Pi_{Cu}}{C_{Cu}},$$

$$G_{Al}^{H_2O} = C_{Al}^* \cdot \frac{\Pi_{Al}}{C_{Al}}.$$

Таким образом, количество воды, которое необходимо добавлять в электролизер для того, чтобы концентрации электролита оставалась постоянно в процессе электролиза, рассчитывается по уравнению 5.16:

$$G_{об}^{H_2O} = C_{Cu}^* \cdot \frac{\Pi_{Cu}}{C_{Cu}} + C_{Al}^* \cdot \frac{\Pi_{Al}}{C_{Al}}. \quad (5.16)$$

Данное выражение является действительным только для аппарата, работающего в непрерывном режиме, поскольку не учитывает, что при выгрузке продукта теряется раствор соли. Для контроля концентрации электролита в аппарате необходимо предусмотреть установку датчика концентромера, это позволит легко автоматизировать подачу воды с определенным расходом, следовательно, поддерживать стабильную работу электролизера. Расход воды в электролизер учитывается при расчете диаметра трубопровода подачи воды.

5.2 Расчет энергетических затрат на процесс

Электрическая энергия, потребляемая установкой в стационарном режиме работы, затрачивается преимущественно на электрохимические реакции и на нагрев раствора электролита:

$$W_{об} = W_{эл} + W_m, \quad (5.17)$$

где $W_{эл}$ и W_m – энергия, которая расходуется на электрохимические реакции и выделяется в виде «джоулева» тепла, соответственно, Вт.

Энергия, необходимая для осуществления электрохимических реакций, непосредственно связана с выходом по току. Учитывая, что в электрохимической системе протекают процессы на двух различных электродах (медном и алюминиевом) выражение для расчета энергии электрохимических реакций имеет следующий вид:

$$W_{эл} = \eta_{Cu} \cdot W_{об} + \eta_{Al} \cdot W_{об},$$

или

$$W_{эл} = W_{об} (\eta_{Cu} + \eta_{Al}), \quad (5.18)$$

где η_{Cu} , η_{Al} – выход по току на медном и алюминиевом электродах, соответственно.

Уравнение 5.18 носит общий характер и не раскрывает влияние параметров процесса на составляющие затрат энергии. В развернутом виде, используя уравнения 5.8 и 5.9, выражая затраты на электрохимические процессы отдельно для медь- и алюминийсодержащих составляющих можно записать:

$$\begin{aligned} W_{эл} &= \frac{i_{Cu}^2 \Pi_{Cu} a_4 (n-1)}{C_{Cu} q_{Cu} \chi} \cdot \eta_{Cu} + \frac{i_{Al}^2 \Pi_{Al} a_4 (n-1)}{C_{Al} q_{Al} \chi} \cdot \eta_{Al} = \\ &= \frac{a_4 (n-1)}{\chi} \cdot \left(\frac{i_{Cu}^2 \Pi_{Cu}}{C_{Cu} q_{Cu}} \cdot \eta_{Cu} + \frac{i_{Al}^2 \Pi_{Al}}{C_{Al} q_{Al}} \cdot \eta_{Al} \right). \end{aligned} \quad (5.19)$$

Общие затраты на проведение процесса, выраженные через параметры для медьсодержащей составляющей, можно записать следующим образом:

$$W_{об} = \frac{i_{Cu}^2 \Pi_{Cu} a_4 (n-1)}{C_{Cu} q_{Cu} \chi}. \quad (5.20)$$

В непрерывном режиме работы установки выделяющееся «джоулево» тепло (W_m) отводится: с отходящим водородом (W_{H_2}); с суспензией твердого продукта в растворе электролита, удаляемого из электролизера (W_c); в окружающую среду (W_{nom}). Выделяющееся тепло можно использовать в технологической схеме: для нагрева воды, добавляемой в электролизер (W_{H_2O}); для нагрева электролита, возвращаемого в электролизер после стадии фильтрации ($W_{эл}$).

Расход энергии с учетом теплосодержания отходящего из установки водорода определяется следующим образом:

$$W_{H_2} = G^{H_2} \cdot c_p^{H_2} \cdot t_{onm}, \quad (5.21)$$

где G^{H_2} – расход водорода, кг/ч; $c_p^{H_2}$ – удельная теплоемкость водорода, Дж/(кг·К); t_{onm} – температура процесса, °С.

Расход выделяющегося водорода складывается из следующих составляющих:

$$G^{H_2} = G_{Cu_2O}^{H_2} + G_{AlOOH}^{H_2}, \quad (5.22)$$

где $G_{Cu_2O}^{H_2}$, $G_{AlOOH}^{H_2}$ – расход водорода, выделяющегося при образовании различных фаз в составе продукта, согласно уравнениям реакций.

Расход водорода, образующегося при окислении меди и алюминия, определяются следующим образом:

$$G_{Cu_2O}^{H_2} = 2q_{Cu} \cdot N_{Cu_2O} \cdot S_{Cu}.$$

$$G_{AlOOH}^{H_2} = 2q_{Al} \cdot N_{AlOOH} \cdot S_{Al}.$$

Поскольку массовые доли оксида меди (I) и оксигидроксида алюминия в составе медь- и алюминийсодержащих составляющих продукта электролиза, равны единице, выражения принимают вид:

$$G_{Cu_2O}^{H_2} = 2q_{Cu} \cdot S_{Cu}, \quad (5.23)$$

$$G_{AlOOH}^{H_2} = 2q_{Al} \cdot S_{Al}. \quad (5.24)$$

Суммируя 5.23 и 5.24, получаем выражение для расхода образующегося водорода:

$$G^{H_2} = 2q_{Cu} \cdot S_{Cu} + 2q_{Al} \cdot S_{Al}. \quad (5.25)$$

Подставляя в выражение 5.25 производительность по соответствующим индивидуальным оксидам металлов, получаем:

$$G^{H_2} = P_{Cu} + P_{Al}.$$

В итоге выражение для статьи расхода тепла с удаляющимся водородом принимает вид:

$$W_{H_2} = (P_{Cu} + P_{Al}) \cdot c_p^{H_2} \cdot t_{onm}. \quad (5.26)$$

При проведении процесса в непрерывном режиме, в энергетическом балансе необходимо учитывать тепло, уносимое из установки с удаляемым продуктом, который представляет собой суспензию твердого осадка в растворе электролита:

$$W_c = (P \cdot c_p^{np} + G^{эл} \cdot c_p^{эл}) \cdot t_{onm}, \quad (5.27)$$

где $G^{эл}$ – расход раствора электролита, удаляемого с суспензией, кг/ч; c_p^{np} , $c_p^{эл}$ – удельные теплоемкости сухого продукта и раствора электролита, соответственно, Дж/(кг·К).

Вместе с тем, произведение $P \cdot c_p^{np}$ необходимо разложить на составляющие, поскольку значения P_{Cu} и P_{Al} зависят от заданного состава дисперсного материала с наноразмерными медь- и алюминий содержащими фазами, определенными с помощью РФА, имеющими различные значения теплоемкости.

Произведение $P \cdot c_p^{np}$ для медь- и алюминийсодержащих составляющих принимают вид:

$$P \cdot c_p^{np} = P_{Cu} \cdot c_p^{Cu_2O} + P_{Al} \cdot c_p^{AlOOH}.$$

Таким образом, выражение 5.27 в общем виде можно записать:

$$W_c = (P_{Cu} \cdot c_p^{Cu_2O} + P_{Al} \cdot c_p^{AlOOH} + G^{эл} \cdot c_p^{эл}) \cdot t_{onm}. \quad (5.28)$$

Наружные поверхности установки, которые могут нагреваться до температуры 70 °С и выше, необходимо теплоизолировать с целью обеспечения техники безопасности. Для аппарата с теплоизоляцией потери энергии в виде тепла в окружающую среду составляют 5 %:

$$W_{nom} = 0,05 \cdot W_m. \quad (5.29)$$

Температурный режим работы электролизера при котором скорости окисления металлов максимальны, составляет 90 °С. При этой температуре в общем балансе необходимо учитывать статьи расхода энергии на потери тепла с образующимся при испарении водяным паром и нагрев конденсата водяного пара, возвращаемого в электролизер, до t_{onm} . Однако, расчеты свидетельствуют о том, что величины затрат энергии на эти процессы невелики, и их можно отнести к потерям в окружающую среду W_{nom} .

Затраты энергии на нагрев поступающей в электролизер воды, расход которой определяется выражением 5.12, рассчитывается по уравнению:

$$W_{H_2O} = G_{об}^{H_2O} \cdot c_p^{H_2O} \cdot (t_{onm} - t_n^{H_2O}), \quad (5.30)$$

где $t_n^{H_2O}$ – начальная температура подаваемой в электролизер воды, °С.

Затраты энергии на нагрев раствора, добавляемого в аппарат для компенсации расход раствора электролита, выводимого с продуктом, определяется по уравнению 5.31:

$$W_{эл} = G_{об}^{эл} \cdot c_p^{эл} \cdot (t_{onm} - t_n^{эл}) \quad (5.31)$$

или

$$W_{эл} = \Pi \cdot \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \cdot c_p^{эл} \cdot (t_{onm} - t_n^{эл}), \quad (5.32)$$

где $t_n^{эл}$ – начальная температура электролита, °С; ε – доля дисперсионной среды (раствора электролита) в составе суспензии, определяется экспериментально.

5.3 Расчет расхода охлаждающей воды в рубашке электролизера

При проведении процесса электрохимического синтезе материала на основе оксидов меди и алюминия в экспериментальных условиях установлено, что количество выделяемого «джоулева» тепла превышает суммарные затраты на нагрев всех материальных потоков. Это обуславливает необходимость отвода избыточного количества тепла из установки ($W_{изб}$), которое можно определить по уравнению:

$$W_{изб} = 0,95W_m - W_{эл} - W_{H_2O} - W_{H_2} - W_c. \quad (5.33)$$

Определяем W_m по разности уравнений 5.20 и 5.19:

$$W_m = W_{об} - W_{эл} = \frac{a_4(n-1)}{\chi} \cdot \left(\frac{i_{Cu}^2 \Pi_{Cu}}{C_{Cu} q_{Cu}} \cdot (1 - \eta_{Cu}) + \frac{i_{Al}^2 \Pi_{Al}}{C_{Al} q_{Al}} \cdot \eta_{Al} \right). \quad (5.34)$$

Подставляя в уравнение (5.33) выражения для всех статей баланса (5.16, 5.26, 5.28, 5.30, 5.32), записанные через параметры процесса, получим общее уравнение для $W_{изб}$.

$$W_{изб} = 0,95W_m - t_{онм} \cdot (Ac_p^{эл} + Bc_p^{H_2} + Dc_p^{H_2O} + F) - Ac_p^{эл} t_n^{эл} - Dc_p^{H_2O} t_p^{H_2O}, \quad (4.35)$$

где

$$A = \Pi \cdot \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon},$$

$$B = \Pi_{Cu} + \Pi_{Al},$$

$$D = G_{об}^{H_2O} = C_{Cu}^* \cdot \frac{\Pi_{Cu}}{C_{Cu}} + C_{Al}^* \cdot \frac{\Pi_{Al}}{C_{Al}},$$

$$F = \Pi_{Cu} \cdot c_p^{Cu_2O} + \Pi_{Al} c_p^{AlOOH} + G^{эл} c_p^{эл}.$$

Необходимый расход охлаждающей воды G^{xl} определится из уравнения:

$$G^{эл} = \frac{0,95W_m - t_{онм} \cdot (Ac_p^{эл} + Bc_p^{H_2} + Dc_p^{H_2O} + F) - Ac_p^{эл} t_n^{эл} - Dc_p^{H_2O} t_p^{H_2O}}{c_p^{H_2O} (t_k - t_n)}, \quad (5.36)$$

где t_k и t_n – начальная и конечная температуры охлаждающей воды, соответственно, °C.

Из уравнения 5.36 следует, что расход воды, необходимой для охлаждения электролизера, определяется преимущественно токовой нагрузкой и электропроводностью раствора электролита, согласно уравнению 5.20. Расход воды снижается с увеличением выхода продукта по току. Количество отводимого тепла также зависит от количества добавляемой воды и отходящего водорода, которые эквивалентно возрастают с увеличением заряда иона металла, участвующего в процессе.

В периодическом режиме работы установки общего уравнения энергетического баланса не содержит статьи затрат тепла с удаляемым продуктом (уравнение 5.28) и на нагрев электролита, возвращаемого в электролизер (уравнение 5.32).

Изложенная методика позволяет рассчитать материальные и энергетические затраты на производство заданного количества продукта, тепловой баланс установки в периодическом и непрерывном режимах работы и определить основные размеры аппарата.

Аппаратурно-технологическая схема производства оксидов и гидроксидов металлов электрохимическим способом с использованием переменного тока в периодическом режиме приведена на рисунок 5.3.

В аппарат **1**, оборудованный мешалкой, подается заданное количество кристаллического хлорида натрия (NaCl) и дистиллированной воды для приготовления раствора электролита необходимой концентрации. Готовый электролит заливается в электролизер **5**, в котором параллельно друг другу располагают подготовленные медные и алюминиевые электроды. Устанавливается токовая нагрузка, исходя из рабочей плотности переменного тока, и достигается необходимый температурный режим процесса с помощью регулирования расхода охлаждающей воды. Выделившийся в ходе электрохимической реакции водород с парами воды поступает в конденсатор **2** для конденсации водяного пара и возврата воды в

электролизер, а водород через осушающую колонку **3** направляется в сборник. Выделившееся в ходе процесса тепло используется в аппарате **4** для подогрева дистиллированной воды, которая периодически, по мере расходования, добавляется в электролизер. Для более полной утилизации тепла в схеме можно предусмотреть теплообменник для нагрева воды, направляемой на технические нужды. После отключения установки, образовавшийся осадок из электролизера направляется в нутч-фильтр **6**, в котором происходит отмывка продукта от ионов электролита (Na^+ и Cl^-) и его карбонизация.

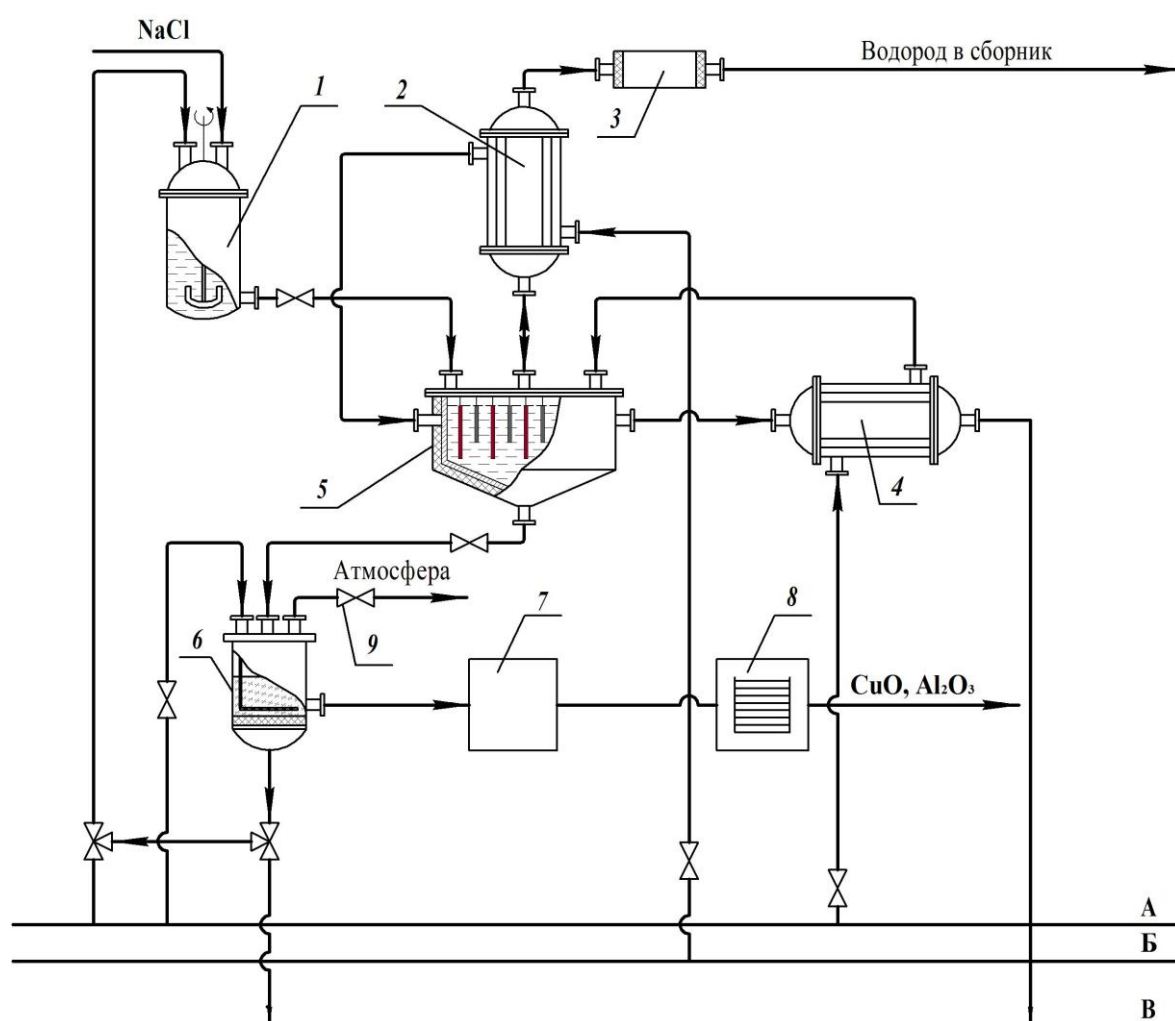


Рисунок 5.3 – Аппаратурно-технологическая схема получения дисперсных материалов с наноразмерными медь- и алюминийсодержащими фазами:
1 – аппарат для подготовки электролита; **2** – конденсатор; **3** – осушающая колонка; **4** – подогреватель; **5** – электролизёр; **6** – нутч-фильтр;
7 – аппарат для компактирования порошков; **8** – сушильно-прокалочная печь; **9** – вентиль; **А** – вода дистиллированная; **Б** – вода техническая;
В – технологические стоки

Для поддержания скорости карбонизации суспензия периодически перемешивается пропусканием воздуха через перфорированную трубу, расположенную в нижней части аппарата. Поддержание высоты слоя суспензии в фильтре достигается исключением контакта с атмосферой перекрытием вентиля **9** и подачей промывочной воды, уровень которой регистрируется посредством уровнемера. Повышенное давление, возникающее при наполнении фильтра, повышает скорость процессов растворения CO_2 из воздуха, его адсорбции продуктом электролиза и хемосорбции с образованием гидрокарбонатов. Первые промывные воды из фильтра с высоким содержанием ионов электролита возвращаются в аппарат **1** для приготовления следующей порции электролита. Отмытый от ионов электролита гель поступает в сушильно-прокалочную печь **7**, в которой сушится при температуре $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ и прокаливается при заданной температуре. В процессе прокаливания гидрокарбонат разлагается до оксидов меди и алюминия (CuO , Al_2O_3). Высушенный продукт подвергают компактированию в аппарате **8** и направляют на склад готовой продукции.

Для получения продукта, содержащего гидрокарбонат, образцы подвергают только сушке при $110\text{ }^{\circ}\text{C}$.

С целью предотвращения карбонизации и сохранения фазового состава нутч-фильтр следует заменить на центрифугу, а термообработку проводить при минимальном остаточном давлении. Для этого, сушильно-прокалочная печь должны быть герметичной и соединена с вакуум-насосом.

Выводы по главе 5

1. Разработанная методика расчета габаритных размеров ванн электролизера учитывает падение напряжения в растворе электролите, определяемое в том числе химической природой электролита и его концентрацией.

2. Стабильный режим электролиза реализуется при постоянной концентрации раствора электролита, достигаемой добавлением воды в электролизер с целью компенсации расхода воды в процессе электролиза.

3. Количество выделяющегося при электролизе тепла, отводимого с отходящим водородом, с суспензией удаляемого из электролизера твердого продукта в растворе электролита, в окружающую среду, превышает суммарные затраты на нагрев всех материальных потоков (поступающая в электролизер вода, охлаждающая вода в рубашке электролизера).

4. Предложенная аппаратурно-технологическая схема позволяет получать материалы на основе оксидов меди и алюминия электрохимическим способом с использованием переменного тока в периодическом режиме.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведение процесса электролиза с использованием переменного тока промышленной частоты 50 Гц позволяет осуществлять совместное электрохимическое окисление меди и алюминия. Скорость электрохимического окисления меди и алюминия определяется лимитирующей стадией процесса, определяемой по кажущейся энергии активации: скорость окисления алюминия, определяемая диффузионными процессами, в 2–30 раз превышает скорость окисления меди, зависящую от скорости электрохимических реакций. Совместное электрохимическое окисление меди и алюминия позволяет увеличить скорость окисления меди на 1–2 порядка по сравнению со скоростью индивидуального окисления меди, вследствие уменьшения диффузионного торможения через слой продуктов окисления меди.

Независимо от условий проведения процесса совместного электрохимического окисления меди и алюминия в растворе хлорида натрия, продукт электролиза представляет собой дисперсный материал, состоящий из оксида меди Cu_2O с наноразмерными кристаллами и рентгеноаморфного оксигидроксида алюминия AlOOH , соотношение которых зависит от технологических параметров процесса электролиза. С ростом содержания Cu_2O в диапазоне 0,8–32,0 % мас. площадь удельной поверхности и суммарный объем пор уменьшаются от 300 до 227 $\text{m}^2/\text{г}$ и от 0,77 до 0,35 $\text{cm}^3/\text{г}$, соответственно.

Нестационарные условия при электролизе с использованием переменного тока способствуют образованию нанодисперсного энергонасыщенного материала, обладающего значительным запасом внутренней энергии. Благодаря этому окисление Cu_2O до CuO и разложение слоистого двойного гидроксида ($\text{Cu}_{2,5}\text{Al}_2\text{C}_{1,7}\text{O}_{8,9} \cdot 5,2\text{H}_2\text{O}$), образующегося при карбонизации продуктов электролиза, происходит при более низких температурах (230–320 и 110–150 °С, соответственно), чем температуры протекания данных процессов при термообработке материалов, полученных

традиционными стационарными способами (300–400 и 150–160 °С, соответственно). Также при термической обработке дисперсных материалов происходит дегидратация рентгеноаморфного оксигидроксида алюминия до оксида алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (100–500 °С) и образование шпинели CuAl_2O_4 (650–800 °С).

Периодическое изменение полярности электродов и выделение газа в процессе электролиза способствуют формированию дисперсных материалов с развитой мезопористой структурой, которая обеспечивает высокую термостойкость этих материалов: площадь удельной поверхности полученных дисперсных материалов в 6–10 раз превышает площадь удельной поверхности аналогичных продуктов, полученных методом осаждения.

Установленные зависимости скорости совместного электрохимического окисления меди и алюминия с использованием переменного тока в растворе хлорида натрия с концентрацией 3–25 % мас. при плотности тока 0,5–2,0 А/см² и температуре 50–90 °С, положены в основу методики расчёта основных параметров процесса (токовая нагрузка на электролизер, общий расход воды на образование продуктов окисления меди и алюминия, расход охлаждающей воды), учитывающей состав продуктов, образующихся при различных режимах.

Разработанная аппаратно-технологическая схема, учитывающая основные параметры электрохимического процесса, рассчитанные по предложенной методике, позволяет получать дисперсные материалы с наноразмерными медь- и алюминийсодержащими фазами как карбонатным способом в процессе старения продуктов электролиза в нутч-филт্রে, так и оксидным способом в процессе их обезвоживания при остаточном давлении 3–5 кПа.

Высокая дисперсность и равномерность распределения оксидов металлов в материалах, полученных электрохимическим окислением с использованием переменного тока, обуславливают их перспективность для

применения в реакциях паровой конверсии оксида углерода (II), низкотемпературного окисления CO и глубокого окисления органических соединений.

Дальнейшие исследования в рамках темы планируется посвятить изучению процесса совместного электрохимического окисления меди или алюминия с различными переходными металлами (цинк, титан, кобальт, никель), характеристик получаемых дисперсных материалов с наноразмерными фазами и их активности как в каталитических, так и фотокаталитических процессах.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. При совместном электрохимическом окислении меди и алюминия с использованием переменного тока промышленной частоты в растворах хлорида натрия при плотности тока 1 А/см^2 скорость окисления алюминия не зависит от концентрации раствора электролита, поскольку определяется скоростью диффузионных процессов через слой продуктов окисления на поверхности алюминиевого электрода (кажущаяся энергия активации равна $3,4 \text{ кДж/моль}$) и составляет $0,30\text{--}0,35 \text{ г/(\text{см}^2\cdot\text{ч})}$, а скорость окисления меди возрастает в диапазоне $0,01\text{--}0,16 \text{ г/(\text{см}^2\cdot\text{ч})}$ с уменьшением концентрации раствора от 25 до 3 % мас. вследствие изменения электропроводности, что отражается на поляризации электродов, и определяется скоростью электрохимических реакций (кажущаяся энергия активации равна $2\text{--}200 \text{ кДж/моль}$).

2. С увеличением температуры от 50 до 100°C скорость электрохимического окисления алюминия линейно возрастает от $0,30$ до $0,35 \text{ г/(\text{см}^2\cdot\text{ч})}$, а температурная зависимость скорости электрохимического окисления меди проходит через максимум вследствие влияния температуры на структуру слоя продуктов окисления на поверхности металлов. Температура, при которой достигается максимальная скорость окисления меди, снижается от 90 до 70°C с увеличением концентрации раствора хлорида натрия. Скорость окисления меди увеличивается в $2,4\text{--}3,8$ раз до $0,04\text{--}0,16 \text{ г/(\text{см}^2\cdot\text{ч})}$ с ростом температуры в интервале от 50°C до температуры достижения максимальной скорости.

3. Плотность переменного тока является технологическим параметром, интенсифицирующим процесс электролиза. При совместном электрохимическом окислении меди и алюминия увеличение плотности тока от $0,5$ до $2,0 \text{ А/см}^2$ на медных электродах приводит к возрастанию скорости окисления меди в $6\text{--}7$ раз (до $0,16\text{--}0,68 \text{ г/(\text{см}^2\cdot\text{ч})}$), а на алюминиевых электродах – в $2,5\text{--}4,5$ раза (до $0,6\text{--}0,7 \text{ г/(\text{см}^2\cdot\text{ч})}$) при всех исследуемых концентрациях и температурных режимах.

4. Плотность тока на медном электроде не влияет на скорость окисления алюминия, а увеличение плотности тока на алюминиевом электроде от 0,5 до 1,5 А/см² вызывает рост скорости окисления меди от 0,001–0,004 г/(см²·ч) до 0,06–0,64 г/(см²·ч) вследствие уменьшения диффузионного торможения через слой продуктов окисления меди.

5. Процесс совместного электрохимического окисления металлических меди и алюминия с использованием переменного электрического тока промышленной частоты позволяет получать мезопористые материалы, состоящие из оксида меди (Cu₂O) с наноразмерными кристаллами и рентгеноаморфного оксигидроксида алюминия (AlOOH), содержащие от 0,8 до 32,0 % мас. Cu₂O, с площадью удельной поверхности 215–300 м²/г и суммарным объемом пор 0,35–0,77 см³/г. Окисление Cu₂O до CuO и разложение слоистого двойного гидроксида (Cu_{2,5}Al₂C_{1,7}O_{8,9}·5,2H₂O), образующегося при карбонизации продуктов электролиза, происходит при более низких температурах (230–320 °С и 110–150 °С, соответственно), чем температуры протекания данных процессов при термообработке материалов, полученных традиционными стационарными способами (300–400 °С и 150–160 °С, соответственно), поскольку нестационарные условия при электролизе с использованием переменного тока способствуют образованию нанодисперсного энергонасыщенного материала, обладающего значительным запасом внутренней энергии.

6. Площадь удельной поверхности продуктов электролиза составляет от 215 до 300 м²/г и уменьшается до 70–147 м²/г при обработке в интервале 110–900 °С из-за рекристаллизации и спекания материала. Дисперсные материалы с наноразмерными фазами оксидов меди и алюминия, полученные из гидроксокарбонатов, обладают большей площадью удельной поверхностью и характеризуются большей термостойкостью, по сравнению с материалами, полученными при разложении оксигидроксида алюминия, за счет сохранения мезопористой структуры с размерами пор в диапазоне

10–50 нм, поскольку оксиды металлов, образующиеся при разложении нестехиометрического слоистого двойного гидроксида, а также выделении оксида углерода (IV) и паров воды, обладают большой площадью удельной поверхности и мезопорами регулярной геометрии.

7. Зависимости скорости совместного электрохимического окисления меди и алюминия с использованием переменного тока в растворе хлорида натрия с концентрацией 3–25 % мас. при плотности тока 0,5–2,0 А/см² и температуре 50–90 °С положены в основу методики расчёта основных параметров процесса (токовая нагрузка на электролизер, общий расход воды на образование продуктов окисления меди и алюминия, расход охлаждающей воды), учитывающей состав продуктов, образующихся при различных режимах, позволившей разработать аппаратурно-технологическую схему получения дисперсных материалов с наноразмерными медь- и алюминийсодержащими фазами электрохимическим способом с использованием переменного тока.

8. Результаты исследования дисперсных материалов с наноразмерными медь- и алюминийсодержащими фазами подтверждают их каталитическую активность в реакциях паровой конверсии и низкотемпературного окисления оксида углерода (II), а также глубокого окисления органических соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mattisson, T. Materials for Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling / T. Mattisson // *ISRN Chemical Engineering*. – 2013. – Vol. 2013. – P. 1 – 19.
2. Сенников, А.А. Изменение селективности катализаторов $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в процессе конверсии метанола при модифицировании поверхности оксида алюминия калием / А.А. Сенников, Л.Н. Морозов, В.Е. Потемкина // *Химия и химическая технология*. – 2007. – Т. 50. – Вып. 10. – С. 129 – 132.
3. Косова, Н.И. Каталитический одностадийный процесс получения диметилового эфира из синтез-газа / Н.И. Косова, Л.Н. Курина // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2011. – Т. 19. – С. 211 – 215.
4. Розовский А.Я. Диметиловый эфир и бензин из природного газа / А.Я. Розовский // *Российский химический журнал*. – 2003. – Т. 47. – № 6. – С. 53 – 61.
5. Patel, S. Hydrogen production by oxidative steam reforming of methanol using ceria promoted copper–alumina catalysts / S. Patel, K.K. Pant // *Fuel Processing Technology*. – 2007. – Vol. 88. – Is. 8. – P. 825–832.
6. Cammarano, C. One-step synthesized $\text{CuO}-\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ system as catalyst for OSRM process / C. Cammarano, G. Bagnasco, M. Turco, E. Moretti, L. Storaro, A. Talon, M. Lenarda // 3rd International Conference on Safety & Environment in Process Industry, CISAP3, At Rome. – Режим доступа: <http://www.aidic.it/CISAP3/webpapers/3Cammarano.pdf>
7. Усачев, Н.Я. Селективное окисление СО в избытке водорода на медных церийсодержащих катализаторах / Н.Я. Усачев, И.А. Горевая, Е.П. Беланова, А.В. Казаков, О.К. Атальян, В.В. Харламов // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2004. – № 3. – С. 512 – 520.
8. Секизава, К. Каталитический способ получения водорода из метанола для применения в топливных элементах / К. Секизава, Т. Утака, К. Егуши // *Кинетика и катализ*. – 1999. – Т. 40. – № 3. – С. 458 – 461.

9. Lashanizadegan, M. Synthesis, characterization, optical properties and catalytic activity of CuO/Al₂O₃ nanoparticles for the green epoxidation of olefins / M. Lashanizadegan, F. Mousavi // Reaction kinetics, mechanisms and catalysis. – 2015. – Vol. 116. – Is. 2. – P. 421 – 431.
10. Scotti, N. Epoxidation of alkenes through oxygen activation over a bifunctional CuO/Al₂O₃ catalyst / N. Scotti, N. Ravasio, F. Zaccheria, R. Psaro, C. Evangelisti // Chemical Communications. – 2013. – Vol. 49. – Is. 19. – P. 1957 – 1959.
11. Лаев, С.С. Гидрирование некоторых природных терпенов на катализаторах CuO-Al₂O₃ и NiO-Cr₂O₃ / С.С. Лаев, В.В. Фоменко, Т.М. Юрьев, Т.П. Минюкова, Н.Ф. Салахутдинов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2006. – Т. 14. – № 5. – С. 523 – 528.
12. Xie, G. Simultaneous removal of SO₂ and NO_x from flue gas using a CuO/Al₂O₃ catalyst sorbent II. Promotion of SCR activity by SO₂ at high temperatures / G. Xie, Z. Liu, Z. Zhu, Q. Liu, J. Ge, Z. Huang // Journal of Catalysis. – 2004. – Vol. 224. – Is. 1. – P. 42 – 49.
13. Sriprom P. Optimizing chemical oxygen demand removal from synthesized wastewater containing lignin by catalytic wet-air oxidation over CuO/Al₂O₃ catalysts / P. Sriprom, S. Neramittagapong, C. Lin, K. Wantala, A. Neramittagapong, N. Grisdanurak // Journal of the Air and Waste Management Association. – 2015. – Vol. 65. – N. 7. – P. 828 – 836.
14. Udrea I. Ozonation of Substituted Phenols in Aqueous Solutions over CuO-Al₂O₃ Catalyst / I. Udrea, C. Bradu // The Journal of the International Ozone Association. – 2003. – Vol. 25. – Is. 4. – P. 335 – 343.
15. Fenoglio R. Characterization of CuO/Al₂O₃ catalysts used in the oxidation of phenol solutions / R. Fenoglio, P. Rolandi, P. Massa, J. Gonzalez, P. Haure // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 2004. – Vol. 81. – Is. 1. – P. 83 – 90.
16. Duan, X. Preparation and characterization of Cu-rare earth/Al₂O₃ catalysts and their application in the electrochemical removal of p-nitrophenol /

- X. Duan, F. Ren, L. Chang // RSC Advances. – 2016. – Is. 108. – № 6. – P. 106387 – 106395.
17. Sriprom, P. Catalytic Wet-Air Oxidation of Aniline Removal from Synthetic Wastewater / P. Sriprom, P. Assawasaengrat, A. Neramittagapong, S. Neramittagapong // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol. 931 – 932. – P. 32 – 36.
 18. Ozdural, P. Catalytic Wet Air Oxidation of Mono Azo Dye Orange II: Catalyst Selection, Reaction Kinetics, and Modeling / P. Ozdural. – Old Dominion University, 2008. – 147 p.
 19. Hua, L. Degradation process analysis of the azo dyes by catalytic wet air oxidation with catalyst CuO/ γ -Al₂O₃ / L. Hua, H. Ma, L. Zhang // Chemosphere. – 2013. – Vol. 90. – Is. 2. – P. 143 – 149.
 20. Valdez, H.C.A. Degradation of paracetamol by advance oxidation processes using modified reticulated vitreous carbon electrodes with TiO₂ and CuO/TiO₂/Al₂O₃ / H.C.A. Valdez, G.G. Jiménez, S.G. Granados, C. Ponce de León // Chemosphere. – 2012. – Vol. 89. – No. 10. – P. 1195 – 1201.
 21. Mujtaba, A. Fabrication and Electrocatalytic Application of CuO-Al₂O₃ Hybrids / A. Mujtaba, N.K. Janjua // Journal of the Electrochemical Society. – 2015. – Is. 6. – P. H328 – H337.
 22. Chen, F. Preparation and characterization of PbO₂ electrode and its application in electro-catalytic degradation of *o*-aminophenol in aqueous solution assisted by CuO–Ce₂O₃/ γ -Al₂O₃ catalyst / F. Chen, S. Yu, X. Dong, L. Zhang, Q. Wu // Journal of Hazardous Materials. – 2013. – Vol. 260. – P. 747 – 753.
 23. Yue, L. Degradation of Landfill Leachate by Electro-heterogeneous Catalytic Reactor / L. Yue, Q. Wang, J. Yang, X. Luo, J. Guo, J. Lian, K. Wang // Advanced Materials Research. – 2012. – Vol. 518–523. – P. 3302 – 3309.
 24. Nanomaterials for Sustainable Energy. Edited by J.L. Liu, S. Bashir. – American Chemical Society. – 2015. – Vol. 1213.

25. Marques, C.H. Influence of the pH on $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:CuO}$ Pigments Prepared by a Polymeric Precursor Method / C.H. Marques, A. Mesquita, V.D. Araújo, M.I.B. Bernardi // *Materials Research*. – 2013. – Vol. 16. – No. 1. – P. 100 – 104.
26. Yanyan, J. CuAl_2O_4 powder synthesis by sol-gel method and its photodegradation property under visible light irradiation / J. Yanyan, L. Jinggang, S. Xiaotao, N. Guiling, W. Chengyu, G. Xiumei // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2007. – Vol. 42. – Is. 1. – P. 41 – 45.
27. Hassanzadeh-Tabrizi, S.A. Nanostructured CuAl_2O_4 : Co-precipitation synthesis, optical and photocatalytic properties / S.A. Hassanzadeh-Tabrizi, R. Pournajaf, A. Moradi-Faradonbeh, S. Sadeghinejad // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42. – Is. 12. – P. 14121 – 14125.
28. Пищ, И.В. Синтез пигментов на основе системы $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ методом осаждения / И.В. Пищ, Н.Ф. Поповская, Е.В. Родион // *Стекло и керамика*. – 1999. – № 10. – С. 23 – 25.
29. Копылович, М.Н. Термолиз совместно осажденных гидроксидов алюминия-меди (II) / М.Н. Копылович, А.М. Кириллов, А.К. Баев // *Журнал неорганической химии*. – 2001. – Т. 46. – № 7. – 1066 – 1072.
30. US 6916457 Preparation and use of non-chrome catalysts for Cu/Cr catalyst application.
31. Фещенко, И.А. Получение высокочистых оксидов окислением летучих элементоорганических соединений. 3. Технологические аспекты и аппаратное оформление / И.А. Фещенко, Ю.Н. Циновой, А.М. Кутын, А.В. Тайнов, Ю.Н. Новоторов // *Вестник Нижегородского государственного университета*. – 2004. – № 1. – С. 69 – 74.
32. Зотов, Р.А. Разработка методов приготовления модифицированных алюмооксидных катализаторов и изучение их свойств / Р.А. Зотов, В.В. Молчанов, В.В. Гойдин, Э.М. Мороз, А.М. Володин // *Кинетика и катализ*. – 2010. – Т. 51. – № 1. – С. 149 – 152.

33. Холькин, А.И. Экстракционно-пиролитическим метод. Получение функциональных оксидных материалов / А.И. Холькин, Т.Н. Патрушева. – М.: КомКнига, 2006. – 288 с.
34. Холькин, А.И. Экстракционно-пиролитическому методу 25 лет. Результаты и перспективы / А.И. Холькин, Т.Н. Патрушева // Химическая технология. – 2013. – Т. 16. – № 10. – С. 576 – 584.
35. Патент РФ 2372987 МПК B01J 23/80. Получение Cu/Zn/Al-катализаторов формиатным способом. Полир З., Хике М., Хинце Д. Заявлено 02.05.2006; Оpubл. 20.11.2009. Бюл. № 32.
36. EP2188218 A1 Water purification composition and process. Gupta S.K., Mahapatra S., Pramanik A., Sarkar A. Заявлено 16.07.26.05; Оpubл. 2010.2007.
37. Lin Yu-Kai. Efficient hydrogen production using Cu-based catalysts prepared via homogeneous precipitation / Lin Yu-Kai, Su Yi-Han, Huang Yun-Hsin, Hsu Chia-Jung, Hsu Yu-Kuei, Lin Yan-Gu, Huang Ko-Hsiung, Chen San-Yuan, Chen Kuei-Hsien, Chen Li-Chyong. // Journal of Materials Chemistry. – 2009. – Vol. 19. – Is. 48. – P. 9186 – 9194.
38. Handbook of Layered Materials. Edited by Scott M. Auerbach, Kathleen A. Carrado, Prabir K. Dutta. – New York: Marcel Dekker, Inc., 2004. – 646 p.
39. Rives, V. Layered double hydroxides: present and future. – New York: Nova Science Publishers, Inc., 2001. – 499 p.
40. Alejandre, A. Preparation and Activity of Cu–Al Mixed Oxides via Hydrotalcite-like Precursors for the Oxidation of Phenol Aqueous Solutions / A. Alejandre, F. Medina, X. Rodriguez // Journal of Catalysis. – 1999. – Vol. 188. – Is. 2. – P. 311 – 324.
41. Назаренко, О.Б. Формирование наночастиц в условиях электрического взрыва проводников / О.Б. Назаренко, Д.В. Тихонов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 87 с.
42. Ильин, А.П. Развитие электровзрывной технологии получения нанопорошков в НИИ Высоких напряжений при Томском

- политехническом университете // Известия Томского политехнического университета. Технические науки. – 2003. – Т. 306. – № 1. – С. 133 – 139.
43. Коршунов, А.В. Особенности окисления нанопорошков меди при нагревании в воздухе / А.В. Коршунов, А.П. Ильин // Известия Томского политехнического университета. – 2008. – Т. 313. – № 3. – С. 5 – 13.
44. Ванецев, А.С. Микроволновой синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов / А.С. Ванецев, Ю.Д. Третьяков // Успехи химии. – 2007. – Т. 76. – № 5. – С. 435 – 453.
45. Каримов, О.Х. Применение СВЧ-излучения при приготовлении металлоксидных катализаторов / О.Х. Каримов, Р.Р. Даминев, Л.З. Касьянова, Э.Х. Каримов // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 4. – С. 801 – 805.
46. Молчанов, В.В. Механохимия катализаторов / В.В. Молчанов, Р.А. Буянов // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – № 5. – С. 476 – 493.
47. Зырянов, В.В. Механохимический синтез сложных оксидов / В.В. Зырянов // Успехи химии. – 2008. – Т. 77. – № 2. – С. 107–137.
48. Сычев, А.Е. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов / А.Е. Сычев, А.Г. Мержанов // Успехи химии. – 2004. – Т. 73. – № 2. – Р. 157 – 170.
49. Концепция развития СВС как области научно-технического прогресса. Отв. ред. А.Г. Мержанов. – Черноголовка: Территория, 2003. – 368 с.
50. Амосов, А.П. Приемы регулирования дисперсной структуры СВС-порошков: от монокристалльных зерен до наноразмерных частиц / А.П. Амосов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов, А.Е. Сычев // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2006. – № 5. – С. 9 – 22.
51. Гусев А.И, Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. – 224 с.
52. Плазмохимический синтез нанодисперсных порошков и полимерных нанокомпозитов / А.А. Лешепев, А.В. Ушаков, И.В. Карпов. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2013. – 328 с.

53. Ворожцов, А.Б. Синтез дисперсных металлооксидных материалов. Книга 2. Плазмохимический метод получения оксидов титана и циркония / А.Б. Ворожцов, А.С. Жуков, Т.Д. Малиновская, В.И. Сачков / отв. ред. Т.Д. Малиновская. – Томск: Изд-во НТЛ, 2014. – 168 с.
54. Бессарабов, А.М. Информационные CALS-технологии (ISO-10303 STEP) при разработке плазмохимических процессов получения ультрадисперсных оксидов особой чистоты / А.М. Бессарабов, А.Н. Пономаренко, М.Я. Иванов, А.М. Ярошенко, Г.Е. Занков // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 80. – Вып. 1. – С. 15 – 19.
55. Бессарабов, А.М. CALS-технология получения особо чистых нанопорошков в низкотемпературной плазме с криогенной закалкой / А.М. Бессарабов, М.Я. Иванов, А.В. Квасюк // Вестник СГТУ. – 2012. – № 4. – С. 81 – 85.
56. Advanced Ceramic Processing. Edited by Adel Mohamed. InTech, 2015.
57. Therese, G.H.A. Electrochemical Synthesis of Metal Oxides and Hydroxides / G.H.A. Therese, P.V. Kamath // Chemistry of Materials. – 2000. – Vol. 12. – Is. 5. – P.1195 – 1204.
58. Нагирный, В.М. Электроосаждение оксида молибдена и его структурные характеристики / В.М. Нагирный, Р.Д. Апостолова, Е.М. Шемпель // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79. – Вып. 9. – С. 1454 – 1458.
59. Нагирный, В.М. Электролитическое получение оксида ванадия (V) из растворов сульфата оксованадия (IV) в присутствии ионов натрия / В.М. Нагирный, Р.Д. Апостолова, Е.М. Шемпель // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т. 74. – Вып. 9. – С. 1429 – 1432.
60. Нагирный, В.М. Электролитическое получение оксида ванадия (V) из насыщенных растворов метаванадата аммония / В.М. Нагирный, Р.Д. Апостолова, А.С. Баскевич, П.М. Литвин, Е.М. Шемпель // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т. 74. – Вып. 9. – С. 1433 – 1437.

61. Килимник, А.Б. Электрохимический синтез нанодисперсных порошков оксидов металлов. Монография / А.Б. Килимник, Е.Ю. Острожкова. – Тамбов, Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012. – 144 с.
62. Hirata, Y. Synthesis of nanometer-sized ceria particles by alternating current electrolysis of aqueous solution / Y. Hirata, T. Hanada, N. Matsunaga, S. Sameshima // *Materials Chemistry and Physics*. – 2011. – Vol. 125. – Is. 1–2. – P. 102 – 108.
63. Lee, S. Electrochemical synthesis and characterization of erbium oxide / S. Lee, S. Kim // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42. – Is. 16. – P. 18425 – 18430.
64. Wu, H. Electrochemical Synthesis of Amorphous VO₂ Colloids and Their Rapid Thermal Transforming to VO₂(M) Nanoparticles with Good Thermochromic Performance / H. Wu, M. Li, L. Zhong, Yu.Yu. Luo, G.H. Li // *Chemistry – A European Journal*. – 2016. – Vol. 22. – P. 17627 – 17634.
65. Karami, H. Pulsed Current Electrochemical Synthesis of Co₃O₄ Nanostructures / H. Karami, E. Chidar // *International Journal of electrochemical science*. – 2015. – Vol. 10. – P. 9571 – 9585.
66. Anicai, L. Electrochemical synthesis of nanosized TiO₂ nanopowder involving choline chloride based ionic liquids / L. Anicai, A. Petica, D. Patroi, V. Marinescu, P. Prioteasa, S. Costovici // *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials*. – 2015. – Vol. 199. – P. 87 – 95.
67. Khedekar, V.V. Simple Electrochemical Synthesis of Cuprous Oxide Nanoparticles and Their Application as a Non-Enzymatic Glucose Sensor / V.V. Khedekar, B.M. Bhanage // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2016. – Vol. 163. – Is. 6. – P. B248 – B251.
68. Niveditha, C.V. Electrochemical synthesis of p-type copper oxides / C.V. Niveditha, M.J. Jabeen Fatima, S. Sindhu // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. – 2016. – Vol. 7. – Is. 4. – P. 747 – 751.

69. Dixit, M. Electrosynthesis and stabilization of α -cobalt hydroxide in the presence of trivalent cations / M. Dixit, P.V. Kamath // Journal of Power Sources. – 1995. – Vol. 56. – Is. 1. – P. 97 – 100.
70. Нагирный, В.М. Совместное электролитическое осаждение оксидов ванадия (V) и хрома (III) из водных сульфатных растворов / В.М. Нагирный, Р.Д. Апостолова, А.С. Басквич, Е.М. Шемпель // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77. – Вып. 11. – С. 1795 – 1798.
71. Jung, S.C. Synthesis of nanostructured beta-Ni(OH)₂ by electrochemical dissolution-precipitation and its application as a water oxidation catalyst / S.C. Jung, S.L. Sim, Y.W. Soon, C.M. Lim, P. Hing, J.R. Jennings // Nanotechnology. – 2016. – Vol. 27. – No 27. – 10 p.
72. Jayashree, R.S. Electrochemical synthesis of alpha-cobalt hydroxide / R.S. Jayashree, P.V. Kamath // Journal of materials chemistry. – 1999. – Vol. 9. – Is. 4. – P. 961 – 963.
73. Therese, G.H.A. Electrosynthesis of Ln(OH)₃ (Ln = La, Nd) coatings on stainless steel substrates / G.H.A. Therese, P.V. Kamath // Chemistry of materials. – 1999. – Vol. 11. – Is. 12. – P. 3561 – 3564.
74. Кунтый, О.И. Синтез дисперсной смеси (CuO, ZnO) из кусковой латуни с использованием вертикального проточного электролизера / О.И. Кунтый, В.Т. Олинец, Я.А. Калымон, Р.Р. Оленыч // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78. – Вып. 2. – С. 249 – 252.
75. Романова, Р.Г. Фазовый состав нанокристаллических алюмоциркониевых оксидов, полученных электрохимическим соосаждением / Р.Г. Романова, Е.В. Петрова // Журнал физической химии. – 2006. – Т. 80. – № 6. – С. 1110 – 1116.
76. Романова, Р.Г. Кислотно-основные свойства поверхности бинарных систем на основе оксидов алюминия и циркония / Р.Г. Романова, Е.В. Петрова // Кинетика и катализ. – 2006. – Т. 47. – № 1. – С. 141 – 150.
77. Романова, Р.Г. Исследование состава и структуры алюмоциркониевых гидроксидов, полученных при соосаждении в мембранном

- электролизере / Р.Г. Романова, А.А. Ламберов, Е.В. Петрова // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76. – Вып. 10. – С. 1642 – 1647.
78. Величенко, А.Б. Композиционные материалы $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$: электросинтез и физико-химические свойства / А.Б. Величенко, В.А. Кныш, Т.В. Лукьяненко, Д. Девильи, Ф.И. Данилов // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81. – Вып. 6. – С. 955 – 960.
79. Dresvyannikov, A.F. Electrochemical synthesis of nanosized iron oxide–alumina system / A.F. Dresvyannikov, I.O. Grigoryeva, L.R. Khayrullina, E.V. Petrova // Journal of Advanced Ceramics. – 2016. – Vol. 5. – Is. 1. – P. 70 – 76.
80. Dixit, M. Electrosynthesis and stabilization of α -cobalt hydroxide in the presence of trivalent cations / M. Dixit, P.V. Kamath // Journal of Power Sources. – 1995. – Vol. 56. – Is. 1. – P. 97 – 100.
81. Li, Zh. Fast electrosynthesis of Fe-containing layered double hydroxide arrays toward highly efficient electrocatalytic oxidation reactions / Zh. Li, M. Shao, H. An, Z. Wang, S. Xu, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan // Chemical Science. – 2015. – Vol. 6. – Is. 11. – P. 6624 – 6631.
82. Indira, L. Electrosynthesis of layered double hydroxides of nickel with trivalent cations / L. Indira, M. Dixit, P.V. Kamath // Journal of Power Sources. – 1994. – Vol. 52. – Is. 1. – P. 93 – 97.
83. Monti, M. Electrosynthesis of Ni/Al and Mg/Al Layered Double Hydroxides on Pt and FeCr Alloy supports: Study and control of the pH near the electrode surface / M. Monti, P. Benito, F. Basile, G. Fornasari, M. Gazzano, E. Scavetta, D. Tonelli, A. Vaccari // Electrochimica Acta. – 2013. – Vol. 108. – P. 596 – 604.
84. Therese, G.H.A. Electrochemical synthesis of perovskite oxides / G.H.A. Therese, M. Dinamani, P.V. Kamath // Journal of Applied Electrochemistry. – 2005. – Vol. 35. – Is. 5. – P. 456 – 465.
85. Zhang, W. Preparation and photoluminescence properties of MMoO_4 (M = Cu, Ni, Zn) nano-particles synthesized via electrolysis / W. Zhang,

- J. Yin, F. Min, L. Jia, D. Zhang, Q. Zhang, J. Xie // Journal of Molecular Structure. – 2017. – Vol. 1127. – P. 777 – 783.
86. Zhou, X.F. Anodic dissolution of spongy titanium in ethanol solution for preparation of nano-sized TiO₂ powder / X.F. Zhou, D.B. Chu, Ch.J. Lin // Electrochimica Acta. – 2002. – Vol. 47. – Is. 17. – P. 2769 – 2773.
 87. Pourmortazavi, S.M. Electrochemical synthesis and characterization of zinc carbonate and zinc oxide nanoparticles / S.M. Pourmortazavi, Z. Marashianpour, M.S. Karimi, M. Mohammad-Zadeh // Journal of Molecular Structure. – 2015. – Vol. 1099. – P. 232 – 238.
 88. Picca, R.A. Electrosynthesis and characterization of ZnO nanoparticles as inorganic component in organic thin-film transistor active layers / R.A. Picca, M.Ch. Sportelli, D. Hotger, K. Manoli, Ch. Kranz, B. Mizaikoff, L. Torsi, N. Cioffi // Electrochimica Acta. – 2015. – Vol. 178. – P. 45 – 54.
 89. Shaheen, B.S. Rapid and controlled electrochemical synthesis of crystalline niobiumoxide microcones / B.S. Shaheen, T.C. Davenport, H.G. Salem, S.M. Haile, N.K. Allam // MRS Communications. – 2015. – Vol. 5. – Is. 3. – P. 495 – 501.
 90. Karami, H. Pulsed Current Electrochemical Synthesis of Co₃O₄ Nanostructures / H. Karami, E. Chidar // International Journal of Electrochemical Science. – 2015. – Vol. 10. – P. 9571 – 9585.
 91. Коновалов, Д.В. Разработка процесса получения оксида цинка с помощью переменного тока промышленной частоты: дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2002. – 117 с.
 92. Jing, M. Alternating voltage induced electrochemical synthesis of three-dimensionalization copper oxide for lithium-ion battery application / M. Jing, Z. Ding, H. Hou, Y. Zhang, G. Zou, S. Li, X. Ji // Chemical Physics Letters. – 2016. – Vol. 653. – P. 30 – 34.
 93. Коробочкин, В.В. Определение количества окисленных титана, кадмия и меди при электролизе на переменном токе / В.В. Коробочкин,

- Е.А. Ханова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2005. – № 6. – Т. 71. – С. 20–23.
94. Коробочкин, В.В. Процессы получения нанодисперсных оксидов с использованием электрохимического окисления металлов при действии переменного тока: дис. ... д-ра техн. наук. – Томск, 2004. – 273 с.
95. Ханова, Е.А. Разработка процесса получения диоксида титана с применением переменного тока промышленной частоты: дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2004. – 108 с.
96. Marin, T. A new contribution to the study of the electrosynthesis of magnetic nanoparticles: the influence of the supporting electrolyte / T. Marin, D. Ortega, P. Montoya, O. Arnache, J. Calderon // Journal of Applied Electrochemistry. – 2014. – Vol. 44. – Is. 12. – P. 1401 – 1410.
97. Marin, T. Influence of Surface Treatment on Magnetic Properties of Fe_3O_4 Nanoparticles Synthesized by Electrochemical Method / T. Marin, D. Ortega, P. Montoya, O. Arnache, J. Calderon // The Journal of Physical Chemistry. B. – 2016. – Vol. 120. – Is. 27. – P. 6634 – 6645.
98. Anicai L. Electrochemical synthesis of nanosized TiO_2 nanopowder involving choline chloride based ionic liquids / L. Anicai, A. Petica, D. Patroi, V. Marinescu, P. Prioteasa, S. Costovici // Materials Science and Engineering: B. – 2015. – Vol. 199. – P. 87 – 95.
99. Патент РФ 2281935 МПК C07C 49/92. Способ получения ацетилацетонатов металлов меди (II) и цинка (II). Зеленов В.И., Ильченко Г.П., Катков А.Е., Стороженко Т.П., Цокур М.Н. Чернова А.В. Заявка: 2005123623/04, 25.07.2005. Оpubл.: 20.08.2006. Бюл. № 23.
100. Патент РФ 2017711 МПК C-7C 31/28. Способ получения многокомпонентных растворов алкоксидов металлов. Соловьева Л.И., Ковсман Е.П., Сушкина Т.В., Яновская М.И., Дорохова О.А. Заявка: 5024488/04, 12.11.1991; Оpubл. 15.08.1994.
101. Grigor'eva, I.O. Electrochemical Synthesis and the Physicochemical Properties of a Nanodispersed System Based on Iron and Aluminum Oxides /

- I.O. Grigor'eva, A.F. Dresvyannikov, L.R. Khairullina, R.A. Nazipov, E.V. Petrova // *Glass Physics and Chemistry*. – 2016. – Vol. 42. – No. 6. – P. 602 – 608.
102. Shirasaka, H. Synthesis of gadolinium-doped ceria nanoparticles by electrolysis of aqueous solutions / H. Shirasaka, T. Kisanuki, Y. Hirata, N. Matsunaga, S. Sameshima // *Journal of Ceramic Processing Research*. – 2013. – Vol. 14. – No. 3. – P. 332 – 336.
103. Зима Т.М. Образование наноразмерных оксидов алюминия, титана и циркония при получении электрохимическим золь-гель – способом. Автореферат дис. ... канд. хим. наук. – Новосибирск. – 28 с.
104. Нагирный, В.М. Электролитическое соосаждение оксидов Mn и Cr / В.М. Нагирный, С.В. Петриченко // *Электронная обработка материалов*. – 2011. – Т. 47. – № 5. – С. 23 – 27.
105. Нагирный, В.М. Электролитический синтез бинарных оксидных систем на основе оксида марганца (II) / В.М. Нагирный, Р.Д. Апостолова, А.С. Баскевич, П.М. Литвин, Е.М. Шемпель // *Журнал прикладной химии*. – 2002. – Т. 75. – Вып. 2. – С. 221 – 226.
106. Нагирный, В.М. Морфология поверхности электрохимических осадков оксидов ванадия, кобальта и марганца / В.М. Нагирный, Р.Д. Апостолова, Е.М. Шемпель // *Журнал прикладной химии*. – 2006. – Т. 79. – Вып. 9. – С. 1459 – 1462.
107. Нагирный, В.М. Электролитические бинарные металоксидные соединения. Принципиальные особенности структуры и образования / В.М. Нагирный, Р.Д. Апостолова, С.В. Петриченко // *Электронная обработка материалов*. – 2013. – Т. 49. – № 5. – С. 15 – 20.
108. Елшина, Л.А. Образование тонких оксидных покрытий и нанопорошков при анодном оксидировании металлов в расплавленных солях / Л.А. Елшина, В.Я. Кудяков, В.Б. Малков, Н.Г. Молчанова // *Журнал неорганической химии*. – 2008. – Т. 53. – № 4. – С. 594 – 600.

109. Елшина, Л.А. Высокотемпературный электрохимический синтез тонких оксидных слоев и нанопорошков оксидов некоторых металлов / Л.А. Елшина, В.Я. Кудякова, В.Я. Малков, А.Н. Елшин // Физика и химия стекла. – 2008. – Т. 34. – №5. – С. 808 – 817.
110. Беспалова, Ж.И. Исследование фазового состава и структуры композиционных покрытий на основе оксидных соединений переходных металлов методами рентгеновской дифракции и XAFS-спектроскопии / Ж.И. Беспалова, А.В. Храменкова, Р.М. Abdala, В.П. Дмитриев // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2014. – № 1. – С. 64 – 70.
111. Беспалова, Ж.И. Композиционный электродный материал на основе кобальт-ванадиевого оксида CoV_3O_8 и оксидных соединений молибдена / Ж.И. Беспалова, А.В. Храменкова, М.А. Евстигнеева, С.М. Липкин, М.С. Липкин // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87. – Вып. 12. – С. 1742 – 1748.
112. Никифорова, Е.Ю. Исследование состава и свойств ультрамикродисперсного порошка оксида никеля, синтезированного электрохимическим способом на переменном синусоидальном токе / Е.Ю. Никифорова, А.Б. Килимник // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2013. – Т. 19. – № 2. – С. 368 – 372.
113. Килимник, А.Б. Синтез смесей нанодисперсных порошков оксидов никеля и железа на переменном синусоидальном токе / Е.Ю. Никифорова, А.Б. Килимник // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2012. – Т. 18. – № 3. – С. 703 – 709.
114. Килимник, А.Б. Влияние частоты переменного синусоидального тока и концентрации гидроксида натрия на скорость разрушения никеля / Е.Ю. Никифорова, А.Б. Килимник // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2011. – Т. 54. – Вып. 5. – С. 109 – 113.

115. Liu, N. A versatile and “green” electrochemical method for synthesis of copper and other transition metal oxide and hydroxide nanostructures / N. Liu, D. Wu, H. Wu, C. Liu, F. Luo // Materials Chemistry and Physics. – 2008. – Vol. 107. – Is. 2-3. – P. 511 – 517.
116. Ghosh, J.Ch. Alternating Current Electrolysis / J.Ch. Ghosh // J. Am. Chem. Soc. – 1914. – Vol. 36. – № 11. – P. 2333–2346.
117. Ghosh, J.Ch. The Influence of an Alternating Current on Electrolysis by a Direct Current / J.Ch. Ghosh // J. Am. Chem. Soc. – 1915. – Vol. 37. – № 4. – P. 733–752.
118. Marsh, S. On Alternating Current Electrolysis / S. Marsh // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. – 1920. – Vol. 97. – Is. 682. – P. 124–144.
119. Справочник химика. Т. 3. – М.-Л.: Химия, 1965. – 1008 с.
120. ГОСТ 859-2014. Медь. Марки. – М.: Стандартинформ, 2015. – 6 с.
121. ГОСТ 11069-2001. Алюминий первичный. Марки. – М.: ИПК «Издательство стандартов», 2011. – 8 с.
122. ГОСТ 495-92. Листы и полосы медные. Технические условия. – М.: ИПК «Издательство стандартов», 2002. – 22 с.
123. ГОСТ 21631-76. Листы из алюминия и алюминиевых сплавов. Технические условия. М.: ИПК «Издательство стандартов», 2016. – 28 с.
124. ГОСТ 16539-79. Реактивы. Меди (II) оксид. Технические условия. – М.: ИПК «Издательство стандартов», 2007. – 11 с.
125. ГОСТ 8136-85. Оксид алюминия активный. Технические условия. – М.: ИПК «Издательство стандартов», 2008. – 10 с.
126. Коррозия металлов и сплавов: сборник / Под ред. Н.Д. Томашова; А.И. Голубева. – М.: Metallurgizdat, 1963. – 382 с.
127. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.
128. Шульгин, Л.П. Электрохимические процессы на переменном токе / Л.П. Шульгин. – Л.: Наука, 1974. – 70 с.

129. Розенфельд, И.Л. Ускоренные методы коррозионных испытаний / И.Л. Розенфельд, К.А. Жиганова. – М.: Металлургия, 1966. – 347 с.
130. Коробочкин, В.В. Фазовый состав наноразмерных продуктов неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия / В.В. Коробочкин, Н.В. Усольцева, М.А. Балмашнов // Известия Томского политехнического университета. Химия. – 2012. – Т. 321. – № 3. – С. 59 – 63.
131. Коробочкин, В.В. Кинетика процесса электрохимического синтеза нанодисперсных оксидов олова на переменном токе / В.В. Коробочкин, М.А. Балмашнов, Д.А. Горлушко, Н.В. Усольцева, В.В. Бочкарева // Фундаментальные исследования. – 2011. – №4 – С. 89–93.
132. Коробочкин, В.В. Электрохимический синтез медь-алюминиевой оксидной системы в неравновесных условиях / В.В. Коробочкин, Н.В. Усольцева, М.А. Балмашнов // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 11 (1). – С. 143 – 147.
133. Senthilraja, S. A comparative study of thermal conductivity of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{water}$, CuO/water and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CuO}/\text{water}$ nanofluides / S. Senthilraja, K.C.K. Vijayakumar, R. Gangadevi // Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. – 2015. – Vol. 10. – No. 4. – P. 1449 – 1458.
134. Шимчук, Н.А. Влияние различных факторов на теплопроводность нанофлюидов / Н.А. Шимчук, В.З. Геллер // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2014. – Т. 72. – № 6/11. – С. 35 – 40.
135. Усольцева, Н.В. Получение оксидов меди методом электрохимического синтеза в нейтральной среде под действием переменного тока / Н.В. Усольцева, В.В. Коробочкин, М.А. Балмашнов, Ю.Е. Богодяж // Сб. науч. трудов «Промышленная химия и катализ». Под ред. В.Н. Грунского. Вып. 185. – М.Ж РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. – С. 115 – 120.
136. Коррозия металлов и сплавов: сборник / Под ред. Н.Д. Томашова; А.И. Голубева. – М.: Металлургиздат, 1963. – 382 с.

137. Графов, Б.М. Электрохимические цепи переменного тока / Б.М. Графов, Е.А. Укше. – М.: Наука, 1973. – 128 с.
138. Кеше Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы: пер. с нем. / Г. Кеше. – М.: Metallurgiya, 1984. – 400 с.
139. Колотыркин, Я.М. Питтинговая коррозия металлов / Я.М. Колотыркин // Химическая промышленность. – 1963. – № 9. – С. 38–46.
140. Турин, А.Г. Термодинамика химической и электрохимической устойчивости алюминиевых, кремнистых и оловянных бронз / А.Г. Турин // Защита металлов. – 2008. – Т. 44. – № 3. – С. 312 – 320.
141. Коробочкин, В.В. Закономерности синтеза нанодисперсных оксидов меди электролизом на переменном токе в растворе щелочи / В.В. Коробочкин, Д.А. Горлушко, М.А. Балмашнов, Н.В. Усольцева // Известия ТПУ. – 2010. – Т. 317. – №3. – С.13–16.
142. Сотникова, Л.В. Фотокаталитические свойства оксида меди (I) / Л.В. Сотникова, Ю.Н. Дудникова, Т.А. Ларичев, М.И. Рябова, В.С. Ларичева // Ползуновский вестник. – 2010. – № 3. – С. 172 – 174.
143. Gizhevskii, B.A. Anomalies in the optical properties of nanocrystalline copper oxides CuO and Cu₂O near the fundamental absorption edge / B.A. Gizhevskii, Yu.P. Sukhorukov, A.S. Moskvina, N.N. Loshkareva, E.V. Mostovshchikova, A.E. Ermakov, E.A. Kozlov, M.A. Uimin, V.S. Gaviko // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2016. – Vol. 102. – Is.2. – P. 297 – 302.
144. He, P. Size-controlled preparation of Cu₂O octahedron nanocrystals and studies on their optical absorption / P. He, X. Shen, H. Gao // Journal of Colloid and Interface Science. – 2005. – Vol. 284. – Is. 2. – P. 510 – 515.
145. Pappas, S.D. Growth and Experimental Evidence of Quantum Confinement Effects in Cu₂O and CuO Thin Films / S.D. Pappas, P. Pouloupoulos, V. Kapaklis, S. Grammatikopoulos, D. Trachylis, M.J. Velgakis, E.I. Meletis, C. Politis // Journal of Nano Research. – 2011. – Vol. 15. – P. 69 – 74.

146. Zhu, Y. Oxidation Mechanism of Cu_2O to CuO / Y. Zhu, K. Mimura, M. Issiki // *Oxidation of Metals*. – 2004. – Vol. 62. – N 3/4. – P. 207 – 222.
147. Usoltseva, N.V. Air Carbonisation of AC Electrochemical Copper and Aluminium Oxidation Products / N.V. Usoltseva, V.V. Korobochkin, M.A. Balmashnov // *International Journal of Engineering Research and Technology*. – 2013. – Vol. 2. – Is. 11. – P. 2355 – 2362.
148. Дзисько В.А. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов / В.А. Дзисько, А.П. Карнаухова, Д.В. Тарасова. – Новосибирск: Наука, 1978. – 384 с.
149. Усольцева, Н.В. Пористая структура продуктов неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия / Н.В. Усольцева, В.В. Коробочкин, М.А. Балмашнов, А.С. Долинина // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. – 2014. – Т. 57. – № 11. – С. 46 – 48.
150. Misra, S.K. Comparative study using spheres, rods and spindle-shaped nanoplatelets on dispersion stability, dissolution and toxicity of CuO nanomaterials / S.K. Misra, S. Nuseibeh, A.D. Dybowska, T. Tetley, B. Berhanu, E. Valsami-Jones // *Nanotoxicology*. – 2014. – Vol. 8. – N 4. – P. 422 – 432.
151. Usoltseva, N.V. Characterization of copper and aluminum AC electrochemical oxidation products / N.V. Usoltseva, V.V. Korobochkin, M.A. Balmashnov, A.S. Dolinina // *Procedia Chemistry*. – 2014. – Vol. 10. – P. 320 – 325.
152. Ларин, В.И. Физико-химические закономерности химического и электрохимического растворения меди и ее сплавов в различных растворах / В.И. Ларин, Э.Б. Хоботова // *Вестник Харьковского национального университета*. – 2004. – Вып. 11(34). – № 626. – С. 155 – 178.
153. Коробочкин, Д.В. Фазовый состав наноразмерных продуктов неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия / В.В. Коробочкин, Н.В. Усольцева, М.А. Балмашнов // *Известия*

Томского политехнического университета. Химия. – 2012. – Т. 321. – № 3. – С. 59 – 63.

154. Усольцева, Н.В. Микроструктура продуктов неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия / Н.В. Усольцева, В.В. Коробочкин, М.А. Балмашнов // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 8 (3). – С. 750 – 755.
155. Huang, W.-Ch. Synthesis of Cu₂O Nanocrystals from Cubic to Rhombic Dodecahedral Structures and Their Comparative Photocatalytic Activity / W.-Ch. Huang, L.-M. Lyu, Yu-Ch. Yang, M.H. Huang // Journal of the American Chemical Society. – 2012. – Vol. 134. – N 2. – P. 1261 – 1267.
156. Maa, L.-L. Self-assembled Cu₂O flowerlike architecture: Polyol synthesis, photocatalytic activity and stability under simulated solar light / L.-L. Maa, J. -L. Li, H.-Zh. Sun, M.-Q. Qiu, J.-B. Wangd, J.-Y. Chen, Y. Yu // Materials Research Bulletin. – 2010. – Vol. 45. – Is. 8. – P. 961–968.
157. Xu, H. Template Synthesis of Multishelled Cu₂O Hollow Spheres with a Single-Crystalline Shell Wall / H. Xu, W. Wang // Angewandte Chemie. – 2007. – Vol. 46. – Is. 9. – P. 1489 – 1492.
158. Усольцева, Н.В. Пористая структура продуктов совместного электрохимического окисления меди и алюминия под действием переменного тока / Н.В. Усольцева, В.В. Коробочкин, А.С. Долинина // Перспективные материалы. – 2016. – № 3. – С. 59 – 69.
159. Vink, B.W. Stability Relation of Malachite and Azurite / B.W. Vink // Mineralogical Magazine. – 1986. – Vol. 50. – N. 355. – P. 41–47.
160. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
161. Rumpf B. Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions of Sodium Chloride: Experimental Results and Correlation / B. Rumpf, H. Nicolaisen, C. Öcal, G. Maurer // Journal of Solution Chemistry. – 1994. – Vol. 23. – N 3. – P. 431 – 448.

162. Developments in Clay Science. Vol. 1. Handbook of Clay Science. Edited by F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly. – Amsterdam: Elsevier Ltd., 2006. – 1224 c.
163. Zhang, L.H. Evolution of structure and performance of Cu-based layered double hydroxides / L.H. Zhang, F. Li, D.G. Evans, X. Duan // Journal of Materials Science. – 2010. – Vol. 45. – Is. 14. – P. 3741 – 3751.
164. Földvári, M. Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice. – BUDAPEST: Geological Institute of Hungary, 2011.
165. Zhang, W. Controlled Reactions on a Copper Surface: Synthesis and Characterization of Nanostructured Copper Compound Films / W. Zhang, X. Wen, Sh. Yang // Inorganic Chemistry. – 2003. – Vol. 42. – Is. 16. – P. 5005 – 5014.
166. Usoltseva, N.V. The Environmental Influence of Substances Obtained by Nonequilibrium Electrochemical Copper and Aluminium Oxidation on Liquid-Phase Carbonization / N.V. Usoltseva, V.V. Korobochkin // Материали за 8-а международна научна практична конференция «Образованието и науката на XXI век». Том 37. Лекарство. Химия и химически технологии. София, България. 17-25 октомври 2012. София: «Бял ГРАД-БГ» ООД, 2012. С. 83 – 85.
167. Коробочкин, В.В. Текстура карбонатных прекурсоров медь-алюминиевой оксидной системы, полученных из продуктов неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия / В.В. Коробочкин, Н.В. Усольцева, М.А. Балмашнов // Известия Томского политехнического университета. Химия. – 2013. – Т. 322. – № 3. – С. 100 – 104.
168. Печенюк, С.И. Адсорбция карбонат-ионов оксигидроксидами железа (III) и алюминия / С.И. Печенюк, Н.А. Будникова // Вестник Уральского государственного университета. – 2006. – № 7. – С. 233 – 238.

169. Estep, P.A. The infrared spectrum of dawsonite / P.A. Estep, C. Karr // The American mineralogist. – 1968. – Vol. 53. – P. 305 – 309.
170. Su, Ch. In situ infrared speciation of adsorbed carbonate on aluminum and iron oxides / Ch. Su, D.L. Suarez // Clays and Clay Minerals. – 1997. – Vol. 45. – N 6. – P. 814 – 825.
171. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов / И.И. Плюснина. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1976. – 175 с.
172. Chukin, G.D. Structure of the surface of γ -alumina / G.D. Chukin // Journal of Structural Chemistry. – 1976. – Vol. 17. – P. 99 – 104.
173. Hou, H. Preparation and characterization of γ -AlOOH nanotubes and nanorods / H. Hou, Yi. Xie, Q. Yang, Q. Guo, Ch. Tan // Nanotechnology. – 2005. – Vol. 16. – N 6. – P. 741 – 745.
174. Morterra, C. Infrared study of some surface properties of boehmite (γ -AlO₂H) / C. Morterra, C. Emanuel, G. Cerrato, G. Magnacca // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1992. Doi:10.1039/FT9928800339
175. Estep, P.A. The infrared spectrum of dawsonite / P.A. Estep, C. Karr // The American mineralogist. – 1968. – Vol. 53. – P. 305 – 309.
176. Su, Ch. In situ infrared speciation of adsorbed carbonate on aluminum and iron oxides / Ch. Su, D.L. Suarez // Clays and Clay Minerals. – 1997. – Vol. 45. – N 6. – P. 814 – 825.
177. Ivanova, V.P. Thermal analysis of minerals and rocks / V.P. Ivanova, B.K. Kasatov, T.N. Krasavina, E.L. Rozinova. – Nedra, Leningrad, 1974.
178. Schmidt, M. Hydrogen bonding in basic copper salts: a spectroscopic study of malachite, Cu₂(OH)₂CO₃, and brochantite, Cu₄(OH)₆SO₄ / M. Schmidt, H.D. Lutz // Physics and Chemistry of Minerals. – 1993. – Vol. 20. – Is. 1. – P. 27 – 32.
179. Frost, R.L. Raman Spectroscopic Study of Azurite and Malachite at 298 and 77 K / R.L. Frost, W.N. Martens, L. Rintoul, E. Mahmutagic, J.T. Klopogge // Journal of Raman Spectroscopy. – 2002. – Vol. 33. – N 4. – P. 252 – 259.

180. Trujillano, R. Preparation, physicochemical characterisation and magnetic properties of Cu–Al layered double hydroxides with CO_3^{2-} and anionic surfactants with different alkyl chains in the interlayer / R. Trujillano, M.J. Holgado, F. Pigazo, V. Rives // *Physica B*. – 2006. – Vol. 373. – Is. 2. – P. 267 – 273.
181. Structure and Bonding. Vol. 119. Layered Double Hydroxides. Edited by X. Duan, D.G. Evans. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. – 2006. – 234 p.
182. Kovanda, F. Supported layered double hydroxide-related mixed oxides and their application in the total oxidation of volatile organic compounds / F. Kovanda, K. Jirátová // *Applied Clay Science*. – 2011. – Vol. 52. – Is. 2. – P. 305 – 316.
183. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг / Пер. с англ. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
184. Комаров, В.С. Физико-химические основы регулирования пористой структуры адсорбентов и катализаторов / В.С. Комаров, И.Б. Дубницкая. – Минск: Наука и техника, 1981. – 336 с.
185. Хомяков, В.Г. Технология электрохимических производств / В.Г. Хомяков, В.П. Машовец, Л.Л. Кузьмин. – М., Л.: Гос. научно-тех. издательство химической литературы, 1949. – 674 с.
186. Ротинян, А.Л. Газонаполнение при электролизе воды / А.Л. Ротинян, В.М. Алойц // *Журнал прикладной химии*. – 1957. – Т. 30. – № 12. – С. 1781 – 1785.
187. Машовец, В.П. Влияние непроводящих включений на электропроводность электролита / В.П. Машовец // *Журнал прикладной химии*. – 1951. – Т. 24. – № 4. – С. 353 – 356.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Предельные отклонения по толщине листов меди и алюминия

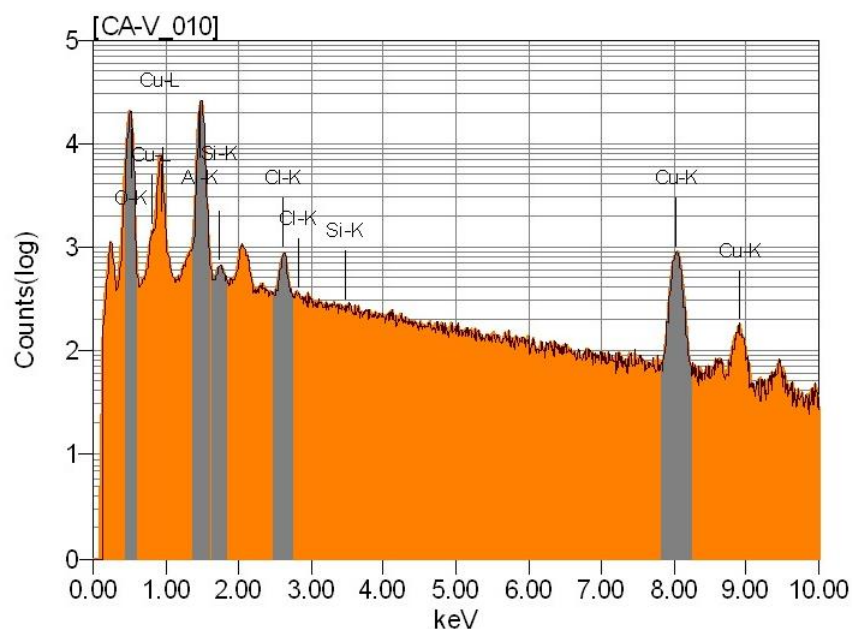
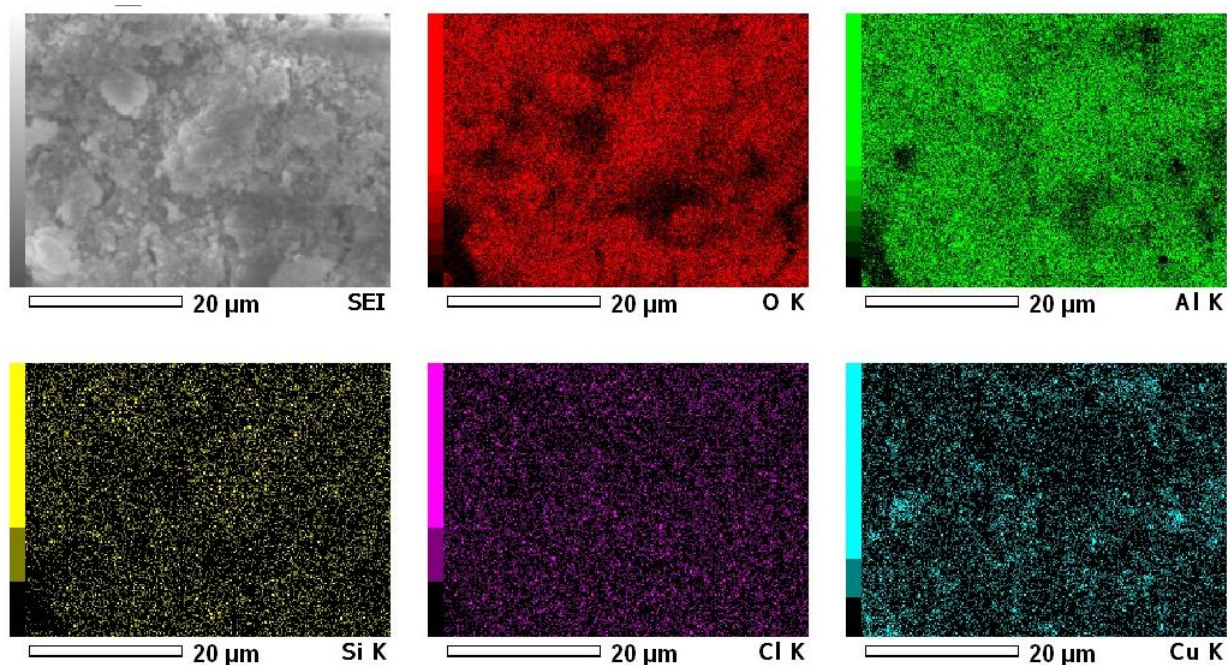
Толщина листа, мм	Предельное отклонение по толщине, мм	
	Медь*	Алюминий**
2,0	– 0,16 ... – 0,22	– 0,10 ... – 0,27
3,0	– 0,18 ... – 0,24	– 0,14 ... – 0,35
4,0	– 0,22 ... – 0,30	– 0,18 ... – 0,37
5,0	– 0,26 ... – 0,34	– 0,24 ... – 0,38

* ГОСТ 495-92. Листы и полосы медные. Технические условия.

** ГОСТ 21631-76. Листы из алюминия и алюминиевых сплавов. Технические условия.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Распределения элементов по поверхности дисперсного продукта электрохимического окисления меди и алюминия с использованием переменного тока



Acquisition Condition
Instrument : 7500FA
Volt : 15.00 kV
Current : 0.10 nA
Process Time : T4
Live time : 142.14 sec.
Real Time : 245.76 sec.
DeadTime : 41.00 %
Count Rate : 5351.00 CPS

Chemical formula	ms%	mol%	Sigma	Net	K ratio	Line
O	38.20	57.02	0.29	790412	2.0274671	K
Al	37.83	33.49	0.33	1578444	2.0886261	K
Si*	0.24	0.21	0.45	8204	0.0118697	K
Cl	1.24	0.83	0.39	44381	0.0897898	K
Cu	22.49	8.45	4.44	107307	1.7310681	K
Total	100.00	100.00				

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Акт об использовании результатов диссертационных исследований

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора

Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
д.т.н., профессор А.С. Носков

«12» апреля 2017 г.



АКТ

об использовании результатов диссертационных исследований

Н.В. Усольцевой по теме «Процесс получения дисперсных материалов с наноразмерными фазами электрохимическим окислением меди и алюминия с использованием переменного тока и его аппаратное обеспечение» в научно-исследовательской работе Института катализа СО РАН

Комиссия в составе: заведующего группой комплексных технологических процессов Института катализа СО РАН, к.т.н. В.А. Чумаченко, научного сотрудника этой же группы, к.т.н. П.Е. Микенина и научного сотрудника этой же группы, к.т.н. Е.В. Овчинниковой, настоящим актом подтверждает, что результаты диссертационной работы Н.В. Усольцевой по получению оксидов металлов электрохимическим способом окислением меди и алюминия с применением переменного тока промышленной частоты, выполненной в Национальном исследовательском Томском политехническом университете под руководством д.т.н., профессора В.В. Коробочкина, использованы в работах указанной группы Института катализа СО РАН при синтезе новых образцов катализаторов на основе оксидов алюминия и переходных металлов, в частности, меди.

Катализаторы, полученные с использованием данной методики, отличаются высокой дисперсностью и хорошим уровнем равномерности распределения фаз оксидов меди и алюминия по поверхности носителя, что обуславливает их перспективность для применения в реакциях паровой конверсии окиси углерода, низкотемпературного окисления СО, глубокого окисления органических соединений и др.

Заведующий группой, к.т.н.

Научный сотрудник, к.т.н.

Научный сотрудник, к.т.н.

В.А. Чумаченко

П.Е. Микенин

Е.В. Овчинникова