

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нестеров Ю.В. Иониты и ионообмен. Сорбционная технология при добыче урана и других металлов методом подземного выщелачивания. — М.: Юникорн-издат, 2007. — 480 с.
2. Калинин А.Ю., Андреев Г.Г. Исследование сорбции рения ионитом Ambersep 920U для комплексной переработки растворов подземного выщелачивания урана // Химия и химическая технология в XXI веке: Тез. докл. XII Всеросс. научно-практ. конф. студентов и молодых ученых с международным участием. — Томск, 2011. — Т. 2. — С. 117–118.
3. Калинин А.Ю., Андреев Г.Г. Исследование сорбционных характеристик анионита Ambersep 920U при сорбции рения из сернокислотных растворов // Естественные и технические науки. — 2011. — № 5. — С. 366–373.
4. Калинин А.Ю., Андреев Г.Г. Кинетика сорбции рения ионитом Ambersep 920U из сернокислотных растворов // Естественные и технические науки. — 2011. — № 5. — С. 374–380.
5. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. — М.: Наука, 1974. — 315 с.
6. Иониты в цветной металлургии / под ред. К.Б. Лебедева. — М.: Металлургия, 1975. — 352 с.
7. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. — Л.: Химия, 1970. — 336 с.
8. Лыков А.В. Теория теплопроводности. — М.: Высшая школа, 1966. — 599 с.
9. Гельферих Ф. Иониты. — М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1962. — 490 с.

Поступила 05.03.2012 г.

УДК 544.653.1

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПРОДУКТОВ НЕРАВНОВЕСНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ

В.В. Коробочкин, Н.В. Усольцева, М.А. Балмашнов

Томский политехнический университет

E-mail: vkorobochkin@tpu.ru

Изучен фазовый состав прекурсоров медь-алюминиевой оксидной системы, полученных из продуктов электролиза металлических меди и алюминия под действием переменного тока. Установлено, что независимо от способа синтеза прекурсором оксида алюминия является оксигидроксид алюминия, а оксида меди — основной карбонат меди, основной карбонат меди-алюминия (карбонатный способ) или оксид меди (I) (оксидный способ).

Ключевые слова:

Электролиз, переменный ток, оксид меди, оксид алюминия, фазовый состав, ИК-спектроскопия.

Key words:

Alternating current electrolysis, copper oxide, aluminium oxide, phase composition, IR-spectroscopy.

Введение

Одним из способов синтеза оксидов металлов является электролиз под действием переменного тока. Неравновесные условия протекания электрохимических процессов делают этот способ перспективным для синтеза наноразмерных энергосыщенных оксидов металлов.

Использование переменного тока позволяет проводить совместное электрохимическое окисление двух металлов разной природы. При этом взаимное влияние металлов в процессе синтеза может повлиять на состав продукта электролиза.

С учетом этого цель данной работы состояла в исследовании фазового состава наноразмерных продуктов электрохимического окисления меди и алюминия под действием переменного тока.

Экспериментальная часть

Электрохимический синтез медь-алюминиевой оксидной системы под действием переменного тока промышленной частоты проводился в соответствии с методикой, изложенной в [1]. В качестве растворимых электродов использовались медная и алюминиевая пластины.

Фазовый состав продуктов определялся рентгенофазовым анализом (РФА), проводимым с помощью дифрактометра ДРОН 3М, в следующих условиях: $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение, $I=25$ мкА, $U=35$ кВ, скорость съемки — $4\theta/\text{мин}$, область сканирования углов $10\ldots 70^\circ$. Для проведения термогравиметрического (ТГ) и дифференциально-термического (ДТА) анализов использовался прибор SDT Q600 (НАЦ НИ ТПУ), нагрев проводился в атмосфере воздуха от 20 до 700°C со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. ИК-спектры получали с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet 5700 (НАЦ НИ ТПУ).

Результаты и их обсуждение

Установлено, что медь-алюминиевая оксидная система может быть получена из продуктов электрохимического окисления меди и алюминия двумя способами — карбонатным и оксидным, блок-схема которых представлена на рис. 1:

1. Карбонатный — с отмывкой продуктов электролиза от ионов электролита декантацией с последующей сушкой в среде воздуха.
2. Оксидный — с экспресс-отмывкой, например, центрифугированием, и сушкой при остаточном давлении.

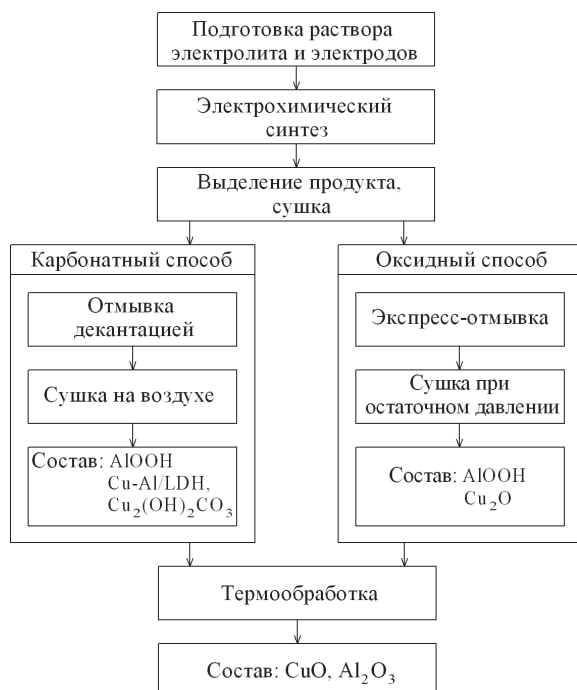


Рис. 1. Блок-схема синтеза медь-алюминиевой оксидной системы

Рентгенограммы сухих продуктов представлены на рис. 2.

Согласно результатам рентгенофазового анализа продукт, подвергнутый обработке оксидным способом, состоит из оксида меди (I) и слабоокристаллизованного оксигидроксида алюминия – бемита (рис. 2, кривая 1).

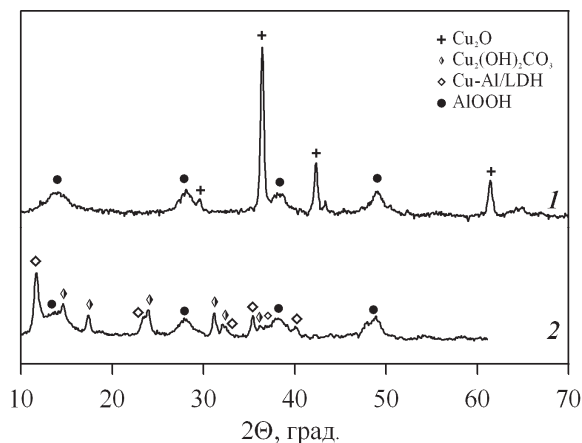


Рис. 2. Рентгенограммы прекурсоров медь-алюминиевой оксидной системы, полученных карбонатным (1) и оксидным (2) способами

Электрохимическое окисление меди протекает в две стадии ($\text{Cu}^0 - \bar{e} = \text{Cu}^{2+}$, $\text{Cu}^+ - \bar{e} = \text{Cu}^{2+}$) и лимитируется первой из них [2]. Поскольку процесс проводится в растворах хлорида натрия, ионы меди (I) связываются в хлоридные комплексы, потенциалы образования которых являются менее положительными [3]. Связывание ионов меди (I) и их отвод из реакционной зоны препятствует второй стадии

окисления. В результате при диффузии от поверхности металла в раствор хлоридные комплексы меди гидролизуются с образованием кислородных комплексов меди (I).

Образующийся оксид меди (I) имеет желтую окраску. Как известно для оксида меди (I) более характерна красная окраска. Желтая окраска полученного оксида является следствием «голубого сдвига», характерного для наноматериалов, и заключающегося в смещении края полосы поглощения веществом в коротковолновую область вследствие увеличения ширины запрещенной зоны [4].

При карбонатном способе продукт синтеза состоит из слабоокристаллизованного бемита, гидрата двойного основного карбоната меди-алюминия $\text{Cu}_{2,5}\text{Al}_2\text{C}_{1,7}\text{O}_{8,9} \cdot 5,2\text{H}_2\text{O}$ (Cu-Al/LDH). Также при высоком содержании меди в состав образца входит основной карбонат меди $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (рис. 2, кривая 2). Основные карбонаты образуются за счет оксида углерода (IV) воздуха. Содержание диоксида углерода в воздухе не велико – 0,03...0,04 % [5]. Тем не менее, парциальное давление такого количества газа достигает минимального давления, при котором возможно образование основных карбонатов меди [6]. Таким образом, возможно образование карбонатов меди за счет оксида углерода, содержащегося в воздухе. Стабильность основных карбонатов меди обусловлена тем, что они являются труднорастворимыми соединениями с произведениями растворимости $1,7 \cdot 10^{-34}$ (малахит) и $1,1 \cdot 10^{-46}$ (азурит) [7].

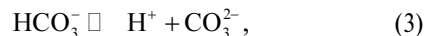
Для алюминия не характерно образование карбонатов, поскольку, основные карбонаты алюминия являются неустойчивыми.

Диоксид углерода мало растворим в воде, и имеет еще меньшую растворимость в водных растворах, в частности хлорида натрия [8].

Константа равновесия реакции

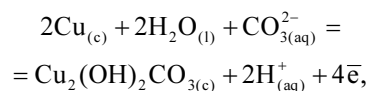


составляет $1,7 \cdot 10^{-3}$. Это свидетельствует о том, что подавляющее количество диоксида углерода растворено в воде или водном растворе. То небольшое количество угольной кислоты, которое образовалось, диссоциирует в две ступени:

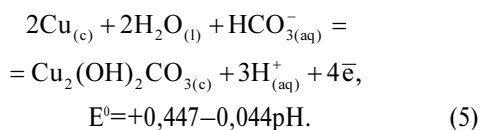


константы ионизации которых составляют $4,5 \cdot 10^{-7}$ и $4,8 \cdot 10^{-11}$ [7], соответственно. Реакции (1)–(3) находятся в равновесии, поэтому в соответствии с принципом Ле-Шателье в более кислой среде преобладает растворенный газообразный CO_2 , в более щелочной – CO_3^{2-} , а в нейтральной – HCO_3^- .

Возможны электрохимические реакции окисления меди с участием CO_3^{2-} и HCO_3^- [6]:

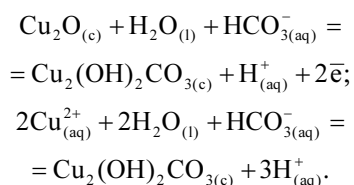


$$E^0 = +0,310 - 0,0296pH; \quad (4)$$



Несмотря на то, что электродные потенциалы реакций (4, 5) в нейтральной среде имеют существенно менее положительные значения ($E_4^0 = 0,10$ В, $E_5^0 = 0,139$ В), чем потенциалы реакций окисления меди ($Cu^0 - e^- = Cu^{2+}$, $E^0 = 0,52$ В; $Cu^+ - e^- = Cu^{2+}$, $E^0 = 0,153$ В [5]), эти реакции не протекают из-за малой растворимости CO_2 в растворе соли.

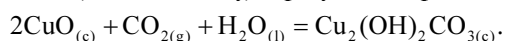
При длительном контакте продукта электролиза с раствором в случае его отмывки от ионов электролита декантацией протекают реакции, приведенные ниже:



Возможны аналогичные реакции с участием ионов CO_3^{2-} , однако ими можно пренебречь, поскольку в нейтральной среде доля указанных ионов не велика.

По мере удаления хлорида натрия из системы повышается растворимость оксида углерода (IV) и смещается вправо равновесие реакции (1). Это является причиной увеличения содержания ионов HCO_3^- в растворе и, как следствие, интенсификации процесса образования основного карбоната меди.

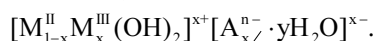
Поскольку только малая доля диоксида углерода растворяется в воде, основная часть основного карбоната, по-видимому, образуется по реакции



Образование оксида меди (II) не наблюдали, поэтому, вероятно, правильное в приведенном выше уравнении заменить оксид на гидроксид $Cu(OH)_2$.

Существование основного карбоната меди наряду с гидратом основного карбоната меди-алюминия обусловлено нестабильностью $Cu-Al/LDH$, в составе которого содержится значительное количество меди.

Гидрат основного карбоната меди-алюминия может быть отнесен к структурам типа гидроталькита с общей формулой



Изоморфное замещение части ионов M^{II} ионами M^{III} в октаэдрических позициях гидроксидных слоев структуры типа брусита обуславливает некоторый их положительный заряд, нейтрализуемый анионами, расположенными между слоями. Стабильность таких структур определяется двумя условиями [9, 10], согласно которым радиусы ионов:

- отличаются не более чем на 30 %;
- имеют размеры не более 0,07 нм.

Для соединения, содержащего медь и алюминий, оба условия не выполняются: радиусы ионов существенно отличаются ($r_{Cu^{2+}} = 0,073$ нм, $r_{Al^{3+}} = 0,054$ нм), а размеры иона меди не укладываются в указанный диапазон. Тем не менее, вследствие эффекта Яна-Теллера происходит искажение октаэдрического окружения иона и возникает возможность образования структур типа гидроталькита [11]. Указанное искажение является причиной того, что слои в структуре гидроталькита становятся волнистыми. Это в свою очередь предопределяет пониженную стойкость подобного соединения и возможность его существования только при небольшом содержании ионов меди. При высоком содержании меди стабильной структурой является структура основного карбоната меди.

Несмотря на то, что изначально в системе содержится значительное количество хлор-ионов, продукт окисления взаимодействует с оксидом углерода (IV) так, что между слоями структуры типа гидроталькита располагаются карбонат-ионы, а не хлор-ионы. Причина этого состоит в следующем. Стабильность структур типа гидроталькита определяется электростатическим взаимодействием между положительно заряженными слоями и отрицательными анионами между слоями. Сила такого взаимодействия зависит, в том числе, от заряда аниона. Кроме того, перераспределение заряда между тремя атомами кислорода группы CO_3^{2-} дополнительно стабилизирует систему.

Образование основных карбонатов, обнаруженное рентгенофазовым анализом, подтверждается результатами ИК-спектроскопии, представленными на рис. 3.

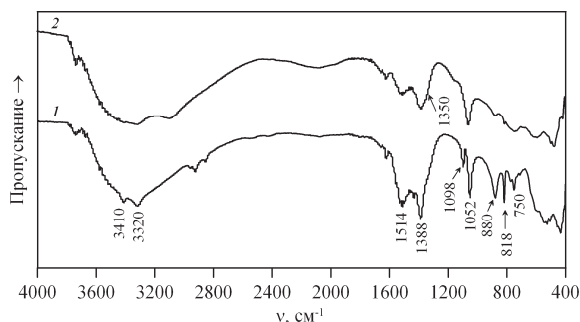


Рис. 3. ИК-спектры прекурсора оксида меди (1) и медь-алюминиевой оксидной системы, полученной карбонатным способом (2), в растворах хлорида натрия с концентрацией 3 мас. %

Полосы поглощения группами, входящими в состав бемита, перекрывают полосы поглощения карбонат-ионами. Для более достоверной идентификации полос поглощения карбонат-ионов помимо ИК-спектра прекурсора медь-алюминиевой оксидной системы был получен ИК-спектр продукта окисления меди в отсутствие алюминия, в состав которого входят оксиды меди (I) и (II), а также основной карбонат меди. О том, что в со-

ставе 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 [10, 12].

Двойной основной карбонат меди-алюминия положительно сказывается на свойствах полученной при его термообработке оксидной системы, поскольку приводит к разложению данного соединения с образованием промежуточных стехиометрических и нестехиометрических смешанных оксидов металлов, обладающих высокой термической стабильностью и большой удельной поверхность, мезопорами регулярной геометрии, узким распределением частиц по размерам [9, 10]. Также показано [13], что оксидные системы на основе 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 .

Для получения представления о термической стойкости соединений, входящих в состав продуктов синтеза, проведен ДТА-ДТГ-анализ (рис. 4).

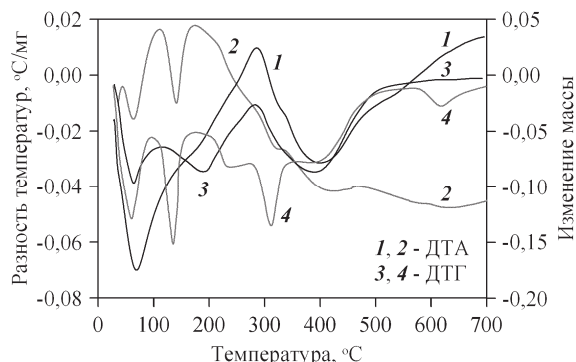
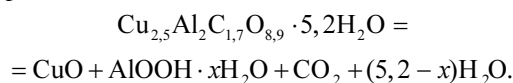


Рис. 4. Результаты ДТА-ДТГ-анализа продуктов электрохимического окисления меди и алюминия под действием переменного тока, полученных оксидным (1, 3) и карбонатным (2, 4) способами в растворах хлорида натрия с концентрацией 3 мас. %

По результатам термического анализа указанных образцов (рис. 4), а также с учетом литературных данных, термические превращения фаз, входящих в состав продуктов, полученных карбонатным способом, могут быть описаны следующим образом.

В интервале температур до 100 °C удаляется физически связанная вода. Под воздействием более

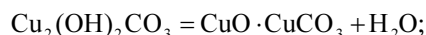
высоких температур происходит разложение основного карбоната меди-алюминия до оксида меди (II), бемита, оксида углерода (IV) и паров воды по реакции:



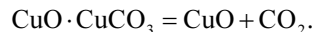
Этот процесс проявляется в виде эндоэффекта с максимумом при ~140 °C и соответствующего ему пика потери массы. Литературные данные свидетельствуют о протекании процесса разложения данного соединения при более высоких температурах.

Пики потери массы, малый при температуре около 240 °C и более значительный при ~320 °C, а также небольшие эндоэффекты при указанных температурах обусловлены разложением основного карбоната меди [14, 15]:

- первый этап – дегидратация по реакции



- второй этап – диссоциация по реакции



Указанные температуры также ниже, чем имеющиеся в литературе (300...450 °C) для данного процесса [14].

Протеканию процессов при более низких температурах способствует повышенная реакционная способность продукта, полученного в неравновесных условиях.

Дегидратация бемита до оксида алюминия ($\text{AlOOH} = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$) происходит в широком интервале температур 350...500 °C.

Под воздействием более высоких температур кристаллизуются образующиеся нелетучие оксиды меди и алюминия, и протекает твердофазная реакция образования шпинели: $\text{CuO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{CuAl}_2\text{O}_4$.

Оксид меди (I), входящий в состав образца, полученного оксидным способом, окисляется при температурах 230...320 °C.

Выводы

Установлено, что медь-алюминиевая оксидная система может быть получена из продуктов электрохимического окисления меди и алюминия двумя способами – карбонатным и оксидным. В первом случае прекурсорами оксида меди являются основной карбонат меди и основной карбонат меди-алюминия, во втором – оксид меди (I). Показано, что как для разложения основного карбоната меди, так и для окисления оксида меди (I) требуются более низкие температуры, чем сообщается в литературе для данных процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коробочкин В.В., Ханова Е.А. Определение количества окисленных титана, кадмия и меди при электролизе на переменном токе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2005. – Т. 71. – № 6. – С. 20–23.
2. Шульгин Л.П. Электрохимические процессы на переменном токе. – Л.: Наука, 1974. – 70 с.
3. Колотыркин Я.М. Влияние анионов на кинетику растворения металлов // Успехи химии. – 1962. – Т. 31. – № 3. – С. 322–335.
4. Сотникова Л.В., Дудникова Ю.Н., Ларищев Т.А., Рябова М.И., Ларищева В.С. Фотокаталитические свойства оксида меди (I) // Ползуновский вестник. – 2010. – № 3. – С. 172–174.
5. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.
6. Vink B.W. Stability Relation of Malachite and Azurite // Mineralogical Magazine. – 1986. – V. 50. – № 355. – P. 41–47.
7. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
8. Rumpf B., Nicolaisen H., Öcal C., Maurer G. Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions of Sodium Chloride: Experimental Results and Correlation // J. Sol. Chem. – 1994. – V. 23. – № 3. – P. 431–448.
9. Bergaya F., Lagaly G., Theng B.K.G. Handbook of Clay Science. – 2006. – 1246 p.
10. Handbook of Layered Materials / Ed. S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta. – N.Y.: Marcel Dekker, Inc., 2004. – 646 p.
11. Rives V. Layered double hydroxides: present and future. – N.Y.: Nova Science Publishers, Inc., 2001. – 499 p.
12. Frost R.L., Martens W.N., Rintoul L., Mahmutagic E., Klopogge J.T. Raman Spectroscopic Study of Azurite and Malachite at 298 and 77 K // Journal of Raman Spectroscopy. – 2002. – V. 33. – № 4. – P. 252–259.
13. Structure and Bonding. V. 119. Layered Double Hydroxides / Ed. X. Duan, D.G. Evans. – Springer, 2005. – 234 p.
14. Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розина Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. – Л.: Недра, 1974. – 399 с.
15. Kiseleva I.A., Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Bisengalieva M.R., Becturganov N.S. Thermodynamic Properties of Copper Carbonates-Malachite $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ and Azurite $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ // Phys. Chem. Minerals. – 1992. – V. 19. – № 5. – P. 322–333.

Поступила 26.06.2012 г.

УДК 546.62'41

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССА НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ

Л.А. Селюнина, Т.М. Наливайко, К.П. Машкова, А.С. Арустамян, Л.Н. Мишенина

Томский государственный университет
E-mail: SeluninaL@sibmail.com

Золь-гель методом получен алюминат кальция. Исследовано влияние способа обработки прекурсора, скорости охлаждения готового продукта, введения фторида лития, как легкоплавкой добавки, на морфологию поверхности алюмината кальция. При помощи газодсорбционного анализатора TristarII оценена величина удельной поверхности CaAl_2O_4 .

Ключевые слова:

Алюминат кальция, золь-гель, морфология поверхности.

Key words:

Calcium aluminate, sol-gel, morphology of surface.

Неорганические соединения с общей формулой MAl_2O_4 (где М – Ca, Sr, Ba) привлекают пристальное внимание исследователей, что обусловлено возможностью их применения в качестве огнеупоров, структурной керамики, промышленных катализаторов [1]. Алюминаты щелочно-земельных металлов, активированные ионами редкоземельных элементов, занимают значительное место в оптической промышленности для производства люминесцентных ламп и светодиодов. С возрастанием требований, предъявляемых мировой практикой к качеству новых материалов, весьма актуальной стоит задача оптимизации способов их получения. Одним из основных параметров, оказывающих влияние на эксплуатационные характеристики твердого тела, является степень сформированности его частиц и свойства поверхности.

Целью работы является исследование влияния способа обработки прекурсора, температуры охлаждения готового продукта и введения легкоплавкой добавки на формирование алюмината кальция и морфологии его поверхности при синтезе золь-гель методом.

Выбор золь-гель технологии основан на преимуществе её перед другими методами, заключающемся в возможности варьирования большого числа факторов, таких как природа и соотношение исходных компонентов, время и температура образования геля, условия обработки прекурсора, оптимальное сочетание которых способствует достижению целевых свойств. Кроме того, продукты синтеза характеризуются монофазностью и кристаллической структурой, обладающей высокой степенью совершенства [2].