

ка силикатных изделий по морозостойкости с использованием волластонита составила F25–F50.

Таким образом, использование волластонитового заполнителя позволяет получать силикатные изделия с повышенной прочностью. Этот заполнитель

можно рекомендовать для изготовления изделий более сложных форм (например, облицовочных плит). Лицевая поверхность таких силикатных изделий более плотная, что на длительный период эксплуатации сохраняет их декоративные свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хавкин Л.М. Технология силикатного кирпича. — М.: Стройиздат, 1982. — 426 с.
2. Пономарев А.И. Химический анализ силикатных и карбонатных горных пород. — М.: АН СССР, 1961. — 413 с.

УДК 541.138.2

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОКСИДА ЦИНКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

Д.В. Коновалов, В.В. Коробочкин, Е.А. Ханова

Томский политехнический университет
E-mail: vkorobochkin@mail.ru

Показана возможность получения оксида цинка с высокой площадью удельной поверхности электролизом металлического цинка на переменном токе промышленной частоты, изучены параметры, оказывающие влияние на скорость его образования. Определен фазовый состав и характеристики пористой структуры продуктов электросинтеза в зависимости от температуры прокаливания.

Оксид цинка находит широкое применение в промышленности в качестве сорбента, компонента катализаторов и носителей катализаторов, в медицине и косметике [1, 2]; уникальны его оптические свойства [3]. Одним из критериев использования ZnO является наличие развитой поверхности — от этого зависит его сорбционная и антибактериальная активность [4]. Большинство существующих методов не дают возможности получения развитой удельной площади поверхности, так как основаны на термическом окислении металлического цинка или его соединений [3, 5]. В связи с этим актуальной задачей является поиск способов синтеза, позволяющих формировать развитую пористую структуру оксида цинка.

Возможность электрохимического получения на переменном токе промышленной частоты оксидов алюминия [6], никеля и кадмия [7], титана [8] с высокой удельной площадью поверхности отмечалась нами ранее. Таким образом, одним из перспективных методов получения ZnO можно считать электрохимический с применением переменного тока [9]. Вместе с тем необходимо более тщательно изучить влияние параметров проведения процесса (состава и концентрации электролита, температуры электролиза, плотности тока) на его скорость, а также последующей термообработки на состав и характеристики пористой структуры образующихся продуктов. Учитывая, что металлический цинк и его оксидные соединения обладают амфотерными свойствами, нами экспериментально апробированы в качестве электролита растворы различных солей: Na_2CO_3 , NH_4Cl , NaCl . Проведенные эксперименты показа-

ли, что наиболее целесообразно с технологической и экономической точки зрения для синтеза оксида цинка использовать раствор NaCl .

Для выявления закономерностей электрохимического синтеза с использованием переменного тока оксида цинка использована методика, позволяющая исследовать кинетику окисления металлического цинка [10]. На рис. 1 приведены зависимости скорости разрушения цинковых электродов от плотности тока в растворах NaCl различных концентраций, полученные при температуре электролита 90°C .

Из полученных результатов следует, что максимальная скорость разрушения цинковых электродов достигается при концентрации хлорида натрия 3 % мас. С увеличением концентрации электролита скорость уменьшается при всех значениях плотности переменного тока. Кроме того, полученные данные иллюстрируют интенсифицирующее действие плотности тока на процесс.

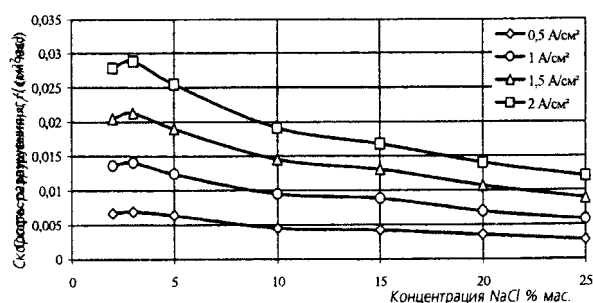


Рис. 1. Зависимости скорости разрушения цинка от концентрации NaCl в растворе при различных плотностях тока

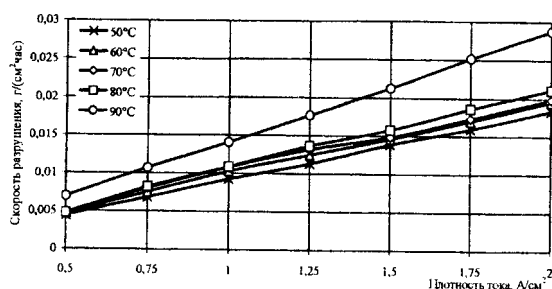


Рис. 2. Зависимости скорости разрушения цинка от плотности тока при различных температурах и концентрации хлорида натрия в растворе 3 % мас.

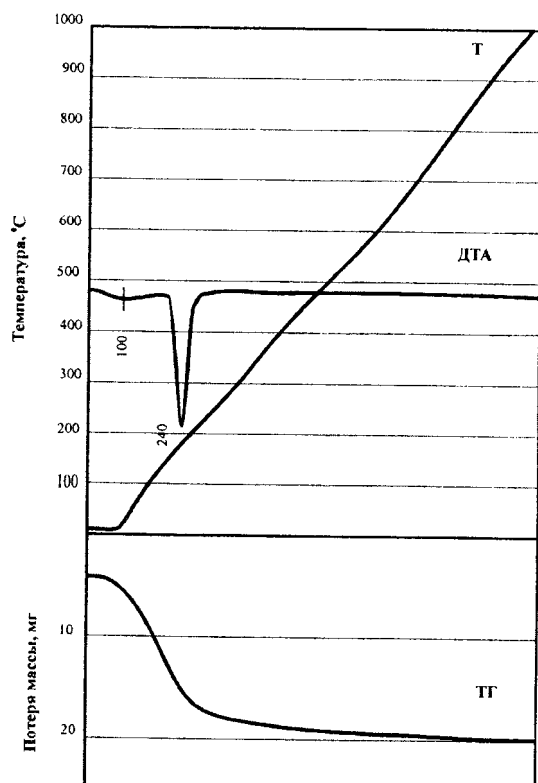


Рис. 3. Дериватограмма продукта, полученного электрохимическим способом при использовании переменного тока

На рис. 2 представлены зависимости скорости разрушения цинка от плотности переменного тока при концентрации NaCl 3 % мас. и температурах в интервале 50...90 °С. Результаты показывают, что скорость разрушения цинка возрастает с увеличением плотности тока и все кривые имеют близкий к линейному характер. В интервале 50...80 °С скорость процесса слабо зависит от температуры электролита, а при достижении 90 °С наблюдается существенное (более 30 %) увеличение скорости во всём исследуемом интервале плотностей тока. Максимальное значение скорости достигается при плотности переменного тока 2,0 А/см², температуре 90 °С и составляет 0,028 г/(см²·ч).

Высушенный при 110 °С в течение 4-х часов продукт электрохимического окисления цинка подвергался дифференциально-термическому (ДТА) и термogravиметрическому (ТГ) анализам на дериватог-

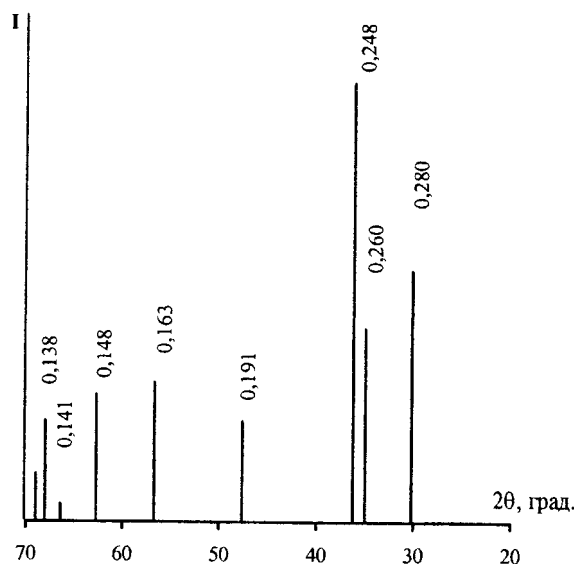


Рис. 4. Штрихрентгенограмма продукта, полученного электрохимическим окислением металлического цинка

рафе системы Ф. Паулик – И. Паулик – Л. Эрдеи (фирма МОМ, Будапешт) при следующих условиях: масса образца – 117,0 мг; скорость нагрева – 10 °С/мин; конечная температура – 1000 °С. Слабый эндотермический эффект при 100 °С с незначительным уменьшением массы (рис. 3) характеризует удаление адсорбированной влаги. Второй эндотермический эффект на ДТА с минимумом при 240 °С однозначно указывает на разложение продукта с выделением химически связанной воды, что подтверждается уменьшением массы (9,3 %) образца. Полученные результаты свидетельствуют о возможном образовании в процессе электролиза и гидроксида цинка. Аналогичные данные ДТА приводятся в [11] для Zn(OH)₂, полученного методом осаждения из раствора. Вместе с тем, проведенный рентгенофазовый анализ (РФА) на приборе ДРОН 3М (Сu_{Kα}-излучение, I = 20 мА, U = 20 кВ) показал (рис. 4), что единственной кристаллической фазой продукта электролиза, идентифицированной по данным картотеки [12], является ZnO. Об этом свидетельствуют рефлексы, соответствующие межплоскостным расстояниям, равным 0,280; 0,260; 0,248; 0,191; 0,163; 0,148; 0,141; 0,138; 0,136 нм. Относительные интенсивности рентгенографических рефлексов не всегда соответствуют табличным данным [12], что характерно [13, 14] для кристаллов ZnO различной морфологии, образующихся в процессе электросинтеза с использованием переменного тока. Для продуктов, синтезированных при электролизе на постоянном токе, получены аналогичные результаты [15].

Сопоставляя полученные результаты, можно констатировать, что продукт представляет собой смесь оксида и гидроксида цинка, при этом последний находится в рентгеноаморфном состоянии и не фиксируется РФА. Учитывая результаты ДТА и, что Zn(OH)₂ достаточно быстро дегидратируется в маточном растворе с образованием ZnO [11], а суш-

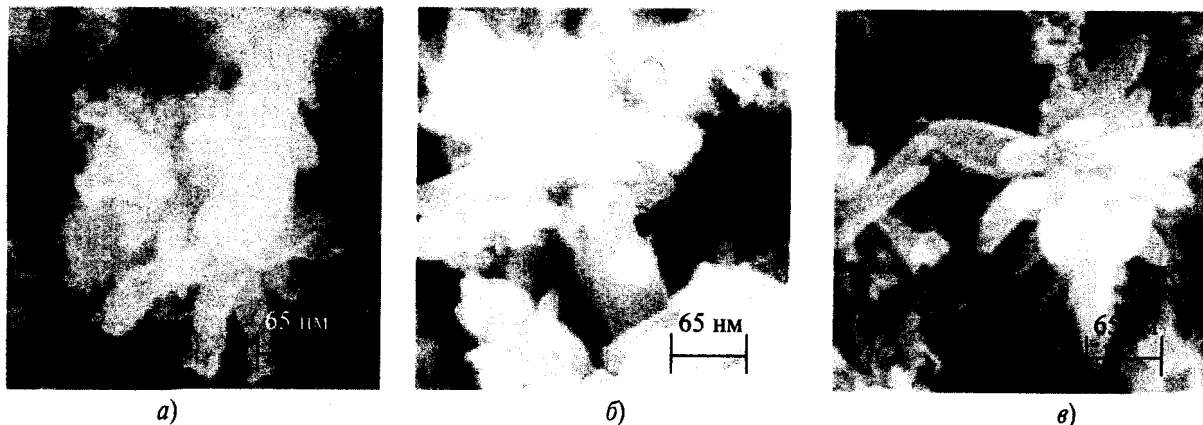


Рис. 5. Микрофотографии образцов, прокаленных при температурах: а) 110, б) 400, в) 600 °С

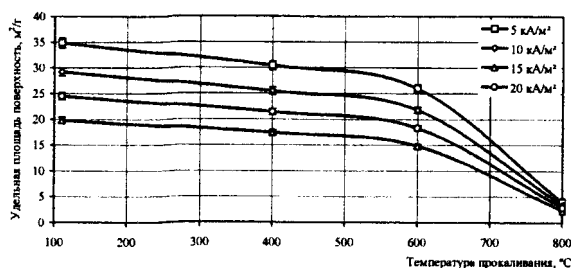


Рис. 6. Зависимость удельной площади поверхности оксида цинка, полученного при различных плотностях переменного тока, от температуры прокаливания

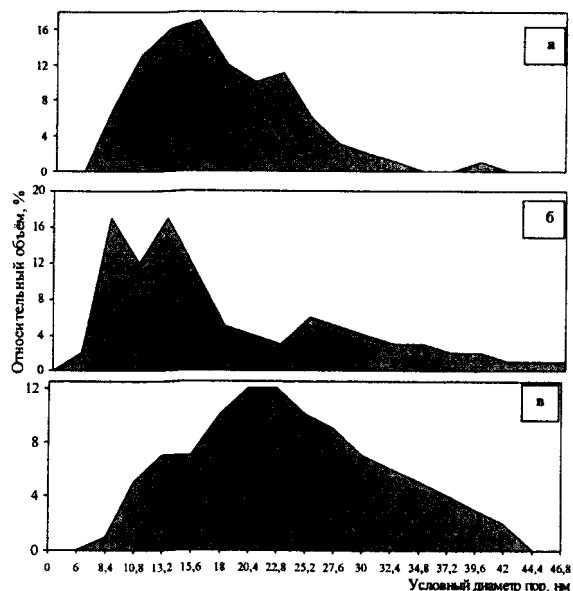


Рис. 7. Распределение пор по размерам образцов, прокаленных при различной температуре: а) 110, б) 400, в) 600 °С

ка завершает процесс удаления кристаллизационной воды, результаты РФА следует считать достоверными. Таким образом, при электролизе металлического цинка в 3 %-ном растворе хлорида натрия создаются предпосылки для образования ZnO еще до процесса сушки, а полная дегидратация, согласно ДТА (рис. 3), происходит до 600 °С.

Электронно-микроскопический анализ (ЭМА), проведенный с помощью электронного микроскопа IEM-100 CX со сканирующей приставкой ASID-4D (Япония), высушенного при 110 °С образца показал (рис. 5), что продукт представлен агрегатами, состоящими из мелких частиц, сросшихся между собой у основания, характерный размер которых составляет ~5 мкм. Отдельные "стержни" нерегулярны по форме, не видно четких граней. На микрофотографии (рис. 5, а) можно различить фрагменты, по видимому, аморфной фазы. При увеличении температуры прокаливания до 400 °С индивидуальные частицы приобретают более правильные формы (рис. 5, б), а при 600 °С наблюдается образование призматической формы "стержней" (рис. 5, в). Длина последних составляет 0,04...0,08 мкм, а условный диаметр 0,01...0,02 мкм. Подобные структуры синтезированы при электролизе металлического цинка с использованием постоянного тока и описаны авторами [16].

Формирующаяся в результате электрохимического синтеза пористая структура оксида цинка, так же как и других оксидов металлов [6-8], претерпевает существенные изменения. В первую очередь это связано с вариациями размеров пор и, как следствие, их суммарного объема и удельной площади поверхности ($S_{уд}$). Последняя является важной характеристикой, определяющей основные эксплуатационные свойства оксида цинка, поскольку ее величина влияет на скорость процессов, совершающихся на границе раздела фаз.

Удельная площадь поверхности образцов оксида цинка, синтезированных при различных плотностях переменного тока и температуре электролита 90 °С, определялась по методу БЭТ [17] при низкотемпературной адсорбцией азота при 77 К с помощью объемной вакуумной статической установки "Sorptomatic-1900" ("Fisons", Италия). Экспериментальные данные приведены на рис. 6.

Наибольшее значение величины удельной площади поверхности (34,8 м²/г) соответствует оксиду цинка, полученному при плотности тока 5 кА/м², и высушенному при 110 °С. При увеличении температуры прокаливания в интервале 110...600 °С $S_{уд}$

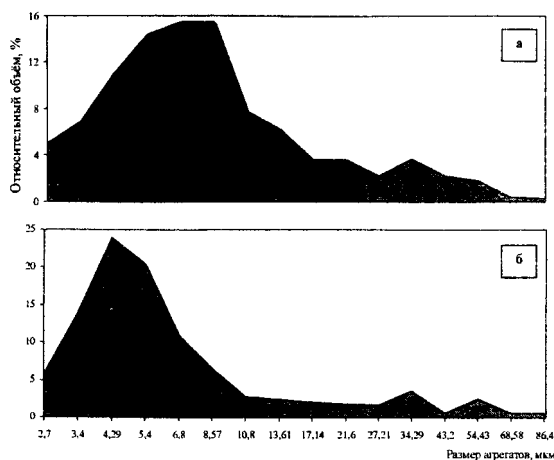


Рис. 8. Распределение агрегатов по размерам образцов, прокаленных при температурах: а) 110, б) 400 °С

снижается до 26,0 м²/г, что является незначительным эффектом, учитывая широкий температурный интервал. Прокаливание ZnO при 800 °С приводит к резкому уменьшению удельной площади поверхности до 4 м²/г. Аналогичный вид имеют температурные зависимости $S_{уд}$ и для продуктов, полученных при других плотностях тока.

Снижение удельной площади поверхности связано с уменьшением пористости, за счет спекания частиц оксида цинка, и, возможно, протекающего процесса рекристаллизации [18]. Это согласуется с данными по изменению $S_{уд}$ в интервале температур 200...500 °С, приведенными в работе [19]. Для порошка оксида цинка, полученного с помощью электрохимического способа, согласно классификации [20], преобладающим является объем мезопор, и для сухих образцов он составляет 82 %, для прокаленных при повышенной температуре – закономерно уменьшается: 67 % (400 °С), 66 % (600 °С) и 50 % (800 °С). На рис. 7 изображены диаграммы распределения пор по размерам для образцов оксида цинка, синтезированных при плотности тока 20 кА/м², и прогретых при 110, 400 и 600 °С.

Видно (рис. 7, а), что для высушенного при 110 °С образца преобладающими являются мезопоры в интервале условных диаметров 8,4...25,2 нм. Увеличение температуры прокаливания до 400 °С (рис. 7, б) приводит к увеличению числа пор с меньшим условным диаметром, а при 600 °С (рис. 7, в) наблюдается более равномерное распределение пор по размерам, с максимумом в интервале условных

диаметров 15,6...30,0 нм. Для оксида цинка, полученного при других плотностях переменного тока, диаграммы распределения пор по размерам имеют подобный вид [21]. Все вышеописанное хорошо согласуется с результатами, представленными в работе [19].

Результаты, полученные методом динамического светорассеяния на установке Coulter TA-II, показывают (рис. 8, а), что для оксида цинка, высушенного при 110 °С преобладающий размер агрегатов находится в интервале 3,4...10,8 мкм (71 % от общего объема), при среднем размере агрегатов 8,21 мкм, что согласуется с данными ЭМА. Прокаливание оксида цинка при 400 °С (рис. 8, б) приводит к уменьшению размера агрегатов, причем на область преобладающих размеров (2,7...8,57 мкм) приходится 82 %, средний размер агрегатов составляет 5,8 мкм.

Подобный вид имеют диаграммы распределения условных диаметров агрегатов оксида цинка по размерам, полученного при других плотностях тока [21].

Эти изменения объясняются процессами, протекающими, согласно данным ДТА, в области температур 110...240 °С, где, благодаря удалению гидратной воды при разложении аморфного Zn(OH)₂, происходит частичное разрушение агрегатов и, как следствие, уменьшение их размеров, что приводит к разрыхлению структуры ZnO. Величина удельной площади поверхности, имеющая более высокие значения для образцов, прогретых при низких температурах, уменьшается.

Основные выводы

1. Скорость разрушения металлического цинка возрастает при увеличении температуры проведения электролиза от 50 до 90 °С в 1,4...1,6 раза, а с повышением плотности переменного тока от 0,5 до 2 А/см² – в 4,4 раза.
2. Продукт, полученный электрохимическим синтезом с применением переменного тока и высушенный при 110 °С, представляет собой оксид цинка II.
3. Варьирование параметрами электролиза позволяет получать оксид цинка с развитой удельной площадью поверхности ($S_{уд} = 34,8$ м²/г).
4. Для сохранения высокой удельной площади поверхности оксид цинка следует прокаливать при температуре 250...600 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химическая технология неорганических веществ: В 2 кн. Кн. 1. Учебное пособие / Т.Г. Ахметов, Р.Т. Порьфирьев, Л.Г. Гайсин и др.; Под ред. Т.Г. Ахметова – М.: Высш. шк., 2002. – 688 с.
2. Дзисько В. А., Карнаухов В. П., Тарасова Д. В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. – Новосибирск: Изд-во "Наука" СО АН СССР, 1978. – 484 с.
3. Кузьмина И. П., Никитенко В. И. Окись цинка. Получение и оптические свойства. – М.: Наука, 1984. – 166 с.
4. Yamamoto O., Hotta M., Sawai J., Sasamoto T., Kojima H. Влияние характеристик порошка ZnO на антибактериальную активность. Влияние удельной площади поверхности // J. Ceram. Soc. Jap. – 1998. – V. 106. – № 1238. – P. 1007–1011.

5. Патент 2077158 РФ. Способ получения оксида цинка / В.Е. Половников, Е.К. Михальцов, И.А. Эстрин, В.Б. Игнатов // Оpub. 04.10.97. Бюл. № 10.
6. Коробочкин В.В., Косинцев В.И., Быстрицкий Л.Д., Ковалевский Е.П. Получение геля гидроксида алюминия электролизом на переменном токе // Неорганические материалы. – 2002. – Т. 38. – № 9. – С. 1087–1090.
7. Коробочкин В.В., Ханова Е.А. Разрушение никеля и кадмия при электролизе переменным током в щелочном электролите // Известия Томского политехнического университета. – 2003. – Т. 306. – № 1. – С. 36–41.
8. Ханова Е.А., Коробочкин В.В. Исследование параметров пористой структуры диоксида титана, полученного электрохимическим синтезом на переменном токе // Известия Томского политехнического университета. – 2003. – Т. 306. – № 4. – С. 88–93.
9. Заявка 2002116348 РФ. МПК⁷ C01G 9/02. Способ получения оксида цинка / Д.В. Коновалов, В.В. Коробочкин, В.И. Косинцев, Е.А. Ханова // Приоритет от 17.06.02. Положительное решение от 18.08.2003.
10. Косинцев В.И., Пьянков А.Г., Коробочкин В.В., Серебрянская И.В. Исследование кинетики процесса окисления металлов электролизом на переменном токе. Выбор методики // Деп. в ОНИИТЭХИМ 18.07.86 № 897–ХП – 86.
11. Чалый В.П. Гидроокиси металлов. – Киев: Наукова думка, 1972. – 156 с.
12. ASTM Diffraction date cards and alphabetical and grouped numerical index of X-ray diffraction date. – Philadelphia: ASTM, 1967.
13. Косинцев В.И., Коробочкин В.В. Электрохимическое окисление металлов под действием переменного тока / Препринт № 31 // Томск: Изд-во Томского научного центра СО АН СССР, 1991. – 18 с.
14. Патент 2135411 РФ. Электрохимический способ получения оксида алюминия / В.И. Косинцев, В.В. Коробочкин, Е.П. Ковалевский, Л.Д. Быстрицкий // Оpubл. 27.08.99. Бюл. № 24.
15. Mahamuni S., Borgohain K., Bendre B. S., Leppert V. J., Risbud S.H. Spectroscopic and structural characterization of electrochemically grown ZnO quantum dots // J. of Applied Physics. – 1999. – V. 85. – № 5. – P. 2861–2865.
16. Kitano M., Shiojiri M. Electrochemical reactions of Zn in water and growth of ZnO particles // J. of Electrochemical Society. – 1997. – V. 144. – № 3. – P. 809–815.
17. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. Т. 1. – М., 1948. – 781 с.
18. Ключников Н. Г. Руководство по неорганическому синтезу. – М.-Л.: Госхимиздат, 1953. – 338 с.
19. Khalil A. M., Kolboe S. Surface characterization of some selected zinc oxide samples. II. Zinc oxide prepared by thermal decomposition of zinc carbonate // Surface Technology. – 1982. – V. 17. – № 1. – P. 49–60.
20. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniowska T. // Pure and Appl. Chem. – 1985. – V. 57. – № 4. – P. 603–619.
21. Коновалов Д.В. Разработка процесса получения оксида цинка с помощью переменного тока промышленной частоты. Дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2002. – 110 с.

УДК 669.2:66

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ КАРБОНАТОВ РЗЭ

М.Г. Штуца, А.В. Кардаполов, В.Б. Филиппов, Н.А. Сысина

ОАО "Чепецкий механический завод", г. Глазов
Тел.: (341-41)-9-64-58

Исследовано влияние различных факторов, действующих в процессе осаждения на структуру карбонатов редкоземельных элементов. Показана возможность управления процессом осаждения с целью получения частиц карбонатов заданного гранулометрического состава и морфологии частиц.

При обработке оптических стекол широко применяют полировальные порошки на основе оксидов редкоземельных элементов. В качестве исходных соединений при получении таких порошков используют сульфаты, оксалаты, карбонаты, фторкарбонаты и другие. Причем, как правило, структура исходного материала наследуется полировальными порошками в процессе их получения [1]. В то же время именно гранулометрический состав и морфология частиц определяющим образом влияют на свойства полировальных порошков.

Одними из наиболее часто используемых соединений для производства редкоземельных полировальных порошков являются карбонаты [2, 3].

В данной работе изучено образование частиц карбонатов редкоземельных элементов (РЗЭ) при осаждении их из раствора смеси хлоридов редкоземельных элементов цериевой группы в зависимости от условий проведения процесса.

Эксперимент

Работа проводилась на лабораторной установке. Схема установки приведена на рис. 1. Для исследований был сконструирован пятилитровый реактор из нержавеющей стали – 7, представляющий собой установленную в термостате с электрическим нагревателем – 5 ёмкость, снабжённую скоростной мешалкой ПЭ-8000 – 4, дозаторами растворов – пе-