

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Усольцева Н.В.

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: usoltseva.nv@mail.ru

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF MESOPOROUS NANOMATERIALS

Usoltseva N.V.

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Korobochkin V.V.

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 63405

E-mail: usoltseva.nv@mail.ru

AC electrochemical oxidation of copper and aluminum in the concentrated solutions of sodium chloride results in a system of copper hydroxide – aluminum oxyhydroxide (boehmite) with specific surface area of $\sim 280 \text{ m}^2/\text{g}$ and a mesoporous structure. Heat treatment at a temperature of $500 \text{ }^\circ\text{C}$ leads to dehydration of copper hydroxides to copper oxide (according to the results of IR spectroscopy), and complete decomposition of boehmite to alumina. This reduces the specific surface area to $230\text{--}240 \text{ m}^2/\text{g}$ and increases an average pore diameter (main pore volume is from 3.3 to 9.8 nm).

Пористая структура материала играет ключевую роль во многих сорбционных и каталитических процессах. Особый интерес представляет изучение пористой структуры наноматериалов, характеризующихся высокой агрегируемостью вследствие нестабильности частиц. Известно, что с ростом условного диаметра пор объем пор увеличивается, но снижается удельная поверхность, при этом макропористые материалы обладают высокой термостойкостью. Микропоры, ответственные за высокую удельную поверхность, отличаются большим относительным сокращением поверхности при нагреве [1]. Таким образом, наиболее оптимальным соотношением удельной поверхности и ее деградации при термообработке обладают мезопористые материалы.

Переменнотоковое электрохимическое окисление металлов позволяет получать энергонасыщенные нанокристаллические оксиды металлов и оксидные системы, в частности, медь-алюминиевую оксидную систему. Результаты исследования пористой структуры данной системы и ее деградации при термообработке представлены в данной работе.

Электрохимическое окисление металлов под действием переменного тока с растворимыми электродами проводили в растворах хлорида натрия («ч.д.а.») с концентрациями 15 и 25 % мас. при плотности тока $2 \text{ A}/\text{cm}^2$ и температуре $90 \text{ }^\circ\text{C}$. В качестве электродов использовали пластины из меди (марка М1) и алюминия (марка А0). Продукты электролиза отмывали от ионов электролита дистиллированной водой и высушивали в электропечи СНОЛ-1,6,2,5.1/10-ИЗМ в течение 3 часов при температурах 110, 250 и $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Фазовый состав образцов определяли рентгенофазовым анализом (РФА), проводимым с помощью дифрактометра ДРОН 3М в следующих условиях: $Cu_{K\alpha}$ -излучение ($\lambda=1,54184 \text{ \AA}$), $I = 25 \text{ мкА}$, $U = 35 \text{ кВ}$, скорость съемки $4 \text{ }^\circ/\text{мин}$, область сканирования углов (2θ) $10\text{--}70^\circ$. Идентификацию фаз, входящих в состав образцов, проводили с помощью базы данных PDF 2. Характеристики пористой структуры (удельная поверхность, объем пор, распределение пор по размерам) определяли по изотермам адсорбции-десорбции азота (метод БЭТ), полученным при 77 K с помощью анализатора удельной поверхности

и пористости TriStar II 3020 (Micromeritics, США). ИК-спектры пропускания получали с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet 5700 на приставке диффузного отражения в КВг в диапазоне волнового числа $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} .

Продукт совместного окисления меди и алюминия под действием переменного тока в растворах хлорида натрия представляет собой систему оксид меди (I)–оксигидроксид алюминия [2]. Рефлексы оксигидроксида алюминия (бемита, AlOOH) сложной формы и шириной $4\text{--}6\ 2\Theta$ свидетельствуют о высокой дисперсности и слабокристаллизованной структуре данного соединения. Неустойчивый оксид меди (I) при старении подвергается фазовым превращениям. Оксид меди (I), образующийся при проведении процесса в растворе с концентрацией 3 % мас. [3], характеризуется высокой дисперсностью и дефектной структурой, обуславливающими высокую реакционную способность и формирование медь-алюминиевого гидроксокарбоната Cu-Al/LDH и гидроксокарбоната меди $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ при старении продукта электролиза в растворе электролита. 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 (рис. 1). О формировании $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ свидетельствуют рефлексы малой интенсивности на фоне рефлексов бемита (020) и (120) со стороны больших значений межплоскостного расстояния (меньших $2\ \Theta$) (рис. 1). Поскольку концентрация раствора электролита в большей степени влияет на скорость переменноточкового 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).

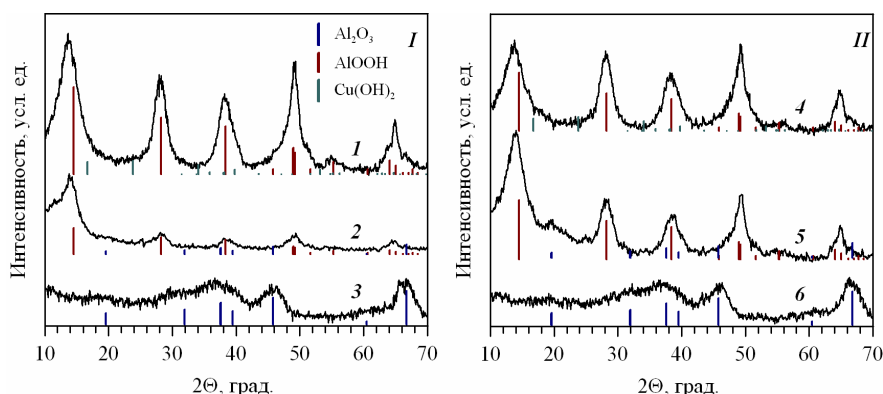


Рис. 1. Рентгенограммы продуктов совместного электрохимического окисления меди и алюминия при плотности тока 2 А/см^2 в растворе хлорида натрия с концентрациями 15 (I) и 25 (II) % мас., после термообработки при 110 °C (1, 4), 250 °C (2, 5) и 500 °C (3, 6)

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 $150\text{--}500\text{ °C}$ 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) ($598, 520, 483, 440, 2980\text{--}2840\text{ см}^{-1}$) на ИК-спектрах (в работе не приведены), достоверно свидетельствуют о формировании CuO при термообработке.

Анализ характеристик пористой структуры продуктов электролиза показал, что в целом удельная поверхность и объем пор оксидной системы уменьшаются с ростом содержания соединений меди в составе системы, то есть с увеличением концентрации раствора электролита (таблица).

Таблица. Характеристики пористой структуры продуктов совместного электрохимического окисления меди и алюминия

№ п/п	C, % мас.	T, °C	S _{уд} , м ² /г	V _п , см ³ /г	d _{ср} , нм
1	15	110	287,2	0,427	4,923
2		250	250,2	0,533	8,425
3		500	241,1	0,639	10,455
4	25	110	280,3	0,349	4,331
5		250	237,9	0,534	8,862
6		500	227,3	0,454	7,905

В структуре всех образцов отсутствуют микропоры (< 2 нм) и протяженность макропор (> 50 нм) не велика (рис. 2). Пористая структура сухих продуктов электролиза образована преимущественно порами с размерами от 4,3 до 75,5 нм. С увеличением температуры обработки уменьшается объем пор с размерами до 5,2 нм, в наибольшей степени уменьшился объем пор с размерами 3,7 нм, а объем пор с размерами более 5,2 нм увеличивается.

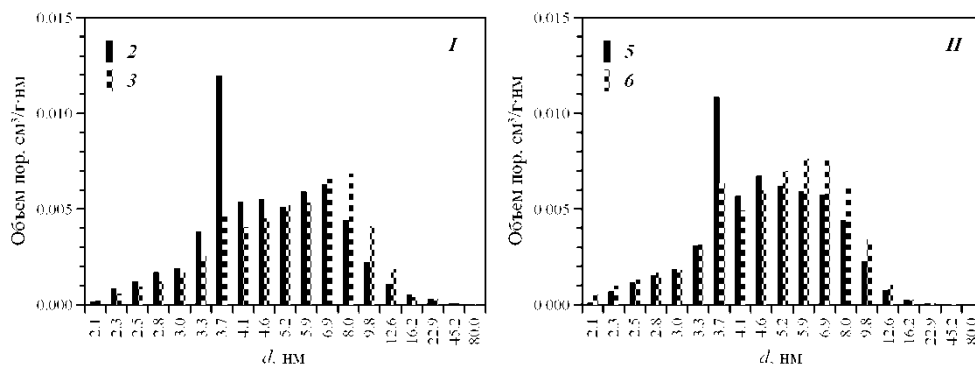


Рис. 2. Распределение пор по размерам продуктов совместного электрохимического окисления меди и алюминия при плотности тока 2 А/см² в растворе хлорида натрия с концентрациями 15 (I) и 25 (II) % мас. после термообработки при 250 °С (2, 5) и 500 °С (3, 6)

Продукты переменного тока окисления меди и алюминия, состоящие из оксигидроксида алюминия и гидроксидов меди, обладают мезопористой структурой. С увеличением температуры обработки возрастают средний диаметр пор, объем пор и снижается удельная поверхность.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФ в лице Минобрнауки России (проект № RFMEFI57514X0034). Работа по исследованию образцов с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet 5700 выполнена в Научно-аналитическом центре ТПУ при поддержке гранта ФЦП ГК № 16.552.11.7063.

Литература

1. Комаров В.С., Дубницкая И.Б. Физико-химические основы регулирования пористой структуры адсорбентов и катализаторов. Минск: Наука и техника, 1981. – 336 с.
2. Усольцева Н.В., Коробочкин В.В., Балмашнов М.А. Микроструктура продуктов неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 8. – (3). – С. 750–755.
3. Усольцева Н.В., Коробочкин В.В., Балмашнов М.А., Долинина А.С. Карбонизация продукта неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия // Известия Томского политехнического университета. Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 324. – № 3. – С. 118–126.