

УДК 541.183:544.653.2

## 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

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

Изучена текстура карбонатных прекурсоров медь-алюминиевой оксидной системы, полученных из продуктов электролиза металлических меди и алюминия под действием переменного тока плотностью 0,5...2,5 А/см<sup>2</sup>. Установлено, что, несмотря на зависимость характеристик пористой структуры от плотности тока, карбонатные прекурсоры, полученные при указанных значениях плотности тока, обладают преимущественно мезопористой структурой. Температурные интервалы процессов разложения основных карбонатов коррелируют с литературными данными.

### Ключевые слова:

Электролиз, переменный ток, Cu-Al/LDH, фазовый состав, текстура.

### Key words:

Electrolysis, alternating current, Cu-Al/LDH, phase composition, texture.

### Введение

Медьсодержащие оксидные системы, в частности на основе оксида алюминия, являются высокоэффективными катализаторами ряда процессов с участием водорода, таких как низкотемпературный синтез метанола, паровая конверсия оксида углерода (II), окислительный риформинг метанола, восстановление оксидов азота, серы, полное окисление летучих органических соединений [1–3].

Появляются работы, свидетельствующие о значительной эффективности данной системы в качестве катализатора процессов, протекающих в жидкой фазе. Медь-алюминиевая оксидная система — эффективный катализатор очистки воды от аммиака, ароматических соединений [4–6].

В настоящее время наибольший интерес закономерно вызывают те способы синтеза оксидов и оксидных систем, при реализации которых процессы протекают в неравновесных условиях [7, 8]. Одним из них является электролиз под действием переменного тока [9].

Понятие «текстура материала» включает в себя описание частиц и системы связанных с ними пор, характеризующихся следующими параметрами: форма частиц, размер, распределение частиц по размерам; удельная поверхность, объем пор, распределение пор по размерам, средний диаметр пор [10].

Знание характера пористой структуры адсорбентов и катализаторов позволяет судить о доступности пор для молекул реагентов и продуктов реакций. Кроме того, кинетика процессов адсорбции и катализа в немалой степени зависит от пористости [11]. Для определения удельной поверхности материалов разработаны различные методы. В настоящее время наибольшее распространение получил метод БЭТ (метод Брунауэра—Эммета—Теллера) [12].

### Экспериментальная часть

Синтез медь-алюминиевой оксидной системы осуществлялся по методике, приведенной ранее при описании кинетических закономерностей неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия [13].

Фазовый состав образцов определялся рентгенофазовым анализом (РФА), проводимым с помощью дифрактометра ДРОН 3М, при следующих условиях:  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение,  $I=25$  мкА,  $U=35$  кВ, скорость съемки  $4^\circ/\text{мин}$ , область сканирования углов ( $2\theta$ )  $10\text{--}70^\circ$ .

Характеристики пористой структуры карбонатных прекурсоров медь-алюминиевой оксидной системы (удельная поверхность —  $S_{\text{уд}}$ , суммарный объем пор —  $V_{\text{с}}$ , диаметр пор —  $d_{\text{пор}}$ , распределение пор по размерам) определяли с помощью прибора NOVA Station A. Удельная поверхность в соответствии с методом БЭТ определялась по изотерме тепловой десорбции азота. Перед измерениями навеска образца (0,8...1,2 г) тренировалась в среде газообразного азота в течение 17 часов при температуре  $150^\circ\text{C}$ .

Исследование процессов, протекающих при нагревании карбонатных прекурсоров, проводили с помощью ТГА/ДСК/ДТА термоанализатора SDT Q600 (Научно-аналитический центр Томского политехнического университета). Масса анализируемой навески составляла 15...20 мг. Нагрев со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  проводился в атмосфере воздуха от комнатной температуры до  $1000^\circ\text{C}$ .

### Результаты и обсуждение

В работе представлены результаты исследования продуктов, полученных карбонатным способом [14] в следующих условиях: концентрация раствора электролита (NaCl) — 3 мас. %, температура проведения процесса —  $90^\circ\text{C}$ , плотность тока — 0,5...2,5 А/см<sup>2</sup>.

Исследование влияния плотности тока на характеристики продукта электролиза обусловлено наиболее интенсивным воздействием данного параметра синтеза на электрохимические процессы.

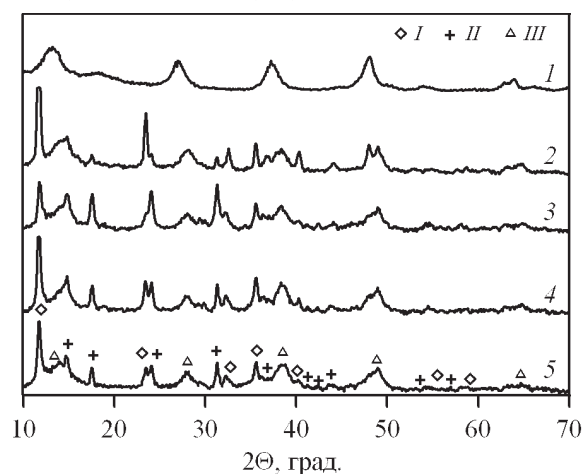
Данные о составе и характеристиках пористой структуры образцов представлены в таблице, а фазовый состав иллюстрируется рентгенограммами, приведенными на рис. 1.

**Таблица.** Характеристики пористой структуры карбонатных прекурсоров медь-алюминиевой оксидной системы

№ обр.	$i$ , А/см <sup>2</sup>	$\alpha^*$	Характеристики продукта	
			$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{уд}$ , см <sup>3</sup> /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

\* Мольное соотношение меди и алюминия

Независимо от плотности тока продуктом электрохимического окисления алюминия является слабокристаллизованный бемит, нечеткие рефлексы которого простираются на несколько удвоенных углов отражения  $2\theta$ . В то же время рефлексы бемита, полученного при плотности тока 0,5 А/см<sup>2</sup> (рис. 1, 1), смещены в сторону меньших значений удвоенного угла отражения  $2\theta$  (больших значений межплоскостного расстояния). Полагаем, это обусловлено большим содержанием воды в составе бемита за счет внедрения молекул воды между слоями его структуры [15].



**Рис. 1.** Рентгенограммы продуктов неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 мас. % при 90 °C и плотности тока: 1) 0,5; 2) 1,0; 3) 1,5; 4) 2,0 и 5) 2,5 А/см<sup>2</sup> (I – Cu–Al/LDH, II – Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, III – Al(OH)<sub>3</sub>)

Оксид меди (I), образующийся при электролизе, во время старения под раствором взаимодействует с растворенным диоксидом углерода воздуха. В результате формируется основной карбонат медь-алюминия (Cu–Al/LDH, LDH – layered double hydroxide, слоистый двойной гидроксид) и ос-

новной карбонат меди – Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [14]. Очень низкое содержание оксида меди в составе образца, полученного при плотности тока 0,5 А/см<sup>2</sup>, не превышающее предел чувствительности рентгенофазового анализа, является причиной отсутствия рефлексов соединений меди на рентгенограмме образца 1. На рентгенограммах образцов, синтезированных при больших значениях плотности тока, четко прописываются рефлексы обеих указанных медьсодержащих фаз. При плотности тока более 1,5 А/см<sup>2</sup> помимо Cu–Al/LDH и основного карбоната меди в состав образца входит оксид меди (II). Поскольку рефлексы оксида меди (II) перекрываются рефлексами Cu–Al/LDH, о наличии указанного оксида в составе образцов можно судить только по изменению окраски образцов до серой и черной по мере роста плотности тока. Согласно данным, приведенным в таблице, соотношение оксидов в составе образцов, полученных при плотности тока более 1,5 А/см<sup>2</sup>, отличается не более чем на 1 %. Изменение окраски от серой до черной с ростом плотности тока в ряду образцов 3–4–5 близкого состава свидетельствует о том, что рост плотности тока не только обуславливает увеличение скорости протекания процесса окисления, но и влияет на состав продукта синтеза. Формируется более активный, менее обводненный оксид меди (I), для которого характерна повышенная реакционная способность, в частности в реакции окисления до оксида меди (II). Поскольку процессы карбонизации и окисления пространственно разделены – рыхлый слой основных карбонатов образуется в верхней части, а оксид меди (II) в нижней части осадка, – процесс окисления протекает параллельно с процессом карбонизации.

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

При рассмотрении влияния плотности тока на удельную поверхность многокомпонентной системы нельзя не учитывать, что данная характеристика существенно зависит от состава системы. В результате неоднозначная зависимость удельной поверхности от плотности тока является следствием взаимно противоположного влияния состава системы и плотности тока.

Большая удельная поверхность, свойственная бемиту, нивелируется оксидом или другими соеди-

нениями меди, для которых не характерны высокие значения  $S_{уд}$ . Содержание оксида меди в составе системы, при котором достигается максимальное значение  $S_{уд}$ , зависит от способа синтеза [16]. По-видимому, содержание оксида меди в составе системы, полученной при плотности тока 1,5 А/см<sup>2</sup> и более, превышает значение, которому соответствует максимальная удельная поверхность. В ряду образцов 3–4–5, имеющих примерно одинаковый состав, реализуются более неравновесные условия проведения процесса, обеспечивающие получение более дисперсного материала с большей удельной поверхностью.

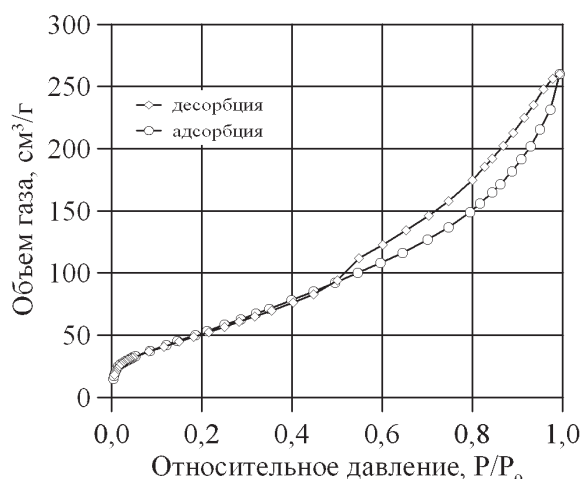


Рис. 2. Изотерма адсорбции-десорбции азота для продукта неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 мас. % при 90 °С и плотности тока 1 А/см<sup>2</sup>

Характеристики пористой структуры рассчитывались по изотермам десорбции азота. Изотермы всех исследованных образцов подобны и, как видно из изотермы образца 2, представленной на рис. 2, по форме относятся к IV типу. Гистерезис, возникающий вследствие капиллярной конденсации и обусловленный различиями в конденсации адсорбтива и его испарении, свидетельствует о мезопористой структуре материала и может иметь различный вид в зависимости от формы пор. Полученные нами образцы имеют гистерезис типа В, характерный для щелевидных пор [17].

Международная классификация пор, принятая ИЮПАК, основана на соответствии каждого интервала размеров пор характерным адсорбционными свойствам, находящим отражение на изотермах адсорбции. Согласно этой классификации, различают микро-, мезо- и макропоры, поперечные размеры которых составляют <2, 2...50, >50 нм, соответственно [17]. Капиллярная конденсация адсорбтива, характерная для наших образцов, возникает в мезопорах.

Если по виду изотермы можно судить только о характере пористой структуры, то гистограммы распределения пор по размерам дают возможность оценить соотношение пор в пределах значений, принятых для данного вида пор.

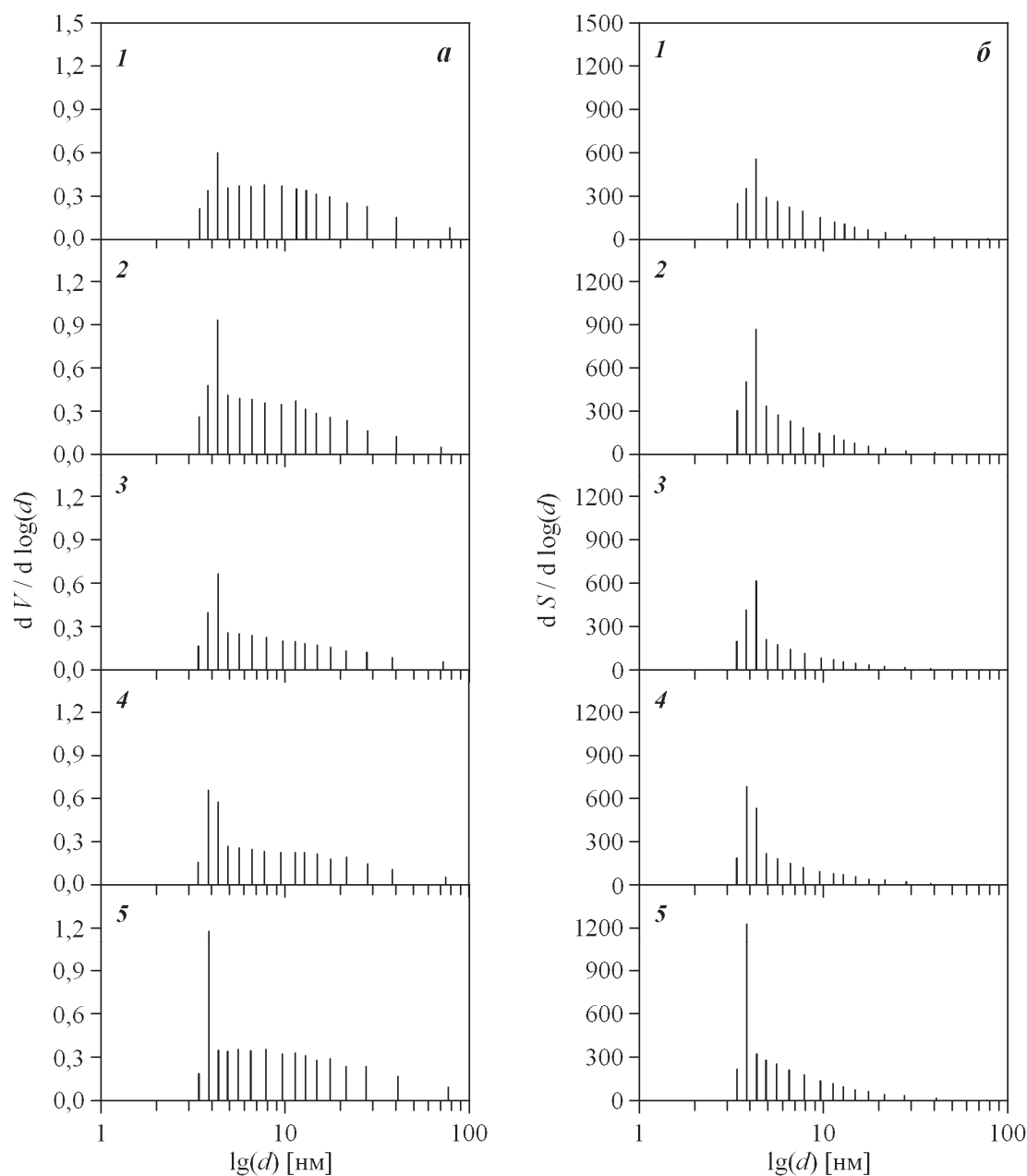
Из гистограмм распределения пор по размерам (рис. 3) видно, что большинство пор в образцах являются мезопорами, доля макропор невелика. В структуре всех образцов наибольший объем имеют поры с условным диаметром ~4 нм, при этом с ростом плотности тока доля этих пор возрастает. Объем более крупных пор во всем мезодиапазоне слабо зависит от их размера и плотности тока.

Для заполнения мелких пор требуется меньшее количество газа; таким образом, при равном объеме пор протяженность мелких пор в пределах мезодиапазона больше, чем протяженность более крупных. Следовательно, в этом случае более мелкие поры вносят больший вклад в удельную поверхность. Это подтверждается распределением удельной поверхности по размерам. При равном объеме пор с размерами более 4 нм с ростом условного диаметра пор удельная поверхность данного вида пор снижается.

Пористая структура материала, в которой преобладают мезопоры над микро- и макропорами, предпочтительна, поскольку такой структуре соответствует оптимальное соотношение удельной поверхности и ее деградации при термообработке. Известно [18], что чем больше размер пор исходного образца, тем меньше относительное сокращение его поверхности при нагреве. При термообработке для микропор характерно резкое уменьшение «высокой» удельной поверхности, а для макропор — незначительная потеря «низкой» удельной поверхности. Таким образом, мезопоры, имеющие «среднее» значение удельной поверхности, настолько малы, что имеют достаточно высокую исходную удельную поверхность, и настолько велики, чтобы не происходило их резкое спекание.

Для получения оксидной системы необходимо проведение термообработки образцов, при которой происходит разложение основных карбонатов. Оценка температур протекания процессов проводилась с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии, совмещенной с термогравиметрическим анализом. Результаты представлены на рис. 4.

При температурах до 100 °С удаляется физически связанная вода. Под воздействием более высоких температур происходит дегидратация бемита до оксида алюминия и разложение основных карбонатов до оксида меди (II) и оксида алюминия. Если для разложения основного карбоната медь-алюминия требуется температура 110...150 °С, то разложение основного карбоната меди начинается только при температуре более 200 °С. Двухступенчатому процессу разложения основного карбоната меди соответствуют два эндозффекта и соответствующие им пики потери массы с максимумами при 240 (дегидратация) и 320 °С (диссоциация). Указанные температурные интервалы согласуются с литературными данными [19]. Разложение бемита происходит в широком интервале температур:



**Рис. 3.** Гистограммы распределения пор (а) и удельной поверхности (б) по размерам для продукта неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 мас. % при 90 °С и плотности тока: 1) 0,5; 2) 1,0; 3) 1,5; 4) 2,0; 5) 2,5 А/см²

350...500 °С. Интенсивности эндоэффектов и пиков потери массы коррелируют с относительным содержанием фаз в образце согласно результатам рентгенофазового анализа.

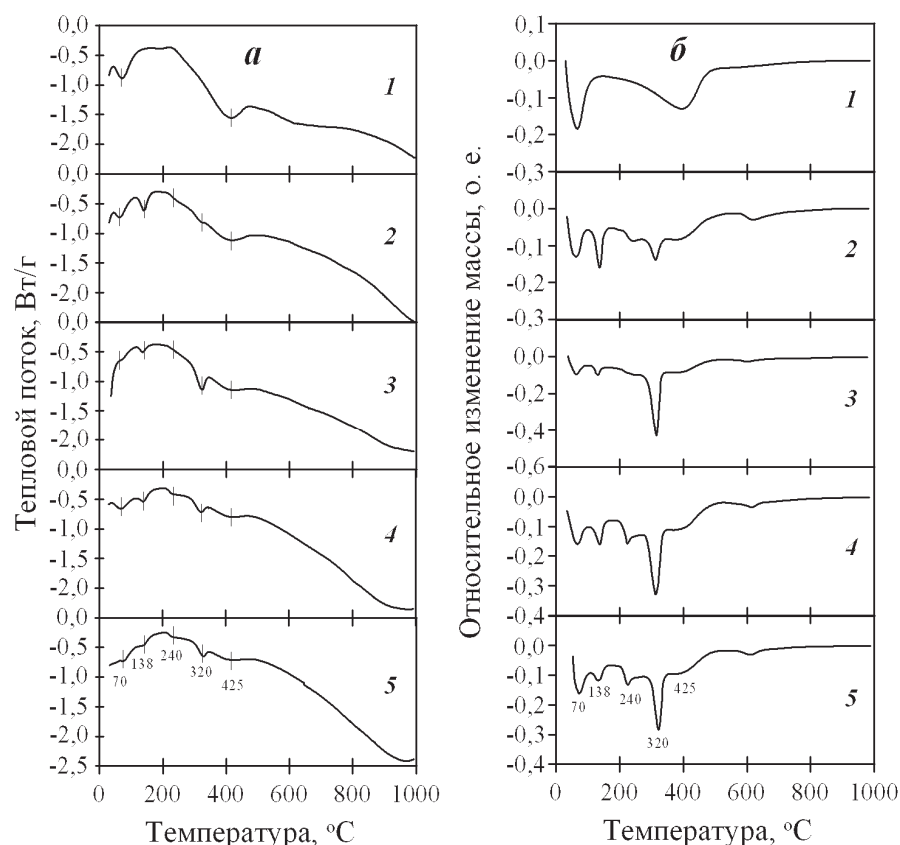
#### Выводы

1. Исследование текстуры карбонатных прекурсоров медь-алюминиевой оксидной системы, полученных из продуктов электролиза металлических меди и алюминия под действием переменного тока, показало влияние плотности тока на характеристики пористой структуры.

2. Установлено, что независимо от плотности тока карбонатный прекурсор обладает преимущественно мезопористой структурой. При этом с ростом плотности тока увеличивается доля пор с размерами ~ 4 нм.

3. Показана корреляция температурных интервалов процессов разложения основных карбонатов с литературными данными.

*Работа по исследованию карбонатных прекурсоров с помощью ТГА/ДСК/ДТА термоанализатора SDT Q600 выполнена в Научно-аналитическом центре ТПУ при поддержке гранта ФЦП ГК № 16.552.11.7063.*



**Рис. 4.** Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии (а) и термогравиметрического анализа (б) для продукта неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 мас. % при 90 °С и плотности тока: 1) 0,5; 2) 1,0; 3) 1,5; 4) 2,0; 5) 2,5 А/см²

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Vielstich W., Lamm A., Gasteiger H.A. Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications, 4-Volume Set. – Wiley, N.Y., 2003. – V. 3. – P. 2. – P. 190–201.
- Kovanda F., Jiratoва K. Supported layered double hydroxide-related mixed oxides and their application in the total oxidation of volatile organic compounds // Applied Clay Science. – 2011. – V. 53. – Iss. 2. – P. 305–316.
- Segal S.R., Anderson K.B., Carrado K.A., Marshall Ch.L. Low temperature steam reforming of methanol over layered double hydroxide-derived catalysts // Applied Catalysis A: General. – 2002. – V. 231. – Iss. 1–2. – P. 215–226.
- Massa P.A., Ayude M.A., Fenoglio R.J., Gonzalez J.F., Haure P.M. Catalyst systems for the oxidation of phenol in water // Latin American Applied Research. – 2004. – V. 34. – № 3. – P. 133–140.
- Changa W., Shena Y., Xiea A., Tong W. Preparation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Supported Nano-Cu<sub>2</sub>O Catalysts for the Oxidative Treatment of Industrial Wastewater // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2009. – V. 83. – № 13. – P. 2308–2312.
- Bradu C., Frunza L., Mihalche N., Avramescu S.-M., Neață M., Udrea I. Removal of Reactive Black 5 azo dye from aqueous solutions by catalytic oxidation using CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Applied Catalysis B: Environmental. – 2010. – V. 96. – № 3. – P. 548–556.
- Зырянов В.В. Механохимический синтез сложных оксидов // Успехи химии. – 2008. – Т. 77. – № 2. – С. 107–137.
- Сычев А.Е., Мерзжанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов // Успехи химии. – 2004. – № 2. – С. 157–170.
- 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.
- Стайлз Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика / пер. с англ.; под ред. А.А. Слинкина. – М.: Химия, 1991. – 240 с.
- Ермоленко Н.Ф., Эфрос М.Д. Регулирование пористой структуры окисных адсорбентов и катализаторов. – Минск: Наука и техника, 1971. – 288 с.
- Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. – 470 с.
- Коробочкин В.В., Усольцева Н.В., Балмашнов М.А. Электрохимический синтез медь-алюминиевой оксидной системы в неравновесных условиях // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 11 (1). – С. 143–147.
- Коробочкин В.В., Усольцева Н.В., Балмашнов М.А. Фазовый состав наноразмерных продуктов неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321. – № 3. – С. 59–63.
- Дзисько В.А., Карнаухова А.П., Тарасова Д.В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. – Новосибирск: Наука, 1978. – 384 с.
- Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. – М.: Химия, 1991. – 176 с.
- Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / пер. с англ. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
- Комаров В.С., Дубницкая И.Б. Физико-химические основы регулирования пористой структуры адсорбентов и катализаторов. – Минск: Наука и техника, 1981. – 336 с.
- Britto S., P. Kamath V. Thermal, solution and reductive decomposition of Cu–Al layered double hydroxides into oxide products // Journal of Solid State Chemistry. – 2009. – V. 182. – Iss. 5. – P. 1193–1199.

Поступила 19.12.2012 г.