

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**

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Томск – 2017

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Коробочкин Валерий Васильевич

Официальные оппоненты: **Кольцова Элеонора Моисеевна,**
доктор технических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева), г. Москва, заведующий кафедрой информационных компьютерных технологий

Образцова Елена Юрьевна,
кандидат технических наук,
ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «ТГТУ»), г. Тамбов, доцент кафедры «Химия и химические технологии»

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова» (ЮРГПУ (НПИ)), г. Новочеркасск

Защита состоится «26» сентября 2017 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 на базе ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 43, корпус 2, 117 ауд.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте: <http://portal.tpu.ru/council/915/worklist>

Автореферат разослан «__» _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.269.08



Ивашкина Е.Н.

Общая характеристика работы

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 алюминийсодержащими 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 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 аппаратного обеспечения электрохимического окисления металлических меди и алюминия, и аппаратурно-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 % 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 6–7 раз (до $0,16\text{--}0,68 \text{ г/}(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$) и в 2,5–4,5 раза (до $0,6\text{--}0,7 \text{ г/}(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$), соответственно, при всех исследуемых интервалах концентрации хлорида натрия (3–25 % мас.) и температуры ($50\text{--}90^\circ\text{C}$) 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 $1,5 \text{ А/см}^2$ вызывает рост скорости окисления меди от $0,001\text{--}0,004 \text{ г/}(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$ до $0,06\text{--}0,64 \text{ г/}(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$ 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 $0,5\text{--}2,0 \text{ А/см}^2$ и температуре электролиза в интервале $50\text{--}90^\circ\text{C}$ образуется дисперсный материал, состоящий из оксида меди (Cu_2O) с наноразмерными кристаллами и рентгеноаморфного оксигидроксида алюминия (AlOOH), и содержащий от 0,8 до 32,0 % мас. Cu_2O , 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 (Cu₂O, 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. Cu₂O.

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.

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/см²) со скоростью 0,01–0,16 и 0,30–0,35 г/(см²·ч), соответственно. Скорость окисления алюминия, определяемая диффузионными процессами, в 2–30 раз превышает скорость окисления меди, зависящую от скорости электрохимических реакций.

2. Положение о граничных значениях плотности тока (0,5–2,0 А/см²), обеспечивающих протекание процесса совместного электрохимического окисления меди и алюминия с использованием переменного тока со скоростью 0,01–0,68 и 0,16–0,70 г/(см²·ч), соответственно, при всех исследуемых интервалах концентрации хлорида натрия (3–25 % мас.) и температуре 50–90 °С за счет интенсификации процесса.

3. Положение о влиянии состава дисперсных материалов, полученных электрохимическим окислением меди и алюминия, содержащих оксид меди (I) (Cu₂O) с наноразмерными кристаллами и рентгеноаморфный оксигидроксид алюминия (AlOOH), на их пористую структуру. С ростом содержания оксида меди (I) в диапазоне 0,8–32,0 % мас. площадь удельной поверхности и

суммарный объем пор уменьшаются от 300 до 215 м²/г и от 0,77 до 0,35 см³/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 °С площадь удельной поверхности, составляющая 70–147 м²/г, превышает площадь удельной поверхности аналогичных продуктов, полученных методом осаждения в 6–10 раз за счет сохранения пор с размерами 10–50 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.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе представлен аналитический обзор современных способов получения оксидов металлов. Показано, что синтез в нестационарных условиях позволяет получать высокодисперсные продукты, дефектная структура и высокий запас внутренней энергии которых обуславливают их высокую реакционную способность как по отношению к фазовым превращениям, так и при использовании их в различных процессах. Рассмотрены основные области применения материалов на основе оксидов меди и алюминия. Проведенный анализ научной литературы позволил обосновать цель и задачи работы.

Во второй главе представлены характеристика исходных и вспомогательных веществ, используемых для получения дисперсных материалов с наноразмерными медь- и алюминийсодержащими фазами.

Исследование влияния плотности переменного тока, температуры, состава и концентрации раствора электролита на скорость окисления металлических электродов проводилось на экспериментальной лабораторной установке, схема которой представлена на рис. 1.

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

$$m_i^{H_2} = G_e \cdot n_{H_2} \cdot \rho_{H_2}^t \cdot \tau_i, \quad (1)$$

где $m_i^{H_2}$ – масса выделившегося водорода за i -й отрезок времени, г; G_e – 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, $\text{г}/\text{дм}^3$; τ_i – интервал времени, с.

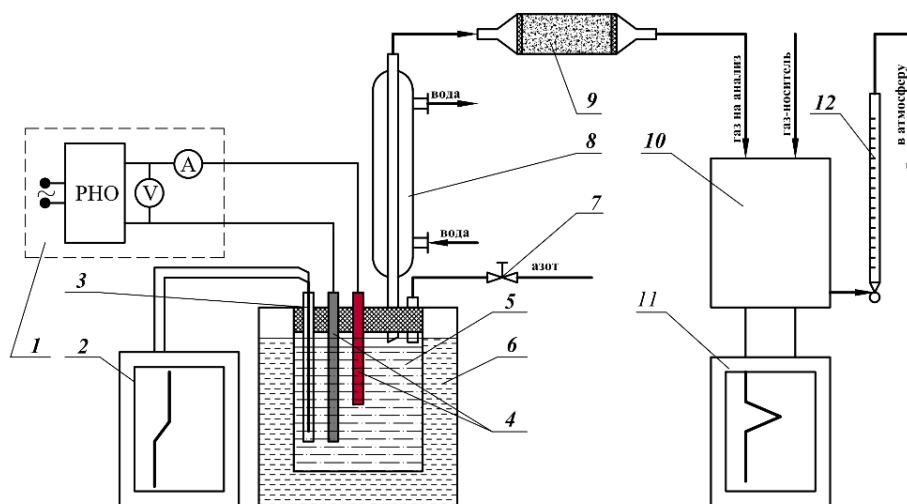


Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки для получения оксидов металлов:

- 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.

Количества окисленных меди и алюминия в единицу времени рассчитываются по формуле:

$$m_i^{Me} = \frac{M_{Me}}{M_{H_2}} \cdot m_i^{H_2}, \quad (2)$$

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

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

$$q = \frac{m_{Me}}{S_{Me} \cdot \tau}. \quad (3)$$

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

В работе использовали весовой метод определения скорости по уравнению 3, поскольку при совместном окислении меди и алюминия отсутствует возможность полностью разделить потоки водорода, образующегося при окислении металлов разной природы.

В третьей главе представлены результаты исследования влияния параметров электролиза (состав электролита, концентрация раствора электролита, плотность тока, соотношение плотностей тока, температура) на скорость процесса электрохимического окисления меди и алюминия.

Требованиям, предъявляемым к электролитам для совместного электрохимического окисления меди и алюминия, в наибольшей степени удовлетворяет хлорид натрия. Скорость окисления меди возрастает с увеличением плотности тока на алюминиевом электроде (i_{Al}) и достигает наибольших значений при $i_{Al} = 1,5 \text{ A/cm}^2$, в то же время скорость окисления

алюминия не зависит от плотности тока на медном электроде (i_{Cu}), а определяется только плотностью тока на алюминиевом электроде (рис. 2).

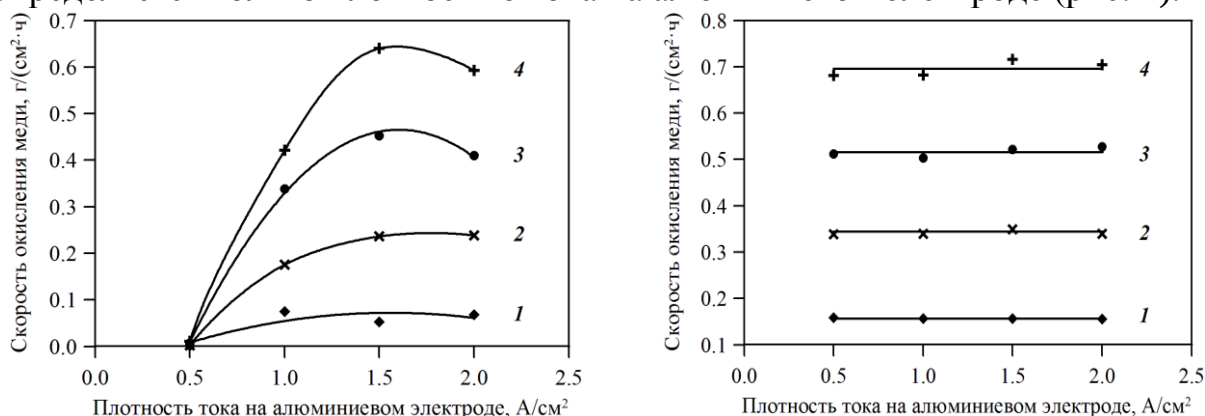


Рисунок 2 – Зависимость скорости электрохимического окисления в растворе NaCl (3 % мас., 90 °С) одного металла от плотности тока на другом металле при плотности тока на окисляемом металле 0,5 (1); 1,0 (2); 1,5 (3); 2,0 (4) А/см²

В процессе электролиза рабочая поверхность алюминия уменьшается в большей степени, чем меди, следовательно, несмотря на равенство начальных значений i_{Cu} и i_{Al} , в процессе электролиза плотность тока на алюминии достигает значения, при котором скорость окисления меди максимальна. Таким образом, дальнейшие исследования проводились при одинаковых значениях плотности тока на электродах разной природы.

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 °С. Зависимость скорости окисления меди от концентрации раствора хлорида натрия имеет сложный вид, максимальная скорость окисления меди (0,16 г/(см²·ч)) достигается при проведении процесса электролиза в растворе с концентрацией 3 % мас. Температурная зависимость скорости окисления меди проходит через максимум при температурах 70–90 °С, температура достижения максимальной скорости зависит от концентрации раствора электролита (рис. 3).

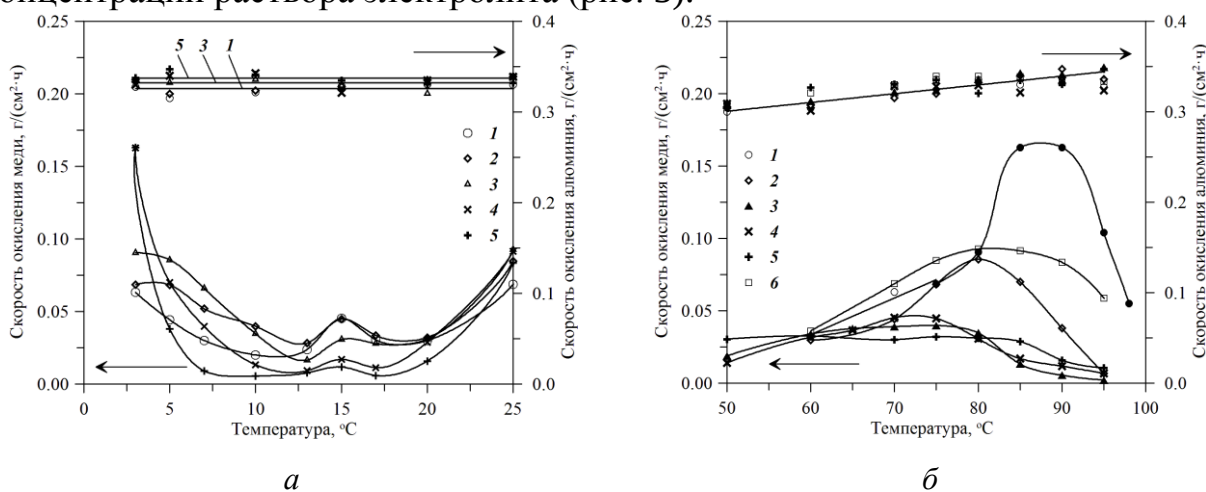


Рисунок 3 – Зависимость скоростей совместного электрохимического окисления меди и алюминия от концентрации раствора хлорида натрия (а) и температуры (б) при $i = 1$ А/см²:

а – $t = 70$ (1), 75 (2), 80 (3), 85 (4), 90 °С (5);

б – $C_{NaCl} = 3$ (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5) и 25 % мас. (6)

Кажущаяся энергия активации, отличающаяся от истинной на величины теплоты адсорбции, гидратации, кристаллизации и других процессов, участвующих в превращениях промежуточных продуктов электрохимического окисления металлов, определялась по графикам, построенным в координатах $\ln q - 1/T$, выражающим зависимость скорости процесса от температуры.

Поскольку скорость окисления алюминия не зависит от концентрации раствора электролита, кажущаяся энергия активации составляет 3,4 кДж/моль. Величина кажущейся энергии активации при окислении меди определяется условиями проведения процесса электролиза. При температурах ниже, чем температура максимума скорости окисления меди, энергия активации принимает значения 2–56 кДж/моль, а при температуре выше максимума – 30–200 кДж/моль.

В четвертой главе представлены результаты исследования состава продуктов электрохимического окисления меди и алюминия и его изменения в процессе старения; характеристик пористой структуры (площадь удельной поверхности – $S_{уд}$, суммарный объем пор – V_{Σ} , распределение пор по размерам); изменения пористой структуры при термообработке.

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. 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.

При карбонатном способе продукт синтеза состоит из гидрата двойного основного карбоната меди и алюминия $Cu_{2,5}Al_2C_{1,7}O_{8,9} \cdot 5,2H_2O$, имеющего структуру типа гидроталькита (соединение из класса слоистых двойных гидроксидов – layered double hydroxides, обозначенное как Cu-Al/LDH), основного карбоната меди $Cu_2(OH)_2CO_3$ и слабоокристаллизованного бемита, для которого не характерно образование карбонатов на воздухе (рис. 4а). Образование углеродсодержащих соединений металлов подтверждается результатами ИК-спектроскопии: повышенное поглощение при 3735, 1620, 1435, 818 cm^{-1} достоверно свидетельствует о наличии гидрокарбоната меди (II) в составе образца. Интенсивное взаимодействие карбонат-ионов с каркасом структуры слоистого двойного гидроксида вызывает смещение полос валентных колебаний группы CO_3^{2-} на ИК-спектрах в сторону меньших значений волнового числа. Идентифицировать слоистый двойной гидроксид в составе образца позволило плечо при 1364 cm^{-1} у полосы поглощения с максимумом при 1390 cm^{-1} .

Продукт неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия, высушенный при остаточном давлении 3–5 кПа, состоит из оксида меди (I) (Cu_2O) и оксигидроксида алюминия (бемита – $AlOOH$) (рис. 4б).

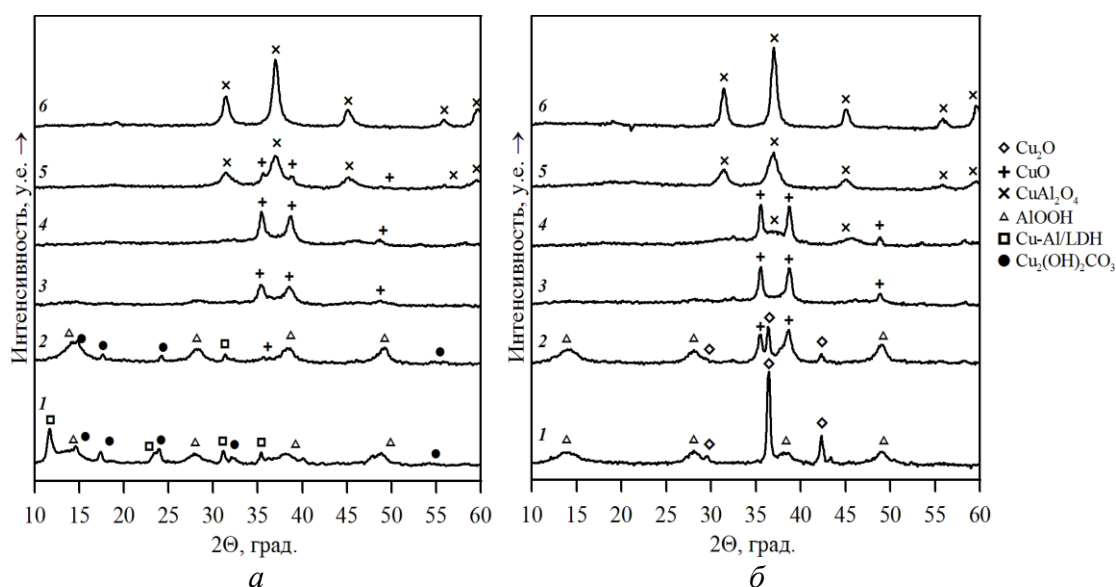


Рисунок 4 – Рентгенограммы продуктов электрохимического окисления меди и алюминия, полученных карбонатным (а) и оксидным (б) способами после термообработки при 110 (1), 250 (2), 400 (3), 650 (4), 800 (5), 900 (6) °С

Нечеткие рефлексы бемита шириной 4–5 2θ свидетельствуют о том, что бемит является слабоокристаллизованным. Это также подтверждается результатами расчета размера частиц бемита, согласно которым область когерентного рассеяния бемита составляет 3–4 нм. Для первичных частиц оксида меди (I) по результатам расчета характерны несколько большие размеры (15–20 нм).

Из результатов термического анализа продукта совместного окисления меди и алюминия, представленных на рис. 5, следует, что дегидратация бемита с образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит в широком интервале температур (100–500 °С). Cu_2O окисляется до CuO в том же интервале температур (230–320 °С), что Cu_2O , полученный в результате индивидуального окисления меди (рис. 5б). Об этом свидетельствует экзоэффект в указанном интервале. Также, уменьшение массы за счет дегидратации бемита в данном интервале температур значительно компенсируется окислением Cu_2O .

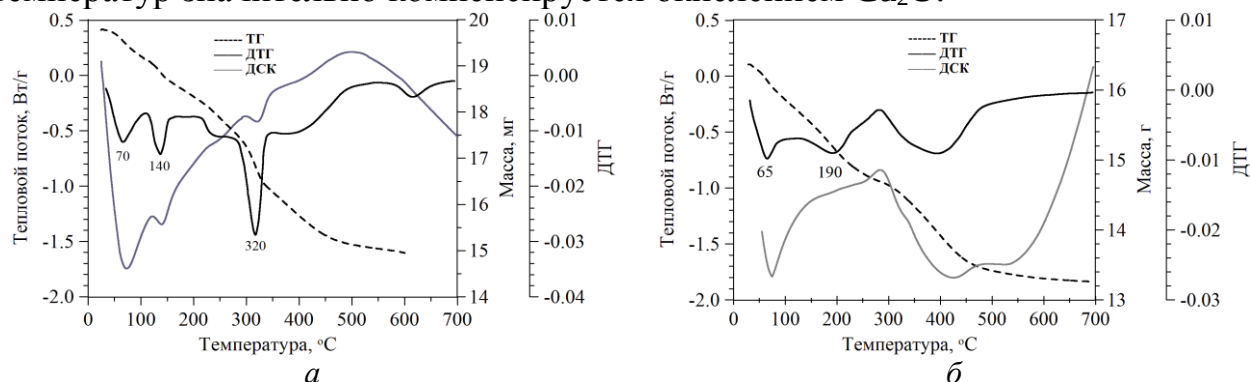


Рисунок 5 – ТГ/ДСК анализ продуктов электрохимического окисления меди и алюминия в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 % мас. при плотности тока 1 А/см² после карбонизации в растворе (а) и сушки при остаточном давлении 3–5 кПа (б)

Слоистый двойной гидроксид меди и 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 (рис. 5а). При разложении гидроксокарбонатов выделяются оксид углерода (IV) и пары воды. При более высоких температурах происходит дегидратация бемита до гамма-оксида алюминия и твердофазное взаимодействие оксидов металлов с образованием шпинели.

Карбонатный способ позволяет получать при термообработке менее окристаллизованный CuO, поскольку его рефлексы являются более широкими и менее четкими, чем рефлексы CuO, образующегося при окислении Cu₂O. В то же время взаимодействие CuO с γ -Al₂O₃, являющимся продуктом дегидратации бемита, протекает при более высоких температурах. Об этом свидетельствуют рефлексы медь-алюминиевой шпинели (CuAl₂O₄) меньшей интенсивности на рентгенограмме образца, подвергнутого термообработке при 650 °С, и наличие рефлексов непрореагировавшего CuO на рентгенограмме образца после термообработки при 800 °С в то время, как при данной температуре, согласно результатам РФА, единственным медьсодержащим соединением в составе образца, полученного оксидным способом, является медь-алюминиевая шпинель.

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 20,0 % мас., а при увеличении плотности тока в интервале 0,5–2,0 А/см² возможно получение материала с содержанием Cu₂O до 32 % мас.

В результате термообработки продукта электролиза при температуре 500 °С независимо от условий поведения процесса образуются CuO, γ -Al₂O₃. Содержания CuO изменяется от 1,3 до 24,6 % мас. при изменении концентрации и температуры и от 1,2 до 38,0 % мас. с увеличением плотности тока.

Продукт неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия образован не отдельными частицами с размерами, указанными выше, а представляет собой агломераты (рис. 6, II), образующиеся вследствие стремления минимизировать поверхностную энергию, обусловленную большой поверхностью раздела, наличием неравновесных фаз и повышенным содержанием дефектов кристаллической структуры.

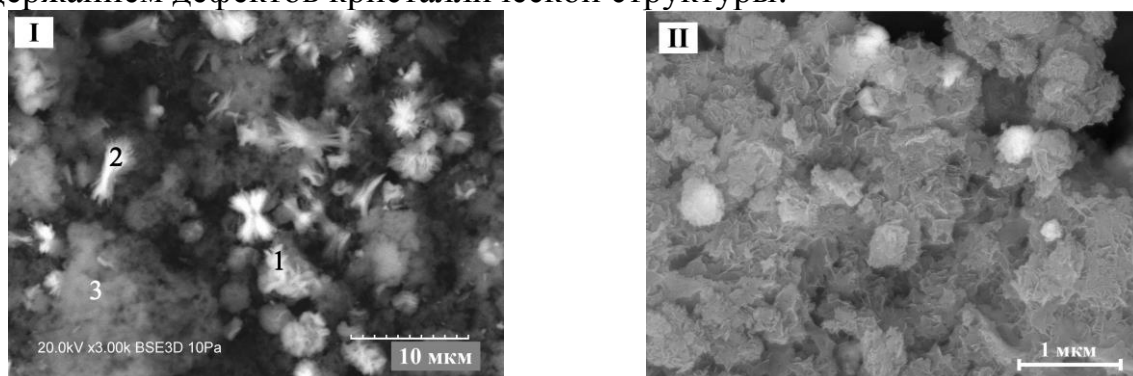


Рисунок 6 – Микрофотографии продуктов электрохимического окисления меди и алюминия, полученных карбонатным (I) и оксидным (II) способами при увеличении 3000 (I) и 25 000 (II)

Образец, полученный карбонатным способом, включает агрегированные пластинки Cu-Al/LDH, иголки, состоящие из основного карбоната меди и бемита, и бесформенные агломераты бемита (рис. 6, I).

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. 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. При термообработке средний диаметр пор увеличивается (рис. 7). Изменение пористой структуры продукта, полученного карбонатным способом, в значительной степени определяется фазовыми превращениями. 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. Спекание материала при 650 °С ответственно за исчезновение большей части пор с размерами 3,8 нм и увеличение объема пор с размерами более 21,4 нм. 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 является следствием протекания твердофазной реакции образования шпинели и обуславливает значительное снижение объема пор.

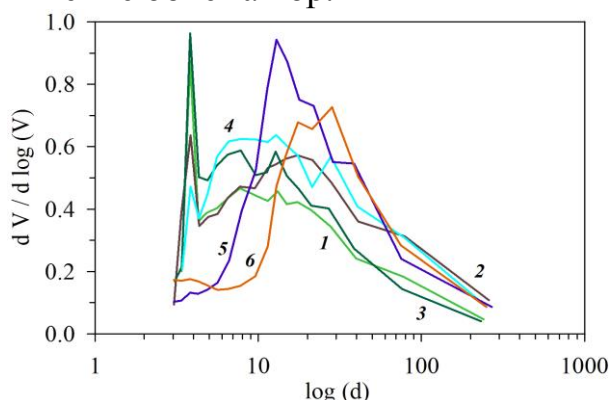


Рисунок 7 – Распределение пор по размерам продукта электрохимического окисления меди и алюминия, полученного карбонатным способом, после термообработки при 110 (1), 250 (2), 400 (3), 650 (4), 800 (5), 900 (6) °С

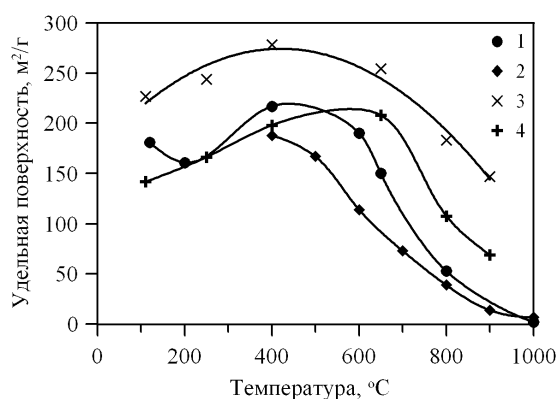


Рисунок 8 – Зависимость площади удельной поверхности от температуры:

- 1 – соосаждение из нитратов меди и алюминия, барботаж CO_2^* ; 2 – соосаждение из нитрата меди и алюмината натрия содой**;
- 3 – карбонатный способ; 4 – оксидный способ

* Alejandro A., Medina F., Rodriguez X. et al. // Journal of Catalysis. 1999 Vol. 188. Is. 2. P. 311–324.

** US 6916457. Preparation and use of non-chrome catalysts for Cu/Cr catalyst application. Jianping Chen. 12.07.2005.

Термообработка образцов в интервале 110–900 °С вызывает изменение характеристик пористой структуры (рис. 8). С ростом температуры площадь удельной поверхности образцов, полученных карбонатным (S_C) и оксидным (S_V) способами, увеличивается и достигает максимальных значений при 400 °С ($S_C = 278,2 \text{ м}^2/\text{г}$) и 650 °С ($S_V = 208,1 \text{ м}^2/\text{г}$), соответственно. Дегградация 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 °С площадь удельной поверхности уменьшается по сравнению с исходными значениями на 35,2 % (S_C) и 51,4 % (S_V).

Из литературных данных следует, что при использовании метода осаждения для получения оксидов металлов образец, содержащий слоистый двойной гидроксид, характеризуется бóльшим значением $S_{y\partial}$ (рис. 8, 1), чем образец, состоящий из оксидов металлов (рис. 8, 2). Однако, природа прекурсора нивелируется при спекании с формированием шпинели: прокаливание при температуре более 600 °С приводит к значительному снижению $S_{y\partial}$, а после термообработки при 1000 °С $S_{y\partial}$ образца, полученного из слоистого двойного гидроксида (рис. 8, 1), принимает более низкое значение, чем $S_{y\partial}$ образца, синтезированного из оксидов (рис. 8, 2).

Продукт электрохимического окисления меди и алюминия, полученный оксидным способом, в интервале температур до 500 °С обладает более низкими значениями $S_{y\partial}$ (141,8–198,2 м²/г), чем образец, полученный соосаждением и содержащий слоистый двойной гидроксид (181–217 м²/г). Однако, в результате термообработки при более высоких температурах $S_{y\partial}$ снижается в меньшей степени. В результате, после обработки при 900 °С $S_V=68,9$ м²/г, а $S_{y\partial}$ образцов, полученных соосаждением и содержащих оксиды металлов (рис. 8, 2) и слоистый двойной гидроксид (рис. 8, 1), составляют 14 и ~ 25 м²/г, соответственно. Таким образом, оксидный способ позволяет получать материал на основе оксидов меди и алюминия, S_V которого выше в 2,8 в 4,9 раза, соответственно. Продукт электрохимического окисления металлов, содержащий слоистый двойной гидроксид (рис. 8, 3), характеризуется более высоким значением S_C 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 (рис. 8, 1 и 2) в 6 и 10 раз, соответственно.

Оксид меди (II) и бемит, образующиеся в результате разложения 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.

В пятой главе представлена методика расчёта параметров процесса и аппарата совместного электрохимического окисления металлических меди и алюминия с использованием переменного тока, предложена аппаратурно-технологическая схема получения дисперсного материала с наноразмерными медь- и алюминийсодержащими фазами.

Общая рабочая поверхность электродов, необходимая для обеспечения заданной производительности, равна сумме поверхностей медного и алюминиевого электродов:

$$S_{об} = S_{Cu} + S_{Al}, \quad (4)$$

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:

$$I_{об} = i_{Cu} \cdot S_{Cu_i} = i_{Al} \cdot S_{Al_i}, \quad (5)$$

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

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

$$\Pi = \Pi_{CuO} + \Pi_{Al_2O_3}. \quad (6)$$

Производительность по индивидуальным оксидам металлов можно выразить через скорость окисления металла, определенную экспериментально, следующим образом:

$$\Pi_{CuO} = C_{Cu} \cdot q_{Cu} \cdot S_{Cu}, \quad (7)$$

$$\Pi_{Al_2O_3} = C_{Al} \cdot q_{Al} \cdot S_{Al}, \quad (8)$$

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, кг/(м² ч); S_{Cu} , S_{Al} – рабочая поверхность медного и алюминиевого электрода, соответственно, м².

Определяющую роль в поддержании стабильного стационарного режима электролиза играет постоянство концентрации раствора электролита. В процессе окисления металлических меди и алюминия расходуется вода, что приводит к увеличению концентрации раствора электролита при электролизе.

Общий расход воды, определяемый составом продукта электролиза, рассчитывается по уравнению:

$$G_{об}^{H_2O} = G_{Cu}^{H_2O} + G_{Al}^{H_2O} = G_{Cu}^{H_2O} = C_{Cu}^* \cdot q_{Cu} \cdot S_{Cu} + G_{Al}^{H_2O} = C_{Al}^* \cdot q_{Al} \cdot S_{Al}, \quad (9)$$

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 NaCl образуются Cu₂O и 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 (7) и (8) по соответствующему компоненту продукта электрохимического окисления меди и алюминия, получаем:

$$G_{об}^{H_2O} = C_{Cu}^* \frac{\Pi_{Cu}}{C_{Cu}} + C_{Al}^* \frac{\Pi_{Al}}{C_{Al}}. \quad (10)$$

Количество выделяемого тепла в процессе электролиза превышает суммарные затраты на нагрев всех материальных потоков. Установлено уравнение определения количества избыточного тепла, которое необходимо отводить для поддержания оптимальной температуры процесса. Расход требуемой для этого охлаждающей воды G^{xl} определяется через значения основных параметров процесса при периодическом режиме работы с помощью выражения:

$$G^{эл} = \frac{0,95W_m - t_{онм} \cdot (Ac_p^{эл} + Bc_p^{H_2} + Dc_p^{H_2O} + F) - Ac_p^{эл}t_n - Dc_p^{H_2O}t_p^{H_2O}}{c_p^{H_2O}(t_k - t_n)}, \quad (11)$$

где W_m – энергия, выделяющаяся в виде «джоулева» тепла, Вт; $t_{онм}$ – температура процесса, °C; t_k и t_n – начальная и конечная температуры охлаждающей воды, соответственно, °C; $c_p^{эл}$, $c_p^{H_2}$, $c_p^{H_2O}$ – удельная теплоемкость раствора электролита, водорода и воды, соответственно, Дж/(кг·K).

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

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

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

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

где ε – доля дисперсионной среды (раствора электролита) в составе суспензии, определяется экспериментально.

На основе проведённых расчётов, с учётом технологических особенностей процесса, предложена аппаратурно-технологическая схема получения материалов с наноразмерными фазами оксидов меди и алюминия, позволяющая достичь поставленной цели (рис. 9).

Аппаратурно-технологическая схема включает в себя аппарат для подготовки раствора электролита 1, электролизёр 5 для получения оксидов металлов, фильтровальный аппарат 6, сушильно-прокалочную печь 7 и аппарат для компактирования порошков 8. Достоинством данной схемы является то, что она легко вписывается в уже существующие производства.

С целью предотвращения карбонизации материала и сохранения фазового состава нутч-фильтр следует заменить на центрифугу, а термообработку проводить при остаточном давлении 3–5 кПа. Для этого сушильно-прокалочная печь должны быть герметичной и соединена с вакуум-насосом.

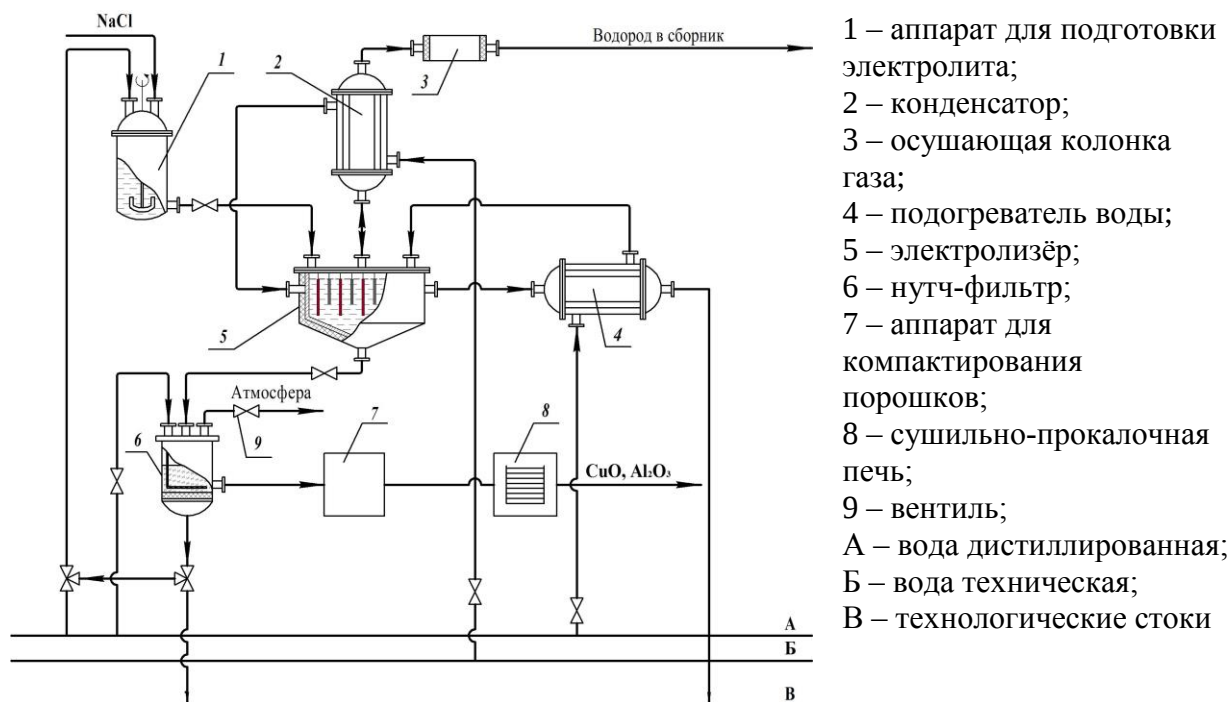


Рисунок 9 – Аппаратурно-технологическая схема получения дисперсных материалов с наноразмерными медь- и алюминийсодержащими фазами

В заключении сформулированы результаты исследований процесса совместного электрохимического окисления меди и алюминия под действием переменного тока, а также исследований фазового состава и характеристик пористой структуры продуктов электролиза; даны рекомендации по использованию дисперсных материалов с наноразмерными медь- и алюминийсодержащими фазами в каталитических процессах конверсии СО и органических соединений.

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 °С 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 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.

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 гидрокарбонатов, 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 010–50 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 аппаратно-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.

Основные результаты опубликованы в работах:

Статьи в центральной печати (список ВАК):

1. **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.

2. **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.

3. **Усольцева, Н.В.** Карбонизация продукта неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия / Н.В. Усольцева, В.В. Коробочкин, М.А. Балмашнов, А.С. Долинина // Известия Томского политехнического университета. Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 324. – № 3. – С. 118–126.

4. **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.

5. **Усольцева, Н.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.

6. **Усольцева, Н.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.

7. **Усольцева, Н.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.

8. **Усольцева, Н.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 Томского политехнического университета. Химия. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 13 – 16.

9. **Usoltseva, N.V.** Infrared spectra investigation of CuO-Al₂O₃ precursors produced by electrochemical oxidation of copper and aluminum using alternating current / N.V. Usoltseva, V.V. Korobochkin, A.S. Dolinina, A.M. Ustyugov // Key Engineering Materials. – 2016. – Vol. 712. – P. 65 – 70.

10. **Usoltseva, N.V.** Solution transformation of the products of AC electrochemical metal oxidation / N.V. Usoltseva, V.V. Korobochkin, M.A. Balmashnov, A.S. Dolinina // Procedia Chemistry. – 2015. – Vol. 15. – P. 84 – 89.

11. **Usoltseva, N.V.** AC electrochemical copper and aluminum oxidation in sodium acetate solutions / N.V. Usoltseva, V.V. Korobochkin, M.A. Balmashnov, A.S. Dolinina // Procedia Chemistry. – 2014. – V. 10. – P. 314–319.

12. **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. – V. 10. – P. 320 – 325.

Другие публикации:

1. **Усо́льцева, Н.В.** Компактирование нанопорошков, полученных электрохимическим окислением меди и алюминия под действием переменного тока // Ломоносов-2016: Материалы Международного молодежного научного форума. 11–15 апреля 2016 г. – М.: МАКС Пресс, 2016. – С. 1.

2. **Усо́льцева, Н.В.** О влиянии природы медьсодержащих соединений на пористую структуру продуктов неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия / Н.В. Усо́льцева, В.В. Коробочкин // Моделирование структур, строение вещества, нанотехнологии» (MSN III): Сборник Материалов III Международной конференции, посвященной 75-летию профессора Головнева Ю.Ф. 18–21 апреля 2016 г. – Тула: Изд-во Тул. гос. пед. ун-та им. Л.Н. Толстого, 2016. – С. 150 – 153.

3. **Усо́льцева, Н.В.** Влияние ионного состава электролита на закономерности неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия / Н.В. Усо́льцева, В.В. Коробочкин // Тезисы докладов VIII Всероссийской (с международным участием) научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». г. Плес, Ивановская обл. 19–23 сентября 2016 г. – Иваново: Ивановский государственный химико-технологический университет, 2016. – С. 154.

4. **Усо́льцева, Н.В.** Термический анализ медьсодержащих оксидных систем, полученных электрохимическим окислением металлов / Н.В. Усо́льцева, А.С. Долинина, И.В. Фролова // *Proceeding of International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2016)*. St. Petersburg, Russia. September 16–23, 2016. Vol. 1. – St. Petersburg: SPbPU Publishing, 2016. – P. 455 – 458.

5. **Usoltseva, N.V.** Features of pore structure of the products of AC electrochemical oxidation of copper and aluminium / N.V. Usoltseva, V.V. Korobochkin // *Современные тенденции развития науки и производства: Сборник материалов II Международной дистанционной научно-практической конференции*. 15–16 января 2015 г. – Кемерово: Типография ТД «Азия-принт», 2015. – С. 109 – 112.

6. **Usoltseva, N.V.** Electrochemical Method of LDH-Derived Copper-Aluminium Nano-Oxide System Production / N.V. Usoltseva, V.V. Korobochkin // *Programme and Abstracts of Russian-German Forum Nanotechnology*. May, 21–24, 2013. – Tomsk: TPU Press. – P. 56.

7. **Усо́льцева, Н.В.** Самопроизвольная карбонизация в растворе продукта неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия / Н.В. Усо́льцева // Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем (Крестовские чтения): Тезисы докладов VIII Всероссийской школы-конференции молодых ученых. 7–11 октября 2013 г. – Иваново: Редакционно-издательский сектор ИХР РАН, 2013. – С. 143 – 144.

8. **Усо́льцева, Н.В.** Влияние состава продукта неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия на его микроструктуру / Н.В. Усо́льцева, В.В. Коробочкин // Физика и химия наноразмерных систем: Сборник тезисов докладов Всероссийской молодежной конференции, г. Екатеринбург, 13–17 ноября 2012 г. – Екатеринбург: УрФУ, 2012. – С. 69 – 70.

9. **Усо́льцева, Н.В.** Взаимное влияние меди и алюминия на их электрохимическое окисление под действием переменного тока / Н.В. Усо́льцева // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XI Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов, 12–14 мая 2010 г., г. Томск. – С. 168 – 170.

10. **Усо́льцева, Н.В.** Электрохимический синтез нанокристаллической медь-алюминиевой оксидной системы на переменном токе промышленной частоты / Н.В. Усо́льцева, М.А. Балмашнов // *Международный форум по нанотехнологиям Rusnanotech09: Сборник тезисов докладов участников Второго международного конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий*. 6–8 октября 2009 г. Москва, 2009. – С. 666 – 667.

Подписано в печать 22.06.2017.

Формат 60х84/16.

Бумага «Svetocopy», «ColorCopy». Печать XEROX.

Усл.печ.л. 1,39. Уч. –изд.л. 1,0.

Заказ 2/23.06.17 – 58. Тираж 120 экз.



ООО «СКАН», Студенческий центр, 634050, Томская область г. Томск,
Ул. Советская, 80, тел.: (3822) 56-17-26, e-mail: ntb@scan.tom.ru,
сайт: scan.tom.ru.