

На правах рукописи

Коробочкин Валерий Васильевич

**ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ
МЕТАЛЛОВ ПРИ ДЕЙСТВИИ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА**

Специальность 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Томск – 2004

Работа выполнена на кафедре общей химической технологии Томского политехнического университета.

Научный консультант

доктор технических наук, профессор В.И. Косинцев

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор А. П. Ильин

доктор химических наук, профессор Н. А. Корчевин

доктор технических наук, профессор Б. А. Ульянов

Ведущая организация

Федеральное Государственное унитарное предприятие «СХК»
(г. Северск)

Защита диссертации состоится 21 декабря 2004 г. в 14 часов на заседании диссертационного Совета Д 212.269.08 при Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 30, корп.2, ауд.117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан «___» _____ 2004г.

Ученый секретарь

диссертационного совета,

кандидат технических наук

Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Развитие малотоннажного производства химических продуктов определяет ускорение научно-технического прогресса и повышение качества продукции во многих отраслях промышленности и сельского хозяйства. Это в полной мере относится и к ряду оксидов металлов, без использования которых невозможно представить современную промышленность. Применение их настолько широко, что охватывает практически все отрасли производства, в том числе производство катализаторов, носителей катализаторов, сорбентов, изготовление стекла и керамики, лаков и красок, огнеупоров, наполнителей полимеров – в химической промышленности; активные массы щелочных аккумуляторов и сухих гальванических элементов, диэлектрики и полупроводники – в электротехнической промышленности. В последние годы большой интерес вызывают высокодисперсные материалы (нанопорошки), обеспечивающие дальнейший прогресс в материаловедении, и используемые для производства керамики специального назначения, сенсорных датчиков, а также в медицине, косметике, радиоэлектронике, сельском хозяйстве, и т. д. Необычные свойства наноматериалов обусловлены как особенностями отдельных частиц (кристаллитов), так и их коллективным поведением, зависящим от характера взаимодействия между наночастицами. Структура и дисперсность наноматериалов зависит от способа их получения.

Существует огромное количество методов получения оксидов металлов, базирующихся на газофазном, плазмохимическом, термическом и других процессах. Развиваются детонационный синтез и электровзрыв. Наиболее хорошо изученными являются методы, основанные на осаждении из растворов солей и последующего гидролиза, позволяющие получать гидратированные оксиды металлов в виде гелей, обладающие высокой дисперсностью и развитой пористой структурой.

В последнее время получили развитие новые перспективные направления синтеза нанопорошков оксидов металлов, одним из которых является электро-

химический способ. Основное преимущество данного способа – возможность получения очень чистых гидроксидов и оксидов, а регулирование электрических параметров процесса электролиза позволяет формировать порошки с заданной дисперсностью, что еще более повышает его практическую ценность.

Одной из определяющих тенденций развития существующих промышленных методов получения неорганических веществ путем электролиза является интенсификация электрохимических процессов за счет увеличения плотности тока, несмотря на повышение расхода электрической энергии. Экономическая эффективность в этом случае достигается за счет повышения производительности электролизеров, снижения капитальных затрат и существенного улучшения качества продукции.

При использовании постоянного тока основным затруднением для повышения плотности тока является возникновение пассивного состояния анодов и, как следствие, торможение процесса и получение некачественных продуктов. Применительно к оксидам металлов это выражается в уменьшении их активной поверхности, сокращении пористости.

Наиболее действенные методы, позволяющие снять пассивацию, предполагают применение нестационарных режимов проведения электролиза. Одним из таких приемов является использование переменного тока, который позволяет дополнительно упростить аппаратное обеспечение процесса и снизить энергетические затраты на его проведение. Таким образом, значительный интерес для решения важнейшей задачи обеспечения страны нанопорошками представляют электрохимические процессы с разрушением металлических электродов под действием переменного тока с образованием гидратированных и негидратированных оксидов, которые можно выделить в качестве самостоятельной фазы.

Изучение электрохимического окисления металлов с использованием переменного тока приобретает актуальность не только для синтеза чистых оксидов металлов, но и в связи с получением экспериментальных данных по корро-

зионной стойкости металлов под действием токов промышленной частоты. Закономерности процессов, протекающих с использованием переменного тока, сложны и требуют дальнейшего изучения.

Цель и задачи работы.

Целью работы является разработка технологии нанопорошков оксидов металлов на основе установления корреляционных зависимостей между параметрами электрохимических процессов и характеристиками полученных гидроксидов и оксидов, создание аппаратного обеспечения процессов.

В соответствии с поставленной в диссертационной работе целью определены следующие задачи исследований:

1. Установить корреляционные зависимости между параметрами электрохимического синтеза с использованием переменного тока частотой 50 Гц (состав и концентрация электролита, плотность переменного тока, температура электролиза) и характеристиками пористой структуры (дисперсность, удельная площадь поверхности, суммарный объем пор) полученных продуктов.
2. Установить закономерности изменений фазового состава и параметров пористой структуры продуктов электролиза от температуры прогрева на воздухе.
3. Определить основные стадии образования нанодисперсных оксидов металлов, синтезированных электролизом с использованием переменного тока.
4. Разработать методики:
 - расчета параметров процессов электрохимического окисления металлов при электролизе с использованием переменного тока;
 - исследования кинетики процессов разрушения металлов под действием электролиза с использованием переменного тока.
5. Оценить возможность рафинирования оксидов металлов от примесей при проведении электролиза с использованием переменного тока.

Научная новизна.

1. Установлены основные закономерности образования нанодисперсных оксидов металлов, обладающих различным типом проводимости, при электрохимическом окислении металлов с использованием переменного тока. Процесс электрохимического синтеза протекает ступенчато, электрохимические стадии сочетаются с химическими, которые осложняются чередующимися процессами растворения и кристаллизации образующихся оксидных фаз на поверхности оксидного слоя.

Фазовые превращения при изменении полярности электродов и химическая природа образующихся фаз изменяют состав и структуру двойного электрического слоя (ДЭС), что в свою очередь влияет на скорость электрохимических стадий.

2. Впервые установлены зависимости скорости разрушения металлов (Al, Ni, Ti, Zn, Cd, Cu, Pb, Sn, Fe, Mo) от состава и концентрации электролита, плотности переменного тока и температуры электролиза. Показано, что максимальная скорость разрушения алюминия, цинка и олова наблюдается в растворах хлоридов, остальных металлов – в растворах гидроксида натрия. Определена функция, аппроксимирующая скорость разрушения металлов в различных электролитах от плотности переменного тока.

3. Установлено, что при электрохимическом синтезе оксидов металлов с использованием переменного тока образуются оксиды металлов с размером условного диаметра первичных частиц в нанометровом диапазоне, обладающие высокой удельной площадью поверхности и преимущественным размером пор в интервале 7 – 22 нм (мезопоры). При температуре прогрева в интервале 110 – 800 °С для продуктов электролиза алюминия, титана и цинка наблюдается незначительное, по сравнению с образцами, полученными другими способами, уменьшение удельной площади поверхности.

4. Предложена модель, позволяющая оптимизировать процессы электрохимического окисления металлов с использованием переменного тока. Установлены параметры, при которых скорость электрохимического окисления алюминия, титана, никеля, кадмия и меди достигает максимального значения.
5. Установлен эффект рафинирования оксидов металлов, синтезированных электрохимическим способом с использованием переменного тока, от примесей по сравнению с их содержанием в исходных металлах. Обнаружено снижение содержания кадмия, свинца и железа в оксидах алюминия, цинка и олова; кадмия и мышьяка в гидратированном диоксиде титана (ГДТ); таллия – в оксиде кадмия.

Практическая ценность.

1. Разработана новая технология электрохимического синтеза с использованием переменного тока промышленной частоты нанодисперсных оксидов металлов, обладающих развитой площадью поверхности и высокой сорбционной емкостью.
2. Разработана модель оптимизации технологических параметров процессов электрохимического окисления металлов (Al, Ti, Cd, Cu и Ni) с использованием переменного тока промышленной частоты.
3. Определены технологические параметры процессов электрохимического синтеза и режимы термообработки, при которых получают продукты с высокой удельной площадью поверхности и суммарным объемом пор.
4. Разработана методика на основе хроматографического метода экспериментального определения скорости разрушения металлов в зависимости от параметров электролиза (плотности переменного тока, температуры и концентрации электролита в растворе).
5. Разработана методика расчета основных параметров процесса электрохимического окисления металлов и предложена аппаратно-технологическая схема производства оксидов металлов.

6. Получены нанодисперсные порошки оксидов металлов с низким содержанием примесей, обладающие высокой удельной площадью поверхности и суммарным объемом пор, которые использованы в различных областях промышленности.

Реализация результатов работы.

Результаты работы использованы для получения оксида кадмия, применяемого в производстве никель-кадмиевых аккумуляторов, оксида алюминия, применяемого в производстве сорбента вакцины клещевого энцефалита и, наряду с диоксидом титана, для производства сорбционных генераторов технеция ^{99m}Tc. Материалы работы используются при изучении теоретической части и при проведении лабораторных работ по курсу «Катализ и технология катализаторов» студентами специальности 250200 –химическая технология неорганических веществ Томского политехнического университета.

Исследования по тематике диссертации проводились:

- по федеральной целевой программе «Вакцинопрофилактика на 1999–2000 годы и на период до 2005 года» (постановление Правительства Российской Федерации от 30 октября 1998 г. №1260, г. Москва).
- по программе Р.Р. 200 «Вузовская наука – регионам (Прогресс и регион)»; по научно-технической программе Томской области (проект «Разработка технологий получения высокочистых оксидов металлов методом электросинтеза на переменном токе промышленной частоты») 1994-1995 г.
- по договорам на НИОКР с НПО «Люминофор» (г. Ставрополь, 1990 г.), с ГУФП «ВИРИОН» (г. Томск, 1998-2000 г.).

Апробация работы.

Доклады по результатам исследований представлены и опубликованы в трудах *11 международных конференций и симпозиумов:*

XII Международная конференция по химическим реакторам (Ярославль, 1994); Международная научно-техническая конференция «Перспективные химические технологии и материалы» (Пермь, 1997); Международная конферен-

ция «Ультрадисперсные порошки и наноструктуры. Получение, свойства и применение» (Красноярск, 1996); XXXV Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 1997); XI Международная конференция по химии и химической технологии (Москва, 1997); Первый Международный симпозиум «Молодежь и проблемы геологии» (Томск, 1997); II-ая международная конференция «Современная вакцинология» (Пермь, 1998); Международная научно-практическая конференция «Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты» (Кемерово, 2000); Восьмая научно-практическая международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Современная техника и технологии» (Томск, 2002); Семнадцатая международная конференция молодых ученых по химии и химической технологии (Москва, 2003). XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Казань, 2003).

В трудах 17 всесоюзных, российских и региональных конференций:

Всесоюзное совещание «Синтез, свойства, исследование, технология и применение люминофоров» (Ставрополь, ВНИИ Люминофоров, 1985); Научно-практическая конференция «Методы исследования в химии и химической технологии» (Томск, 1986, 1989); Второе Всесоюзное совещание по научным основам приготовления и технологии катализаторов (Минск, 1989); Третье региональное совещание республик Средней Азии и Казахстана по химическим реактивам (Ташкент, 1990); Российская конференция «Получение, свойства и применение энергонасыщенных ультрадисперсных порошков металлов и их соединений» (Томск, 1993); Отраслевое совещание «Проблемы и перспективы развития Томского нефтехимического комбината» (Томск, 8-е –1994, 9-е –1995); Научно-практическая конференция, посвященная 100-летию ТПУ, «Опыт, проблемы и перспективы развития химической науки и образования» (Томск, 1996); Региональная научно-практическая конференция «Химия и химико-фармацевтическая промышленность в современных условиях» (Новосибирск, 1999); Всероссийская конференция «Актуальные вопросы разработки, произ-

водства и применения иммунобиологических и фармацевтических препаратов» (Уфа, 2000); Научно-практическая конференция «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2000); IV Российская конференция с участием стран СНГ «Научные основы приготовления и технологии катализаторов» (Стерлитамак, 2000); Всероссийская научно-техническая конференция по технологии неорганических веществ (Казань, 2001); Российская молодежная научно-практическая конференция «Получение и свойства веществ и полифункциональных материалов, диагностика, технологический менеджмент» (Томск, 2003). V Российская конференция с участием стран СНГ «Научные основы приготовления и технологии катализаторов» (Омск, 2004); III Всероссийская научная конференция «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2004).

Публикации.

По теме диссертационных исследований опубликовано 79 работ, включая 4 авторских свидетельства, 2 патента РФ.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, 7 глав, заключения, основных выводов и списка использованных литературных источников из 358 наименований. Работа изложена на 287 страницах, содержит 59 рисунков, 20 таблиц и приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование выбора темы, определены цель и задачи работы, отражены основные научные результаты и практическая ценность исследований.

Первая глава посвящена современному состоянию исследований в области получения нанодисперсных порошков оксидов металлов. Проанализированы представления о формировании пористой структуры гидроксидов и оксидов металлов, синтезированных различными способами. Рассмотрены возможности

образования нанодисперсных порошков оксидов в условиях электрохимического окисления металлов, обоснованы цель и основные задачи исследований.

Во второй главе представлены экспериментальные результаты, на основе которых установлены кинетические закономерности процессов электрохимического окисления металлов с использованием переменного тока промышленной частоты. С помощью специально разработанной для этих целей методики экспериментально определено влияние состава и концентрации электролита, плотности тока и температуры электролиза на скорость разрушения ряда металлов (Al, Zn, Sn, Cd, Fe, Ni, Mo, Ti, Cu, Pb) при действии переменного тока.

С целью выбора электролита проведены исследования поведения металлов при действии переменного тока в растворах различной концентрации гидроксида натрия (10–46,5 % мас.), гидроксида калия (20–46 % мас.), хлорида натрия (2–20 % мас.), хлорида аммония (5–25 % мас.), карбоната натрия (1–20 % мас.). В данной серии экспериментов условия электролиза поддерживались неизменными: температура 80 °С, плотность переменного тока 1,5 А/см². Скорость разрушения металлов (q) определялась на основании убыли массы электродов за время электролиза 1–4 ч. Результаты экспериментов, в которых наблюдалась максимальная скорость разрушения металлов в данном электролите, приведены в табл. 1.

Опираясь на значения максимальной скорости разрушения (табл. 1), для осуществления процесса электрохимического синтеза нанопорошков оксидов были выбраны: раствор гидроксида натрия с концентрацией 46,5 % мас. (для Cd, Ni, Ti, Cu, Mo, Fe, Pb); раствор хлорида натрия с концентрацией 3 % мас. (для Zn, Sn); раствор хлорида аммония с концентрацией 13 % мас. (для Al).

Для всех указанных металлов в изотермических условиях были определены зависимости скорости разрушения металлов от плотности тока. В качестве примера на рис. 1 приведена зависимость скорости разрушения алюминия от плотности тока.

**Скорость разрушения металлов (г/см²·ч) в растворах электролитов
различных концентраций**

Металл	Концентрация раствора электролита, % мас.				
	NaOH	KOH	NH ₄ Cl	NaCl	Na ₂ CO ₃
Al	35,0	–	15,0	15,0	10,0
	0,840		0,251	0,135	0,023
Mo	46,5	46,5	15,0	3,0	–
	0,062	0,030	0,008	0,015	
Cu	46,5	46,5	15,0	–	–
	0,011	0,008	0,02		
Cd	46,5	46,5	15,0	–	–
	0,040	0,006	0,009		
Ti	46,5	46,5	25,0	–	5,0 – 15,0
	0,027	0,004	< 0,001		< 0,001
Ni	46,5	46,5	–	3,0	–
	0,005	0,002		0,002	
Fe	46,5	46,5	–	–	5,0 – 15,0
	0,005	0,002			< 0,001
Zn	46,5	46,5	15,0	3,0	11,0
	0,005	< 0,001	< 0,001	0,016	0,007
Sn	46,5	10,0	–	3,0	1,0
	0,024	0,003		0,114	0,010
Pb	46,5	46,5	–	3,0	–
	0,069	0,014		0,019	

*серым фоном выделена концентрация электролита, выраженная в % мас. (числитель), при которой скорость разрушения металла (знаменатель) в указанных условиях электролиза максимальна.

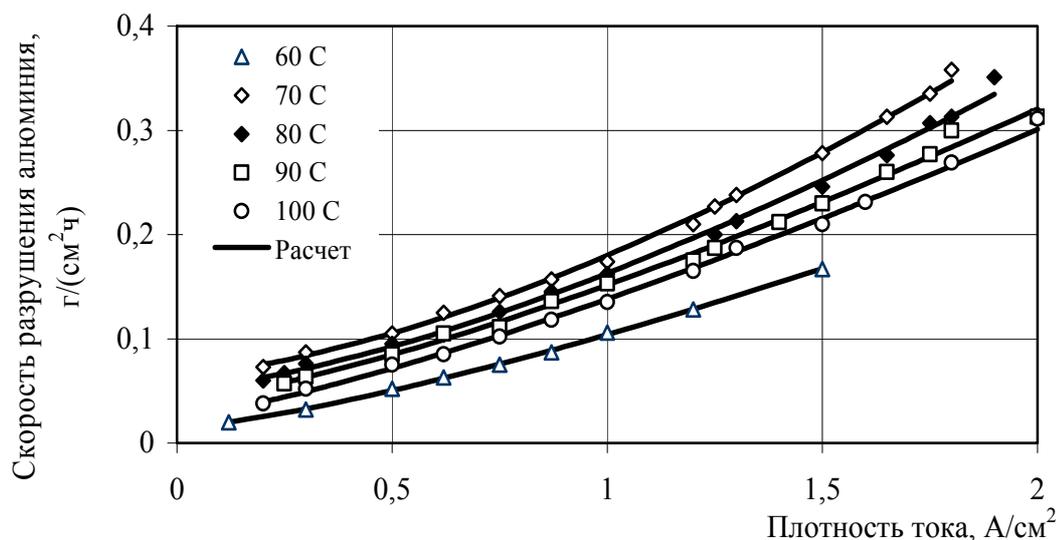


Рис. 1. Зависимость скорости разрушения алюминия от плотности тока ($C_{NH_4Cl} = 13\% \text{ мас.}$)

Математическая обработка экспериментальных данных по всем объектам исследований позволила подобрать уравнение, описывающее полученные кривые:

$$q = q_0 + q_1 \cdot i^n, \quad (1)$$

где: q_0, q_1, n – эмпирические коэффициенты, зависящие от температуры.

Из уравнения (1) следует, что скорость разрушения металлов (q) пропорциональна плотности тока и растет с увеличением последней.

Из-за сложности и многоступенчатого характера процессов, протекающих при электрохимическом окислении металлов с использованием переменного тока, их можно характеризовать кажущейся энергией активации (E_a). Стадии диффузии, адсорбции, кристаллизации и другие при высокой плотности переменного тока – нестационарно протекающие процессы. Каждая из стадий может определять величину E_a общего процесса, затрудняя интерпретацию ее значений. Одно можно считать бесспорным – в этих условиях диффузия не в состоянии обеспечить достаточную скорость движения ионов к электроду или от него через оксидную пленку.

Оценка кажущейся энергии активации (E_a) процессов электрохимического окисления металлов приведена в табл. 2.

**Значения энергии активации процессов окисления металлов (кДж/моль),
рассчитанные для различных плотностей тока**

Металл	Плотность тока, А/см ²		
	1,0	1,5	2,0
Al	8,3	8,9	–
Mo	40,0	36,9	27,7
Sn	46,5	36,6	26,6
Ti	14,7	17,1	15,9
Zn	10,0	8,3	11,9
Fe	33,2	29,9	23,3
Ni	31,2	36,4	38,1
Cu	21,0	48,8	56,7
Cd	9,0	–	–

Сопоставляя результаты определения энергии активации и химические и электрохимические свойства металлов, можно отметить следующее:

– энергия активации процессов окисления олова, молибдена, железа, никеля и меди, для которых стандартный электродный потенциал более положительный, составляет > 25 кДж/моль. Три последних металла имеют оксиды, относящиеся к полупроводникам *p*-типа.

– энергия активации процессов окисления алюминия, цинка, кадмия и титана, для которых стандартный электродный потенциал более отрицательный, составляет < 17 кДж/моль. Из них титан, кадмий и цинк образуют оксиды, характеризующиеся электронной проводимостью *n*-типа.

Третья глава посвящена исследованию фазового состава и характеристик пористой структуры продуктов электролиза металлов.

При электролизе с помощью переменного тока промышленной частоты изменение потенциала электрода в ходе процесса предполагает протекание целого ряда окислительно-восстановительных электродных реакций. Такие условия создают предпосылки для образования в результате электросинтеза оксидных продуктов с различной степенью окисления. Ионный состав электролита существенно влияет на природу ДЭС и, как следствие, на структуру и состав не только оксидных пленок, но и фазовых форм. Важную роль играет температур-

ный режим как электролиза, так и сушки продуктов, поскольку процессы гидратации и дегидратации для некоторых соединений, типа $M_n(OH)_m$, могут протекать при низких температурах. Все это указывает на сложность превращений синтезированных продуктов.

При всех условиях электролиза металлов наблюдается образование высокодисперсных осадков, а для алюминия, титана, никеля и молибдена – гелеобразных систем. Все свежеприготовленные образцы отмывались от электролита на фильтре или методом декантации с помощью центрифуги и высушивались при температуре 105 – 110 °С. Анализировались, в основном, продукты, полученные в условиях электролиза, при которых скорость процесса достигает максимального значения, и не подвергавшиеся старению.

Данные по изменению фазового состава продуктов, полученные с помощью РФА и ДТА, в зависимости от температуры термообработки представлены в табл. 3. Видно, что все продукты, прокаленные при температуре 600 °С, за исключением продукта электролиза алюминия, представляют собой полностью обезвоженные оксиды соответствующих металлов. Результаты также показывают, что для аморфных фаз продуктов электролиза алюминия, титана, никеля и молибдена процесс кристаллизации сдвинут в область более высоких температур, чем это наблюдается для образцов, синтезированных методом осаждения из растворов. Таким образом, подтверждаются положения о влиянии на фазовый состав и свойства оксидов металлов метода приготовления прекурсора. От способов получения прекурсоров во многом зависит формирование характера пористой структуры и размер частиц получаемых продуктов. С этих позиций представляет научный и практический интерес исследование дисперсности и характеристик пористой структуры оксидов металлов в зависимости от параметров процесса электрохимического синтеза и температуры термообработки. Значения параметров пористой структуры сухих продуктов электролиза металлов приведены в табл. 4.

Параметры пористой структуры продуктов электролиза металлов с использованием переменного тока, высушенных при 110 °С

Образец	$S_{уд.(БЭТ)}, м^2/г$	$V_{\Sigma}, см^3/г$	$V_{\mu}, см^3/г$	$d_{пор(ср)}, нм$
1	371,6	0,9241	0,0093	9,9
2	180,5	0,3192	0,0049	7,0
3	160,3	0,6244	0,0082	15,5
4	111,5	0,2342	0,0015	20,6
5	34,8	0,1670	0,0012	20,3
6	12,0	0,0281	0,0001	22,1
7	8,3	0,0286	0,0021	17,3
8	5,1	0,0165	0,0000	12,8

Образцы получены при следующих условиях электролиза:

1 - продукт электролиза алюминия – $C_{NH_4Cl} = 13 \%$ мас., $t = 70^{\circ}C$, $i = 1,75 \text{ A/cm}^2$;

2 - продукт электролиза титана – $C_{NaOH} = 45 \%$ мас., $t = 80^{\circ}C$, $i = 1,5 \text{ A/cm}^2$;

3 - продукт электролиза никеля $C_{NaOH} = 46,5 \%$ мас., $t = 70^{\circ}C$, $i = 2,5 \text{ A/cm}^2$.

4 - продукт электролиза олова – $C_{NaCl} = 3 \%$ мас., $t = 90^{\circ}C$, $i = 2,0 \text{ A/cm}^2$;

5 - продукт электролиза цинка – $C_{NaCl} = 3 \%$ мас., $t = 90^{\circ}C$, $i = 0,5 \text{ A/cm}^2$;

6 - продукт электролиза кадмия $C_{NaOH} = 46,5 \%$ мас., $t = 80^{\circ}C$, $i = 2,0 \text{ A/cm}^2$;

7 - продукт электролиза меди $C_{NaOH} = 46,5 \%$ мас., $t = 50^{\circ}C$, $i = 2,5 \text{ A/cm}^2$;

8 - продукт электролиза свинца $C_{NaOH} = 46,5 \%$ мас., $t = 70^{\circ}C$, $i = 2,5 \text{ A/cm}^2$;

Из табл. 4 следует, что сухие гидратированные продукты электролиза алюминия, титана, никеля и олова обладают значительным объемом пор (V_{Σ}) и высокой удельной площадью поверхности ($S_{уд.}$). При этом они характеризуются крупнопористой структурой и минимальным объемом микропор (V_{μ}). Полученные продукты термодинамически более устойчивы к температурным воздействиям, поскольку, чем больше размер пор у исходного образца, тем меньше будет относительное сокращение его поверхности при нагреве. Именно такие

характеристики твердых тел предпочтительны при проведении процессов сорбции и катализа, протекающих в диффузионной области.

По данным адсорбционных исследований максимальный вклад в значения $S_{уд}$ и V_{Σ} вносят поры с условным диаметром в интервале 15–60 нм, за исключением продуктов электролиза алюминия, меди и олова, где существенный вклад в эти показатели дают поры с условным диаметром 4–5 нм. Это следует из диаграмм, приведенных на рис. 2

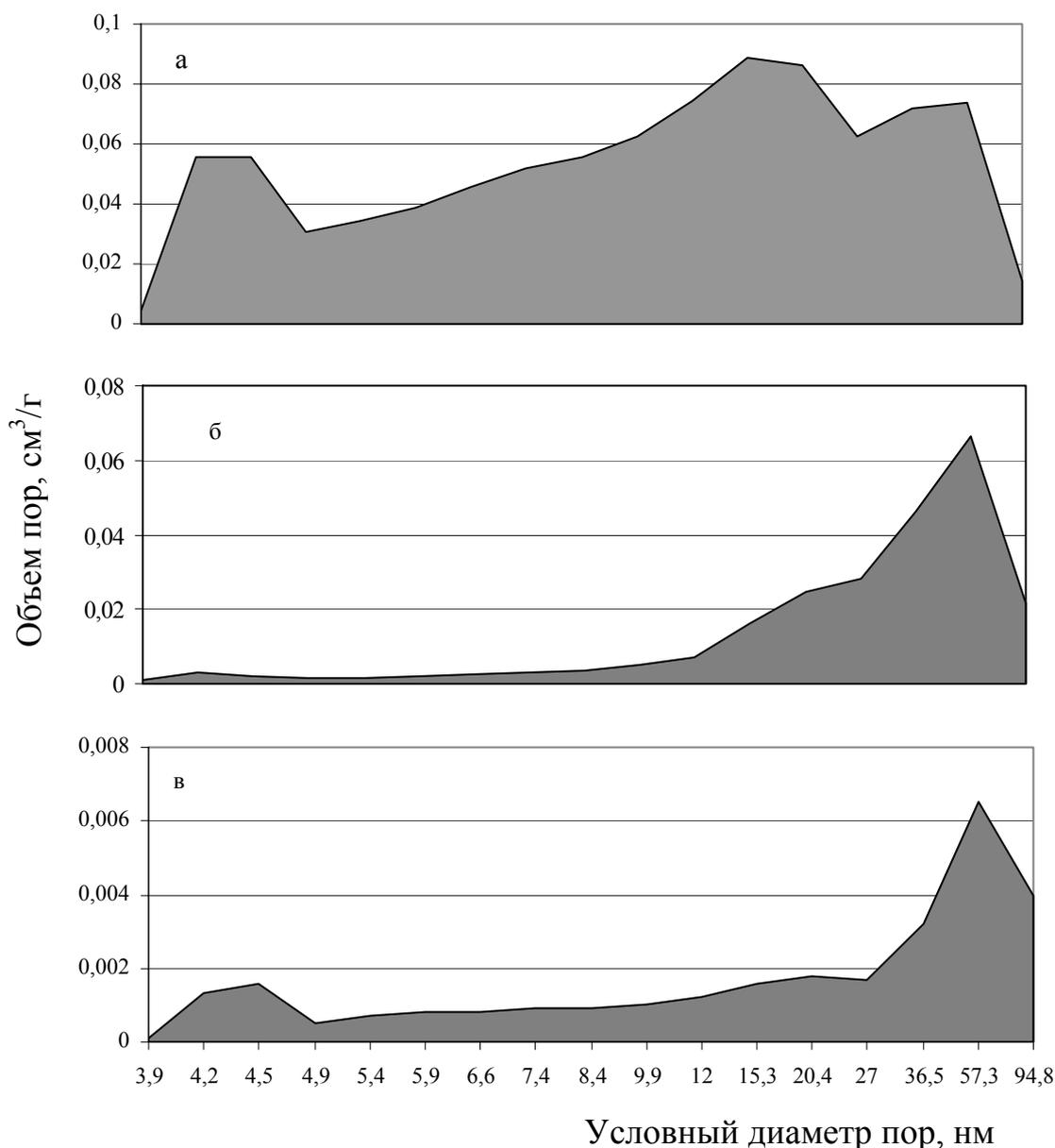


Рис. 2. Распределение условного диаметра пор по размерам высушенных при 110 °С продуктов электролиза: а – алюминия, б – олова, в – меди

Известно, что величина удельной площади поверхности и условные диаметры пор получаемых гидроксидов определяются размерами и формой первичных частиц и условиями образования из них агрегатов. Расчеты показывают, что среднеповерхностный размер частиц сухих образцов электролиза алюминия (псевдобемит) и титана (анатаз) составляет ~ 5 нм, никеля ~ 9 нм, цинка ~ 36 нм. Данные ЭМА подтверждают результаты расчетов: приблизительная оценка условных диаметров первичных частиц по микрофотографиям, полученным с помощью микроскопа ЭМ-125, дает значение 5–6 нм для сухих продуктов электролиза алюминия и титана, 6–12 нм для продукта электролиза никеля и 35 нм для оксида цинка.

Сопоставление результатов ЭМА и расчетов размеров первичных частиц (l) со значениями средних условных диаметров агрегатов ($d_{\text{агр.}(cp)}$) показывает (табл. 5), что для гидратированных рентгеноаморфных продуктов электролиза число частиц в агрегатах может составлять от нескольких сотен до нескольких тысяч; для кристаллических слабо гидратированных или негидратированных образцов до нескольких десятков.

Таблица 5

**Условный диаметр первичных частиц продуктов электролиза
и среднее число частиц в агрегатах**

Образец	l, нм	$d_{\text{агр.}(cp)}$, мкм	Среднее число частиц в агрегатах
1	5	14,4	2500
2	5	18,2	3200
3	9	20,2	2200
4	8	11,9	1300
5	35	8,2	240
6	–	10,2	–
7	120	8,3	70
8	–	7,0	–

Характер агрегации первичных частиц и плотность их упаковки влияют на скорость структурных изменений при термообработке. Для всех образцов при увеличении температуры прогрева значения удельной площади поверхности и суммарного объема пор снижаются, диаметр пор закономерно возрастает. На

рис. 3 и 4 приведены зависимости $S_{уд}$ и V_{Σ} от температуры прокаливания продуктов электролиза алюминия, титана, олова, цинка и кадмия.

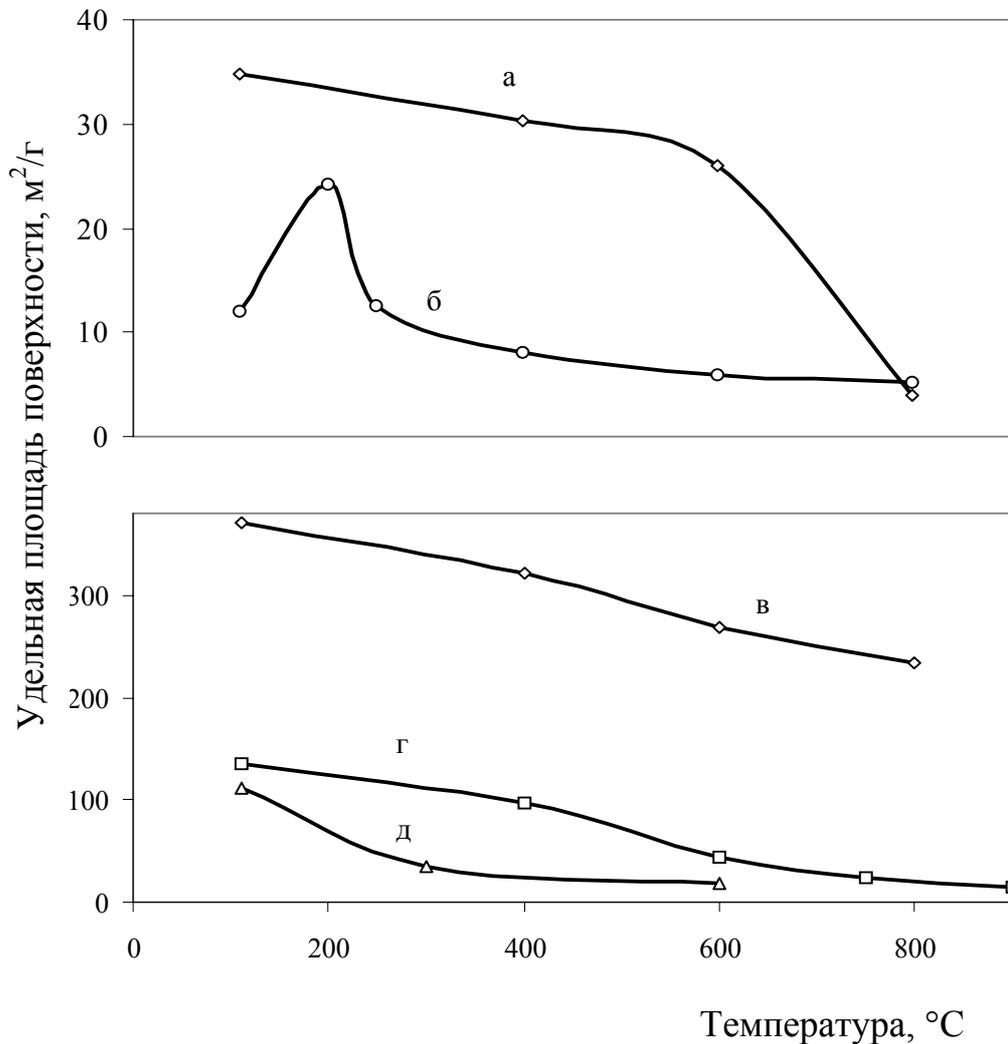


Рис. 3. Зависимости удельной площади поверхности продуктов электролиза от температуры прокаливания: а – цинка; б – кадмия; в – алюминия; г – титана; д – олова

Вместе с тем сравнение полученных данных с имеющимися литературными показывает, что температура прогрева оказывает меньшее влияние на изменение $S_{уд}$ и V_{Σ} для продуктов электролиза, чем для микропористых систем, полученных другими методами, в том числе методом осаждения из растворов.

С ростом температуры прокаливания изменяется не только фазовый состав продуктов, но также размер первичных частиц и их агрегатов. На микрофотографиях продуктов электролиза алюминия, титана, цинка (рис. 5), прогретых

при различных температурах прослеживается закономерное уменьшение дисперсности материала.

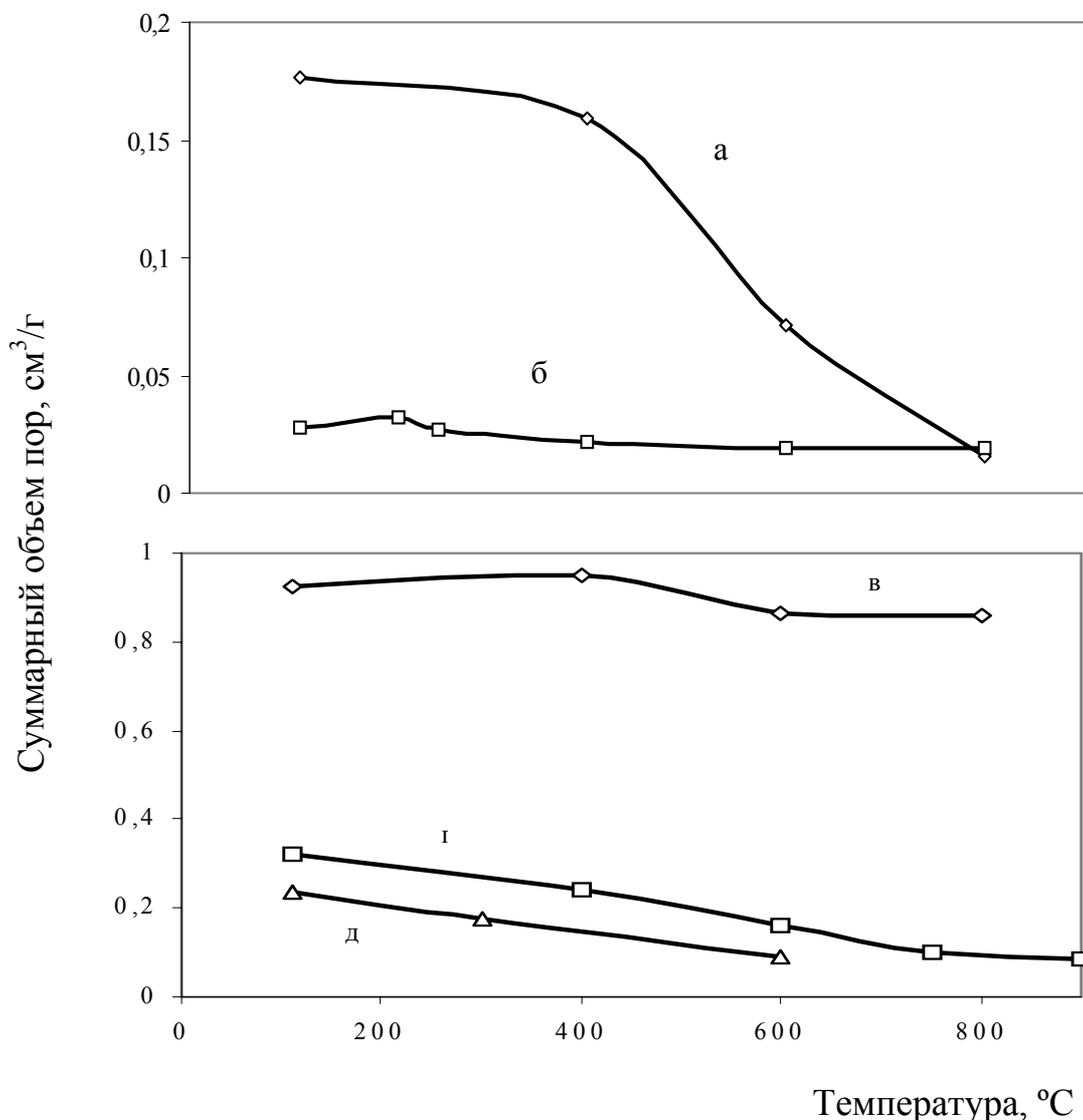


Рис. 4. Зависимости суммарного объема пор продуктов электролиза от температуры прокаливания: а – цинка; б – кадмия; в – алюминия; г – титана; д – олова

Исследования показывают, что характеристики пористой структуры оксидов металлов зависят не только от режимов термообработки, но и от условий электролиза. В первую очередь это касается изменения плотности переменного тока и концентрации электролита – параметров, оказывающих наибольшее влияние на скорость процессов. В большинстве случаев удельная площадь поверхности оксидов металлов растет с увеличением плотности переменного тока. Это можно считать закономерным, поскольку при повышении плотности

тока создаются более неравновесные условия протекания процессов, структура продуктов обладает большей дефектностью и более высокими значениями поверхностной энергии.

Установлено, что рост концентрации NaOH в интервале 45,0–50,3 % мас. приводит к снижению $S_{уд}$ сухих продуктов электролиза титана, синтезированных при плотностях переменного тока 1,5 и 2,0 А/см², примерно в 2 раза (рис. 6). Уменьшение удельной площади поверхности образцов ГДТ, прокаленных выше 600 °С, связано со снижением температуры перехода анатаза в рутил, характерным для продуктов, синтезированных с использованием переменного тока, и резким укрупнением частиц (рис. 5 г).

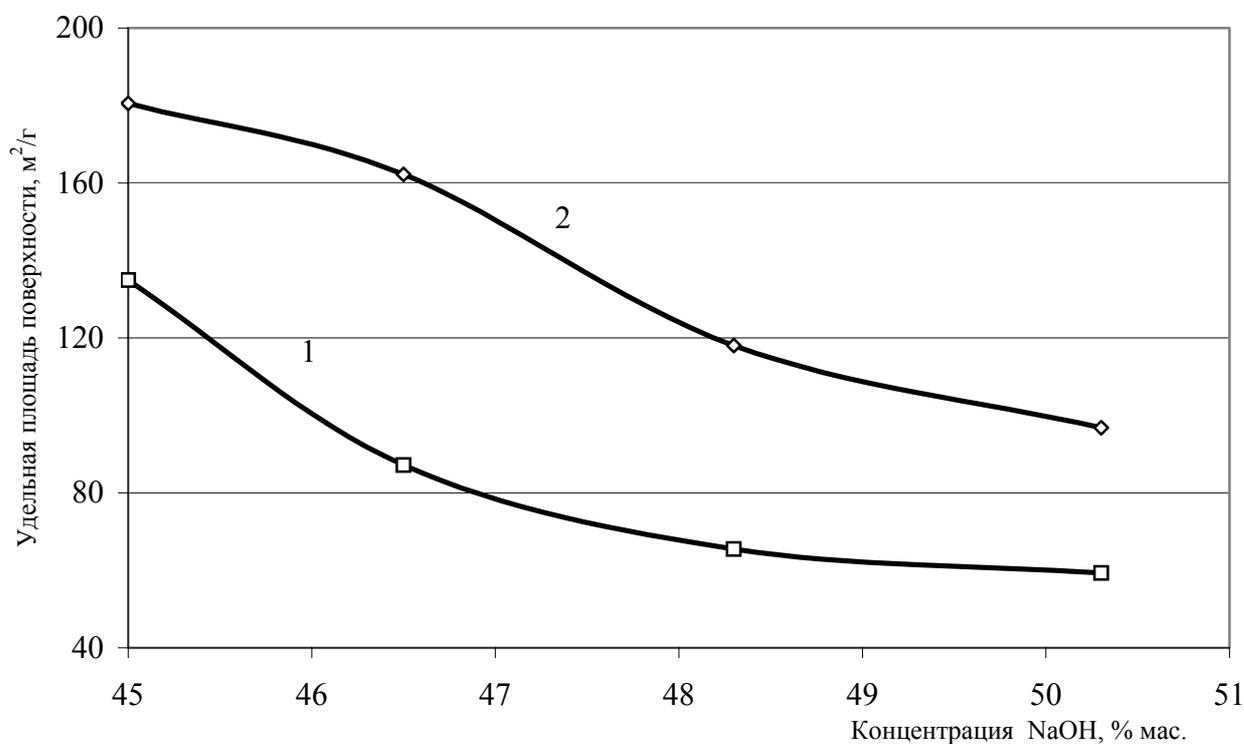


Рис. 6. Зависимости удельной площади поверхности продуктов электролиза титана от концентрации NaOH в растворе, полученных при различной плотности тока: 1 – 1,5; 2 – 2 А/см²

Зависимости удельной площади поверхности от плотности тока для образцов электролиза цинка отличаются от полученных при исследовании продуктов электролиза титана. С ростом плотности тока в интервале 0,5 – 1,5 А/см² $S_{уд}$ уменьшается во всей исследуемой температурной области. При этом меньшие

отклонения этого показателя характерны для продуктов, прогретых при 800 °С. Дальнейшее увеличение плотности тока до 2,0 А/см² приводит к возрастанию удельной площади поверхности образцов, что характеризует зависимость $S_{уд.} = f(i)$ как сложную с минимумом при $i = 1,5$ А/см². Причина этой закономерности, по-видимому, связана с различиями в структурах оксидных пленок и фазовых слоев, формирующихся в неодинаковых условиях электролиза, на поверхности электрода.

Вместе с тем исследования показывают, что высокие значения показателей пористой структуры и дисперсности продуктов электрохимического синтеза с использованием переменного тока получены в условиях, не всегда совпадающих с параметрами, обеспечивающими максимальную скорость процесса.

Полученные результаты позволяют констатировать: изменяя условия электролиза и температуру обработки, можно управлять характеристиками пористой структуры продуктов и синтезировать нанодисперсные материалы с заданными свойствами (дисперсностью, удельной площадью поверхности, суммарным объемом пор).

В четвертой главе рассматриваются основные закономерности формирования зародышей и образования оксидов металлов при электрохимическом синтезе с использованием переменного тока. Экспериментальный материал по кинетическим исследованиям и изучению фазового состава образующихся продуктов позволяет утверждать, что процесс электрохимического окисления металлов с использованием переменного тока промышленной частоты сложный и многостадийный. Электрохимические стадии сочетаются с химическими, которые осложняются чередующимися процессами растворения и кристаллизации образующихся фаз, адсорбции гидратированных промежуточных соединений и десорбции их с поверхности оксидного слоя, дегидратации на поверхности и в объеме дисперсионной среды.

Образующиеся на металле в анодный полупериод тока оксидные слои в условиях наложения внешнего электрического поля обладают различными

электронными свойствами, которые зависят от химического состава и структуры. Электроны непосредственно участвуют в протекающих процессах и определяют преобладание той или иной хемосорбированной формы на поверхности оксида. В результате могут изменяться скорости и направление процессов.

При проводимости *p*-типа (для CuO, Fe₃O₄, NiO и других) наличие катионных вакансий в оксиде интенсифицирует процесс диффузии катионов металла от поверхности электрода через пленку (рис. 7). Диффузия анионов тормозится, и рост оксидного слоя осуществляется со стороны раствора. Переход катионов из оксидного слоя в раствор постоянно компенсируется их диффузионно-миграционным подходом со стороны металла.

Для полупроводников, обладающих электронной проводимостью *n*-типа (ZnO, TiO₂, CdO и других), механизм образования и роста оксидного слоя иной: ионы O²⁻ мигрируют через оксидный слой по вакансионному механизму в плотную часть ДЭС и внедряются в вакансии решетки металла, образованные за счет ухода катиона в оксидный слой. В этом случае оксидный слой растет со стороны металла. Стадиями, ответственными за формирование собственно фазовых оксидов, являются (7) и (8), при которых происходит кристаллизация гидратированных форм на поверхности оксидного слоя (адсорбционный слой) и образование гидроксида металла.

Отличительной особенностью электрохимического синтеза оксидов металлов, обладающих проводимостью *p*-типа, является торможение миграции анионов O²⁻_{ок} в пленку. Как следствие образуются более плотные слои оксидов на меди, никеле, железе преимущественно негидратированного характера. Энергия активации процессов электрохимического окисления этих металлов в целом выше, чем для Zn, Ti, Cd. Образование оксидов меди, никеля и железа может быть реализовано через стадии 3–4–5–6–7 с последующей дегидратацией MO_{z/2}·nH₂O в адсорбционном слое (стадия 9₃) или в жидкой фазе (стадии 8–9₂, 9₁) при высоких температурах электролиза. Вместе с тем для никеля возможно независимое формирование очень тонкого, но плотного оксидного слоя, в поль-

зу чего свидетельствует резкое уменьшение коэффициента q_1 с ростом температуры (уравнение 1) и более высокие значения энергии активации процесса.

Выделение водорода в катодный полупериод тока способствует диспергированию и отводу твердых продуктов реакций от поверхности электрода в дисперсионную среду. При этом согласно модели, приведенной на рис. 8, осуществляется обновление поверхности электрода и в анодный полупериод тока процесс образования оксидов возобновляется.

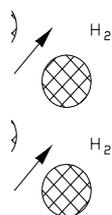


Рис. 8. Модель диспергирования твердой фазы за счет выделения водорода

При циклическом воздействии поляризующего напряжения на систему одновременно с электрохимическим синтезом оксидов металлов происходит рафинирование продуктов от ряда примесей. В первую очередь отмечается снижение содержания кадмия, свинца и железа в оксидах алюминия, цинка и олова. Результаты анализов приведены в табл. 6.

Эффект очистки непосредственно связан с механизмом образования фазовых оксидов металлов и свойственен электрохимическим процессам, протекающим под действием переменного тока.

**Содержание примесей в исходных металлах
и синтезированных из них оксидов**

Определяемый элемент	Содержание примесей, $\times 10^3$, мг/г					
	Zn (марка Ц0)	ZnO	Al (марка А95)	Al ₂ O ₃	Sn (марка О1)	SnO ₂
кадмий	47,4	33,8	< 2,0	не обн.	7,0	2,0
свинец	279,0	81,3	2,5	2,5	43,0	5,1
железо	134,0	25,0	1042,5	48,0	2,0	1,5
медь	< 20,0	< 20,0	–	–	–	–
мышьяк	< 5,0	< 5,0	–	–	444,0	70,0
хлориды	–	2400,0	–	2700,0	–	–

В пятой главе приведено математическое описание процессов электрохимического окисления металлов с использованием переменного тока.

Анализ имеющихся литературных данных о процессе электрохимического синтеза оксидов металлов с использованием переменного тока и экспериментальные зависимости $q=f(C,t,i)$ показали, что изучаемый процесс является сложным, механизм его протекания мало изучен, а выявление параметров электролиза, наиболее предпочтительных для достижения максимальной скорости процесса, – трудоемкая задача.

При разработке математической модели процесса электрохимического окисления алюминия под действием переменного тока учтено, что окислительные и восстановительные реакции протекают одновременно на двух электродах. Кинетическая модель позволяет рассчитывать скорости превращения всех веществ – участников реакций и представляет собой систему дифференциальных уравнений первого порядка.

В предложенной кинетической модели скорости рассчитываются по уравнениям:

$$W_1 = k_0 \cdot C_{OH^-}^{n_1} \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot \eta_1 \cdot F}{RT}\right), \quad (2)$$

$$W_2 = k_0 \cdot C_{OH^-}^{n_2} \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot \eta_2 \cdot F}{RT}\right), \quad (3)$$

где W_1, W_2 – скорости реакций, моль/(см² с); k_0 – предэкспоненциальный множитель; α – кажущийся коэффициент переноса; η_1, η_2 – деполяризация на электродах, В; F – постоянная Фарадея; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К; C_{OH^-} – концентрация гидроксид-ионов в растворе хлорида аммония, моль/л; n_1, n_2 – эмпирические коэффициенты, определяемые по экспериментальным данным.

Для оценки величины деполяризации в процессе электросинтеза было использовано уравнение Тафеля. В результате обработки экспериментальных кинетических данных определены коэффициенты уравнения a и b и получена зависимость деполяризации от плотности тока:

$$\eta = 0,091 - 0,107 \cdot \lg i, \quad (4)$$

где i – плотность тока на алюминиевом электроде, А/см².

Сравнение рассчитанного критерия Фишера с критерием табличным показало, что выполняется неравенство $F < F_{табл}$. Следовательно, разработанная математическая модель в рамках заданных граничных условий адекватно описывает экспериментальные данные. Имеющиеся расхождения между расчетными и экспериментальными данными объясняются наличием факторов, которые осложняют процесс электросинтеза: протекание реакций окисления ионов OH^- , восстановление молекулярного кислорода, растворенного в электролите, изменение растворимости кислорода при варьировании концентрации и температуры раствора хлорида аммония, существование сорбционных стадий, стадии растворения $Al(OH)_3$ и других. Установление природы этих процессов, протекающих при электролизе на переменном токе, с помощью экспериментальных методов и их математическое описание является важной задачей, для

решения которой необходимо более глубокое изучение закономерностей электролиза нанопорошков оксидов металлов.

Для нахождения оптимальных параметров проведения процессов электрохимического окисления металлов (Al, Cu, Cd, Ti, Ni) с использованием переменного тока, было решено использовать метод крутого восхождения по поверхности отклика. Эффективность крутого восхождения можно оценить по данным, приведенным в табл. 7, в которой сопоставлены значения максимальных скоростей разрушения металлов, параметры для которых получены экспериментальным путем и параметры электролиза, рассчитанные, исходя из предложенных моделей.

Таблица 7

Значения скорости разрушения металлов, полученные по экспериментальным данным и методом крутого восхождения

Металл	Скорость разрушения, г/(см ² ·ч)	Параметры процесса	Скорость разрушения, г/(см ² ·ч)	Параметры процесса
	По данным экспериментов		По оптимизации	
Al	0,368	$C_{NH_4Cl} = 13\% \text{ мас.},$ $t = 70^\circ\text{C},$ $i = 1,8 \text{ A/cm}^2$	0,420	$C_{NH_4Cl} = 11\% \text{ мас.},$ $t = 85^\circ\text{C},$ $i = 1,85 \text{ A/cm}^2$
Cu	0,225	$C_{NaOH} = 46,5\% \text{ мас.},$ $t = 50^\circ\text{C},$ $i = 3,7 \text{ A/cm}^2$	0,291	$C_{NaOH} = 49,5\% \text{ мас.},$ $t = 42^\circ\text{C},$ $i = 3,7 \text{ A/cm}^2$
Cd	0,040	$C_{NaOH} = 46,5\% \text{ мас.},$ $t = 80^\circ\text{C},$ $i = 1,5 \text{ A/cm}^2$	0,075	$C_{NaOH} = 50,5\% \text{ мас.},$ $t = 80^\circ\text{C},$ $i = 3,5 \text{ A/cm}^2$
Ti	0,047	$C_{NaOH} = 46,5\% \text{ мас.},$ $t = 80^\circ\text{C},$ $i = 2,5 \text{ A/cm}^2$	0,050	$C_{NaOH} = 49,1\% \text{ мас.},$ $t = 73^\circ\text{C},$ $i = 2,54 \text{ A/cm}^2$
Ni	0,021	$C_{NaOH} = 46,5\% \text{ мас.},$ $t = 70^\circ\text{C},$ $i = 2,2 \text{ A/cm}^2$	0,029	$C_{NaOH} = 50,5\% \text{ мас.},$ $t = 100^\circ\text{C},$ $i = 3,4 \text{ A/cm}^2$

Из табл. 7 следует, что скорость разрушения металлов в оптимальных условиях превышает определенную ранее на основании однофакторных экспериментов. Наиболее существенное увеличение наблюдается для скорости разру-

шения меди и кадмия – на 23 и 87 % соответственно. Это обусловлено влиянием парных взаимодействий параметров и, в некоторых случаях, увеличением плотности тока выше верхней границы исследуемого ранее интервала.

Экспериментально установлено, что увеличение плотности тока при проведении процесса в оптимальных условиях не приводит к существенному росту энергозатрат на единицу продукции. Это связано с тем, что в случаях электролиза в щелочном электролите, его концентрация также должна быть увеличена, а это в свою очередь ведет к росту электропроводности раствора и уменьшению падения напряжения на ванне.

Изложенное выше позволяет констатировать, что все исследованные металлы разрушаются под действием электролиза с помощью переменного тока промышленной частоты. Наибольшая интенсификация процессов достигается при увеличении плотности тока. Сильное влияние оказывает катионный и анионный состав электролита, а также его концентрация в растворе.

В шестой главе приведена методика расчета материальных потоков и энергетических параметров процессов электрохимического синтеза оксидов металлов, а также основных размеров аппарата-электролизера. В основу расчета положены значения плотности тока, концентрации и температуры электролита, найденные при оптимизации. Разработанная методика позволяет проводить расчеты для любых сочетаний параметров электролиза в соответствии с требованиями к показателям качества конечного продукта.

Несколько видов нанопорошков были произведены по технологии электрохимического окисления металлов при действии переменного тока, аппаратно-технологическая схема которой приведена на рис. 9. Полученные оксиды металлов были использованы на следующих предприятиях:

1. Активный оксид кадмия для производства анодной массы никель-кадмиевых аккумуляторов (завод «Аналог», г. Ставрополь, 1987 г.).

2. Гель гидроксида алюминия для производства сорбента вакцины клещевого энцефалита (Федеральное Государственное унитарное предприятие «НПО ВИРИОН», г. Томск, 2000 г.).
3. Сорбент на основе оксида алюминия для производства сорбционных генераторов технеция-99m, используемых для диагностики заболеваний сердечно-сосудистой системы (Научно-исследовательский институт Ядерной физики, г. Томск, 2002 г.).
4. Получение сорбента на основе диоксида титана для производства сорбционных генераторов технеция-99m, используемых для ранней диагностики онкологических заболеваний (Научно-исследовательский институт Ядерной физики, г. Томск, 2002 г.).

В седьмой главе рассмотрены области применения нанопорошков оксидов металлов, синтезированных путем электролиза с использованием переменного тока. Высокая дисперсность, развитая поверхность, наличие преобладающего объема мезопор и низкое содержание примесей в продуктах электрохимического синтеза положительно отличают их от оксидов металлов, приготовленных другими методами.

Наибольшее применение оксиды металлов, синтезированные с помощью электрохимического метода, могут найти в производстве катализаторов окислительно-восстановительных реакций, к которым относят реакции парциального и полного окисления органических и неорганических соединений. Материалы, приготовленные на основе оксидов алюминия, титана, никеля, олова и цинка с успехом могут быть применены в качестве адсорбентов в схемах очистки от вредных примесей воды, воздуха, технологических газов. Высокий сорбционный объем синтезированных материалов позволяет использовать их для осушки газовых и жидких органических сред.

Результаты исследований показывают, что оксиды алюминия и титана, полученные электрохимическим синтезом, имеют хорошую перспективу использования в технологии сорбционных генераторов технеция-99m, используемых

для ранней диагностики онкологических заболеваний, заболеваний сердечно-сосудистой системы, исследований функций печени, почек, щитовидной железы и других важнейших органов и тканей человека.

Проведенные испытания свидетельствуют, что на образцах оксида алюминия, полученных методом электролиза с использованием переменного тока, активированных при 400 и 600 °С, достигаются, по крайней мере, в 3 раза большие значения сорбционных емкостей по сравнению с традиционным хроматографическим оксидом. Это, несомненно, является следствием более высоких (в 1,5 раза) значений удельной площади поверхности и сорбционного объема оксида, приготовленного методом электрохимического синтеза.

Гель гидроксида алюминия, полученный электрохимическим способом в растворах хлоридов, показал высокую эффективность в качестве адьюванта – сорбента вакцины клещевого энцефалита. Сорбционная емкость приготовленного адьюванта оказалась в 1,3 раза выше, чем для геля, полученного методом периодического осаждения из растворов. Положительным является также отсутствие в составе продукта электросинтеза ионов SO_4^{2-} , содержание которых строго регламентируется фармакопейной статьей.

Результаты работы внедрены с экономическим эффектом в производство Федерального Государственного предприятия “НПО ВИРИОН” (г. Томск). Обширная сфера применения геля гидроксида алюминия в качестве сорбента медицинских иммунобиологических препаратов позволяет считать, что предлагаемая технология имеет перспективу развития.

В производстве щелочных аккумуляторов в качестве активных масс применяются оксид кадмия (отрицательный электрод) и гидроксид никеля (II) (положительный электрод). Оба соединения получают искусственно методом осаждения с последующей термообработкой. Синтезированный с помощью электрохимического метода CdO выгодно отличается от применяемого в настоящее время в промышленности высокой удельной площадью поверхности и меньшим содержанием примеси таллия. По результатам работы была рассчитана и

изготовлена опытная установка по производству оксида кадмия электрохимическим синтезом с использованием переменного тока (завод “Аналог”, г. Ставрополь), на которой в оптимальных условиях электролиза наработана опытная партия продукта. Полученный оксид кадмия имеет следующие характеристики: содержание кадмия в оксиде 87,0 % мас., содержание таллия $5 \cdot 10^{-4}$ % мас., удельная площадь поверхности 7 м²/г. По всем показателям синтезированный продукт превосходит качественные характеристики CdO, произведенного по ТУ 16.509.026–75.

В аналитических системах контроля за состоянием окружающей среды широкое распространение получили сенсорные устройства. Из большого числа материалов, применяемых при мониторинге, наибольший интерес представляют нанокристаллические полупроводниковые оксиды металлов, обладающие высокой дисперсностью и развитой площадью поверхности. Перспективными материалами для создания высокочувствительных газовых датчиков являются SnO₂, ZnO, NiO, TiO₂ и PbO, полученные методом электролиза с использованием переменного тока. Высокие значения удельной площади поверхности и суммарного объема пор, а также результаты анализов на содержание примесей в оксидах олова, цинка, титана, никеля позволяют считать, что они могут быть использованы для изготовления газовых сенсорных датчиков.

В последние годы актуальным является повышение качества изделий из керамики. Это становится возможным при использовании для получения керамики нанодисперсных порошков, приготовленных различными химическими методами. Электрохимический синтез оксидов металлов, согласно предварительной оценке повышает технологичность порошков и гелей для производства технической керамики. Основные преимущества разработанной технологии, соотнесенные с требованиями, предъявляемыми к сырью для производства технической керамики, следующие:

1. Частицы гелей гидроксидов алюминия, титана, никеля имеют очень малый (несколько нанометров) размер и форму, близкую к сферической, что

делает возможным использование их для изготовления малоразмерной продукции сложной конфигурации.

2. Проведение процесса получения нанопорошков оксидов в неравновесных условиях при наложении переменного электрического поля позволяет достичь равномерного распределения частиц по объему суспензии.

3. Возможность нанесения пленок на различные подложки, в том числе сложного состава, при смешивании гелей оксидов различных металлов. После обжига – получение материалов с уникальными свойствами.

4. Порошки, синтезированные с использованием электрохимического метода, пластичны, не обладают абразивными свойствами, легко прессуются.

5. Полидисперсность твердых фаз и агрегируемость гидратированных форм оксидов алюминия, титана, никеля увеличивает седиментационную устойчивость суспензий (шликеров), полученных на их основе.

ВЫВОДЫ

1. Процесс окисления металлов при электролизе с использованием переменного тока промышленной частоты наиболее интенсивно протекает в растворах NaOH с концентрацией 46,5 – 50,5 % мас. (для кадмия, меди, титана, железа, свинца и молибдена), в растворах NaCl с концентрацией 3 % мас. (для цинка и олова), в растворах NH₄Cl с концентрацией 11 – 13 % мас. (для алюминия).

Скорость разрушения металлов зависит от химической природы образующихся на поверхности электрода оксидов и растет с увеличением плотности тока при всех исследуемых температурных режимах. Плотность тока является технологическим параметром, наиболее интенсифицирующим процесс электролиза.

2. Подобрано уравнение, устанавливающее зависимость скорости разрушения металлов в различных электролитах от плотности переменного тока. Эмпирические коэффициенты q_1 и n , входящие в уравнение, в неявном виде отражают влияние температуры на скорость процессов. Последняя увеличивает

ся с ростом температуры для олова, цинка, железа, уменьшается для никеля и молибдена, имеет экстремальные зависимости для меди, титана, алюминия, свинца, кадмия.

Кажущаяся энергия активации процессов разрушения алюминия, молибдена, олова, титана, цинка, железа, никеля, меди и кадмия при различных плотностях тока электролиза варьирует в интервале 8–46 кДж/моль. Процессы лимитируются стадиями диффузии.

3. Математическая модель электрохимического синтеза геля гидроксида алюминия адекватно описывает процесс в широком интервале технологических параметров. Для алюминия, титана, меди, никеля и кадмия установлены оптимальные параметры ведения процессов электрохимического окисления с образованием нанопорошков оксидов.

4. Электрохимический синтез оксидов металлов на переменном токе позволяет получать оксиды металлов с условным диаметром первичных частиц в нанометровом диапазоне. Продукты электролиза алюминия, никеля, титана имеют гидратированный характер, условный диаметр частиц составляет 5–9 нм. Первичные частицы агрегируются с образованием скоплений, не имеющих определенной формы, число частиц в агрегатах достигает 2000–3200. Для негидратированных продуктов число частиц в агрегатах существенно меньше и составляет от нескольких десятков (для продуктов электролиза меди с условным диаметром частиц 120 нм) до нескольких сотен (для продуктов электролиза олова и цинка с условным диаметром частиц 24 и 35 нм соответственно).

5. Высушенные продукты электрохимического окисления алюминия, никеля, титана и молибдена представляют собой аморфные порошки, а кадмия и цинка кристаллические соединения гидратированного характера. Продуктами окисления меди, олова, железа и свинца являются смеси оксидов различной степени окисления. Синтезированные оксиды металлов обладают высокой удельной площадью поверхности (более 500 м²/г для γ -Al₂O₃) и преимущественным размером пор в диапазоне 7 – 22 нм (мезопоры). При температуре про-

грева в интервале 110 – 800 °С для продуктов электролиза алюминия, титана и цинка наблюдается незначительное уменьшение удельной площади поверхности. Выше 500 °С все продукты представляют собой оксиды высшей степени окисления.

6. Параметры электролиза влияют на формирование пористой структуры продуктов. Увеличению удельной площади поверхности синтезированных оксидов металлов способствуют рост плотности переменного тока и снижение концентрации щелочного электролита в растворе. В интервале плотности тока от 1,5 до 2,0 А/см² удельная площадь поверхности для сухих продуктов электрохимического окисления титана и цинка увеличивается на 23–25 %.

7. Процессы образования оксидов металлов, обладающих различными типами проводимости, отличаются стадиями формирования оксидной пленки. Для оксидов металлов, характеризующихся проводимостью *p*-типа, наличие катионных вакансий в оксиде интенсифицирует процесс диффузии катионов от поверхности металла через пленку. Для полупроводников, обладающих электронной проводимостью *n*-типа, образование и рост оксидного слоя реализуется по вакансионному механизму через внедрение аниона в вакансии решетки металла на поверхности электрода.

8. При действии переменного тока одновременно с электрохимическим синтезом оксидов металлов происходит рафинирование продукта от ряда примесей. В первую очередь отмечается снижение содержания кадмия, свинца и железа в оксидах алюминия, цинка и олова. Наилучшие показатели по снижению содержания железа достигаются в продукте электролиза алюминия по сравнению с его содержанием в исходном металле (в 20 раз).

9. Разработанная методика расчета позволяет определить материальные потоки и энергетические затраты процессов электрохимического окисления металлов для заданной производительности. Технологическая схема производства оксидов металлов электрохимическим способом и аппаратное обеспечение пригодны для работы с использованием различных электролитов.

10. По предложенной схеме наработаны партии продуктов, которые испытаны в производственных условиях (гель гидроксида алюминия в качестве сорбента вакцины клещевого энцефалита на ФГУП «НПО ВИРИОН» г. Томск; оксид алюминия и диоксид титана для производства сорбционных генераторов технеция-99m в НИИ ЯФ г. Томск; оксид кадмия в качестве анодной массы Ni-Cd аккумуляторов на заводе «Аналог» г. Ставрополь).

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

1. А.с. 1297513 СССР. Способ получения порошкообразной смеси оксидов меди I и II /Ф.И. Косинцев, В.В.Коробочкин, В.И. Косинцев, А.С. Пронович и А.В. Вербицкий. Оpubл. 15.11.87. Бюл. № 24.
2. Косинцев В.И., Коробочкин В.В. Получение оксидов и гидроксидов металлов электролизом на переменном токе // В сб.: Синтез и технология люминисцентных материалов. – Ставрополь, 1986. – Т. 30. – С. 102–107.
3. А.с. 1360250 СССР. Способ получения оксида кадмия. /Ф.И. Косинцев, В.В. Коробочкин, В.И. Косинцев, А.С. Пронович, Б.В. Лоренский и В.Ф. Тарамжина. Оpubл.15.08.87. Бюл. № 16.
4. Коробочкин В.В., Косинцев В.И. Получение оксида кадмия с развитой поверхностью электролизом на переменном токе// Второе Всесоюзное совещание по научным основам приготовления и технологии катализаторов. Тезисы докладов. Сборник: – Минск, 1989. – С. 29–30.
5. 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.
6. Коробочкин В.В., Косинцев В.И. Методика расчета основных размеров аппарата электросинтеза гидроксида кадмия с помощью переменного тока/ Препринт №32// – Томск: Изд-во Томского научного центра СО АН СССР, 1991. – 11 с.
7. Коробочкин В.В. Получение тонкодисперсного оксида олова IV электролизом на переменном токе //Российская конференция «Получение, свой-

- ства и применение энергонасыщенных ультрадисперсных порошков металлов и их соединений». Тезисы докладов. – Томск, 1993. – С. 17–18.
8. Коробочкин В.В. Получение оксида цинка электролизом на переменном токе // Российская конференция «Получение, свойства и применение энергонасыщенных ультрадисперсных порошков металлов и их соединений». Тезисы докладов. – Томск, 1993. – С. 19–20.
 9. Коробочкин В.В. Электросинтез с помощью переменного тока дисперсных оксидов металлов – активных компонентов катализаторов // 8-е отраслевое совещание «Проблемы и перспективы развития Томского нефтехимического комбината». Тезисы докладов. – Томск, 1994. – С. 87–88.
 10. Коробочкин В.В. Активность каталитических систем, полученных методом электросинтеза на переменном токе, в процессе конверсии углеводородов с водяным паром. // 8-е Отраслевое совещание «Проблемы и перспективы развития Томского нефтехимического комбината». Тезисы докладов. – Томск, 1994. – С. 112–113.
 11. А.с. №1736535 СССР. Выпарной аппарат электродного типа / В.И. Косинцев, В.Г. Новиков, Ф.И. Косинцев, А.С. Пронович, В.В. Коробочкин, В.Б. Басовский и А.Г. Суриков. Опубл. 30.05.92. Бюл. № 20.
 12. А.с. №1795355 СССР. Способ испытания металла с высоким удельным сопротивлением на устойчивость к электрохимической коррозии / В.И. Косинцев, В.Г. Новиков, Ф.И. Косинцев, А.М. Купцов, А. В. Каталевская, А.С. Пронович, В.В. Коробочкин и В.Б. Басовский. Опубл. 15.02.93. Бюл. № 6.
 13. Сметанина Е.И., Коробочкин В.В. Разработка математического описания процесса электросинтеза оксидов меди на переменном токе // Международная научно-техническая конференция «Перспективные химические технологии и материалы». Тезисы докладов. – Пермь, 1997. – С. 254.
 14. Коробочкин В.В., Косинцев В.И., Ковалевский Е.П. Электросинтез оксида алюминия с развитой поверхностью // Международная конференция

- «Ультрадисперсные порошки и наноструктуры. Получение, свойства и применение. Тезисы докладов. – Красноярск, 1996. – С. 59.
15. Патент РФ № 2135411. Электрохимический способ получения оксида алюминия / В.И.Косинцев, В.В.Коробочкин, Л.Д. Быстрицкий и Е.П. Ковалевский. Опубл. 27.08.99. Бюл. № 24.
16. Коробочкин В.В., Косинцев В.И., Быстрицкий Л.Д., Швалев Ю.Б., Ханова Е.А., Коновалов Д.В. Электрохимический синтез геля гидроксида алюминия с помощью переменного тока // Сибирский медицинский журнал. – 1999. – Т.15. – № 3-4. – С. 37–38.
17. Швалев Ю.Б., Быстрицкий Л.Д., Косинцев В.И., Медведев М.Д., Коробочкин В.В., Шарыгин Д.Е. Исследование непрерывной технологии геля алюминия гидроксида, применяемого в фармацевтической промышленности // Сибирский медицинский журнал. – 2000. – Т.16. – № 1. – С. 28–31.
18. Коробочкин В.В., Быстрицкий Л.Д., Швалев Ю.Б., Коновалов Д.В. Разработка электрохимического способа получения геля гидроксида алюминия // «Актуальные вопросы разработки, производства и применения иммунобиологических и фармацевтических препаратов» / Материалы Всероссийской конференции. Ч. 1. – Уфа: РИО ГУП «Иммунопрепарат», 2000. – С. 72–76.
19. Быстрицкий Л.Д., Швалев Ю.Б., Медведев М.Д., Коробочкин В.В., Шарыгин Д.Е. Разработка технологии получения геля алюминия гидроксида, применяемого в качестве сорбента иммунобиологических препаратов // «Актуальные вопросы разработки, производства и применения иммунобиологических и фармацевтических препаратов» / Материалы Всероссийской конференции. Ч. 1. – Уфа: РИО ГУП «Иммунопрепарат», 2000. – С. 68–72.
20. Коробочкин В.В., Швалев Ю.Б., Косинцев В.И., Быстрицкий Л.Д., Исследование непрерывной технологии геля гидроксида алюминия

- //Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2000. –Т. 43. – №.3. – С. 82–86.
- 21.Коробочкин В.В., Коновалов Д.В., Ханова Е.А., Шмакова В.В. Разрушение цинка под действием переменного тока в электролитах различного состава //Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий: Материалы научно-практической конференции. Том 1.– Томск: Изд-во ТПУ, 2000. – С. 71–73.
- 22.Коробочкин В.В., Ханова Е.А., Коновалов Д.В. Лаврентьева А.Ю. Разрушение титана под действием переменного тока в электролитах различного состава // «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий»: Материалы научно-практической конференции. Том 1.– Томск: Изд-во ТПУ, 2000. – С. 161–163.
- 23.Сметанина Е.И., Коробочкин В.В. Расчет эксергетического КПД и анализ потерь эксергии в процессе электросинтеза оксидов металлов на переменном токе // «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий»: Материалы научно-практической конференции. Том 1.– Томск: Изд-во ТПУ, 2000. – С. 155–158.
- 24.Коновалов Д.В., Коробочкин В.В., Косинцев В.И., Ханова Е.А. Влияние технологических параметров на скорость процесса электрохимического синтеза оксида цинка с помощью переменного тока // «Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты»: Материалы международной научно-практической конференции. – Кемерово: ИУУ СО РАН, Куз ГТУ, ЗАО «Экспо-Сибирь», 2000. – С. 94–96.
- 25.Ханова Е.А., Коробочкин В.В., Косинцев В.И., Коновалов Д.В. Влияние технологических параметров на скорость процесса электрохимического синтеза оксида титана с помощью переменного тока // «Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты»: Материалы международной научно-практической конференции – Кемерово: ИУУ СО РАН, Куз ГТУ, ЗАО «Экспо-Сибирь», 2000. – С. 99–100.

26. Коробочкин В.В., Ковалевский Е.П. Изучение пористой структуры гидроксида алюминия, полученного электрохимическим синтезом на переменном токе // «Научные основы приготовления и технологии катализаторов»: IV Российская конференция с участием стран СНГ. Тезисы доклада. – Стерлитамак, 2000. – С. 144–145.
27. Коновалов Д.В., Коробочкин В.В., Косинцев В.И., Ханова Е.А. Окисление свинца электролизом под действием переменного тока в электролитах различного состава // Всероссийская научно-техническая конференция по технологии неорганических веществ. Тезисы доклада. – Казань, 2001. – С. 173–174.
28. Ханова Е.А., Коробочкин В.В., Косинцев В.И., Коновалов Д.В. Окисление титана электролизом под действием переменного тока // Всероссийская научно-техническая конференция по технологии неорганических веществ. Тезисы доклада. – Казань, 2001. – С. 175–176.
29. Швалев Ю.Б., Коробочкин В.В., Быстрицкий Л.Д., Шарыгин Д.Е., Степанова Е.В. Гибкая технология геля гидроксида алюминия // Всероссийская научно-техническая конференция по технологии неорганических веществ. Тезисы доклада. – Казань, 2001. – С. 176–177.
30. 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.
31. Нестеров Е.А., Скуридин В.С., Коробочкин В.В., Чибисов Е.В., Стасюк Е.С. Исследования процессов зарядки сорбционных генераторов технеция 99m // Труды восьмой научно-практической международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современная техника и технологии». – Томск: Изд. ТПУ, 2002. – Т. 2. – С. 61–62.
32. 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.

33. 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. – № 3. – С. 89 – 94.
34. Патент 2221748 Россия. МПК⁷ С 01 G 9/02, С 25 В 1/00. Способ получения оксида цинка / Д. В. Коновалов, В. В. Коробочкин, В. И. Косинцев, Е. А. Ханова. Опубл. 20.01.2004. Бюл. № 2.
35. Коробочкин В.В., Косинцев В.И., Ханова Е.А. Электрохимический синтез на переменном токе оксидов металлов с заданными свойствами //XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов. Т. 1. – Казань, 2003. – С. 444.
36. Коновалов Д.В. Коробочкин В.В., Ханова Е.А. Электрохимический синтез оксида цинка на переменном токе // Известия Томского политехнического университета. – 2003. – Т. 306. – № 5. – С. 67–71.
37. Коробочкин В.В., Косинцев В.И., Коновалов Д. В. Ханова Е.А. Методика определения количества окисленного металла при электролизе на переменном токе // Известия Томского политехнического университета. – 2003. – Т. 306. – № 6. – С. 91–94.
38. Коробочкин В.В., Нестеров Е.А., Скуридин В.С., Чибисов Е.В., Стасюк Е.С., Исследование процессов адсорбции молибдена на γ -оксидах алюминия с различной структурой. // Радиохимия. – 2004. – № 2. – С. 144–147.
39. Коробочкин В.В., Ханова Е.А., Жданова Н.В. Характеристика пористой структуры оксидов металлов полученных электрохимическим синтезом с помощью переменного тока // Успехи современного естествознания. – 2004. – № 4. – С. 55 – 56.
40. Ханова Е.А., Коробочкин В.В., Косинцев В.И., Коновалов Д.В. Окисление металлического титана при электролизе на переменном токе в щелочном электролите // Успехи в химии и химической технологии. Сборник научных трудов. – 2003. –Т. 17. –№ 9. – С. 96–101.

41. Коробочкин В.В. Ханова Е.А. Исследование состава и параметров пористой структуры продукта окисления металлического олова, полученного электролизом с помощью переменного тока // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 4. – С. 101–104.

Таблица 3

Фазовый состав продуктов электролиза металлов, прокаленных при различных температурах

Металл	Температура термообработки, °С					
	110	200	400	600	800	900
Al	аморф.	аморф.	псевдобемит	псевдобе- мит+ γ - Al_2O_3	γ - Al_2O_3	γ - Al_2O_3 θ - Al_2O_3
Cu	CuO , Cu_2O	CuO , Cu_2O	CuO , Cu_2O	CuO	CuO	Cu_2O
Zn	Zn(OH)_2 , ZnO	Zn(OH)_2 , ZnO	ZnO	ZnO	ZnO	ZnO
Ni	аморф.	аморф.	сл.окристал.	NiO	NiO	NiO
Ti	аморф.	аморф.	анатаз	анатаз+рутил	рутил+анатаз	рутил
Sn	SnO_2 , SnO	SnO_2 , SnO	SnO_2	SnO_2	SnO_2	SnO_2
Fe	Fe_3O_4 , FeO	Fe_2O_3	Fe_2O_3	Fe_2O_3	Fe_2O_3	Fe_2O_3
Pb	β - PbO , α - PbO , $\text{PbO} \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$	β - PbO , α - PbO , $\text{PbO} \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$	Pb_3O_4 , α - PbO	α - PbO , Pb_3O_4	α - PbO	α - PbO
Cd	β, γ - Cd(OH)_2	β, γ - Cd(OH)_2	$\text{CdO}_{(450)}$	CdO	CdO	–
Mo	аморф.	аморф.	аморф.	Смесь окси- дов	Смесь окси- дов	Смесь окси- дов

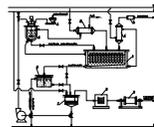


Рис. 6. 4. Аппаратурно-технологическая схема производства оксидов металлов

1 – платформенные весы; 2 – реактор-растворитель; 3 – электролизер; 4 – конденсатор; 5 – осушающая колонка; 6 – отстойник-осветлитель; 7 – вакуумный фильтр; 8 – электрическая печь; 9 – шаровая мельница; 10 – теплообменник.

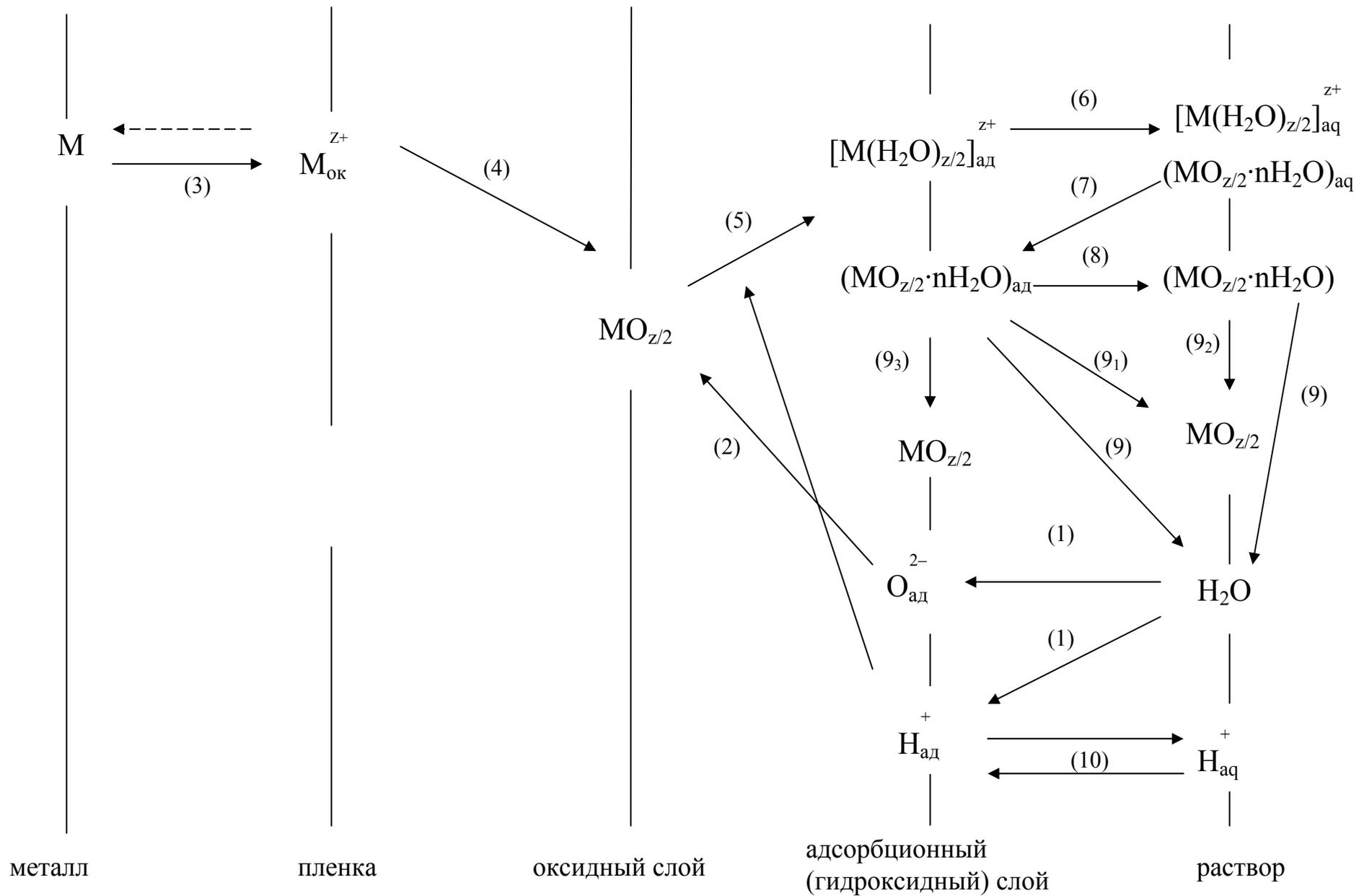


Рис. 7. Стадии образования продуктов электрохимического синтеза оксидов металлов, относящихся к *p*-типу проводимости