

УДК 544.653.1

**ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА ПРОДУКТОВ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА
НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ
ОКСИДОВ ОЛОВА**

В.В. Коробочкин, М.А. Балмашнов, Д.А. Горлушко,
Н.В. Усольцева, В.В. Бочкарёва

Томский политехнический университет

E-mail: vkorobochkin@tpu.ru

Методами электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота изучена пористая структура продуктов электролиза металлического олова на переменном токе промышленной частоты. Установлено, что продукты синтеза характеризуются высокими значениями удельной площади поверхности и мезапористой структурой. Показано, что средний размер частиц варьрует в интервале 10...30 нм.

Ключевые слова:

Электролиз, переменный ток, оксиды олова, удельная поверхность, пористая структура

Большинство эксплуатационных (каталитических, сорбционных, пигментных) свойств оксидов и гидроксидов металлов связаны с дисперсностью и характеристиками пористой структуры материалов. Влияние таких параметров, как удельная площадь поверхности ($S_{уд}$), суммарный объем пор (V_{Σ}) и условный диаметр пор ($d_{пор}$), на протекание гетерогенных процессов носит определяющий характер.

Как отмечается многими авторами [1–3], способ получения предшественников во многом определяет характер пористой структуры и размер частиц получаемых продуктов. С этих позиций представляет научный и практический интерес исследование характеристик пористой структуры и дисперсности оксидов олова в зависимости от параметров процесса электрохимического синтеза с использованием переменного тока.

Целью настоящей работы является изучение влияния параметров электрохимического синтеза на дисперсность и характеристики пористой структуры оксидов олова.

Адсорбционные измерения проводились на комбинированном приборе ASAP 2400 Micromeritics. В качестве газа для определения характеристик пористой структуры использовался азот, как общепринятый стандартный адсорбат.

Измерения и расчет удельной площади поверхности образцов проводились в интервале равновесных относительных давлений паров азота $p/p_0 = 0,05...0,33$ с

помощью метода БЭТ (по изотерме адсорбции) [4]. При расчетах величина молекулярной посадочной площадки азота в заполненном монослое принята равной $0,162 \text{ нм}^2$ [5].

Коробочкин Валерий Васильевич, д-р техн. наук, профессор, зав. кафедрой общей химической технологии Института природных ресурсов ТПУ.

E-mail: vkorobochkin@tpu.ru
Область научных интересов: электрохимический синтез нанодисперсных оксидов металлов с использованием переменного тока.

Балмашнов Михаил Александрович, ассистент кафедры общей химической технологии Института природных ресурсов ТПУ.

E-mail: mihab@tpu.ru
Область научных интересов: электрохимический синтез нанодисперсных оксидов металлов с использованием переменного тока.

Горлушко Дмитрий Александрович, канд. хим. наук, доцент кафедры общей химической технологии Института природных ресурсов ТПУ.

E-mail: Gord@list.ru
Область научных интересов: исследования по разработке новых способов иодирования органических веществ; электрохимический синтез нанодисперсных оксидов металлов с использованием переменного тока.

Усольцева Наталья Васильевна, инженер кафедры общей химической технологии Института природных ресурсов ТПУ.

E-mail: usolceva.nv@mail.ru
Область научных интересов: электрохимический синтез нанодисперсных оксидов металлов с использованием переменного тока.

Бочкарёва **Валентина**
Васильевна, магистр
 Института природных
 ресурсов ТПУ.
 E-mail: Boch_valentina@mail.
 ru
 Область научных интересов:
 электрохимический синтез
 нанодисперсных оксидов
 металлов с использованием
 переменного тока.

Погрешность измерения величины $S_{уд}$ составляет $\pm 2,8$ отн. % [6].

Суммарный (адсорбционный) объем пор (V_{Σ}) определялся по величине адсорбции при $p/p_0 = 0,999$, принимая плотность адсорбированного азота как плотность нормальной жидкости.

Кривые распределения условного диаметра пор ($d_{пор}$) по размерам и средние значения основных характеристик пористой структуры высушенных образцов рассчитывались по адсорбционным ветвям изотерм с применением метода, изложенного в работе [7], посредством программного обеспечения к указанному прибору. Перед адсорбционными измерениями образцы прогревались 14...16 часов при остаточном давлении $\sim 0,1$ Па и температуре, исключающей протекание дегидратационных процессов.

Электронно-микроскопические исследования проводились на микроскопе JEM-100 CX II фирмы JEOL (Япония).

Исследованиями установлено, что характеристики пористой структуры оксидов олова зависят от условий электролиза. В первую очередь это касается изменения плотности переменного тока и концентрации электролита – параметров, оказывающих наибольшее влияние на скорость процессов.

В табл. 1 приведены значения удельной площади поверхности сухих продуктов электролиза олова, полученных при различных значениях параметров синтеза.

Таблица 1. Структурные параметры синтезированных оксидов олова

Номер образца	Концентрация хлорида натрия, %	Плотность тока, А/см ²	$S_{уд}$, м ² /г	Средний размер частиц, нм	
				измеренный по данным ЭМ	рассчитанный по формуле [5]
1	3	2,0	35,5	20	24
2	3	3,0	52,1	18	16
3	5	3,0	70,5	5	12
4	15	1,0	65,2	15	13
5	15	2,0	69,6	–	12
6	20	3,0	42,0	–	20
7	25	2,0	27,8	–	31
8	25	2,5	30,9	–	28
9	3	1,0	28,7	–	31
10	3	1,5	33,0	–	27
11	3	2,5	37,3	29	25
12	5	1,0	32,5	–	27
13	5	1,5	34,4	–	25
14	5	2,0	39,9	–	21
15	5	2,5	58,1	–	15
16	10	3,0	51,1	–	16
17	15	1,5	67,7	–	12
18	15	2,5	77,4	15	11
19	15	3,0	87,4	12	10
20	25	1,0	16,8	38	52
21	25	1,5	25,7	–	32
22	25	3,0	38,3	24	21

Из табл. 1 следует, что полученные продукты электролиза олова обладают развитой поверхностью. При этом наибольшие значения удельной площади поверхности приходятся на образцы, полученные при электролизе в растворах NaCl с концентрацией от 5 до 15 % мас. Зависимость $S_{уд}$ от плотности тока (i) при различных концентрациях NaCl приведены на рис. 1.

Видно, что в ряду продуктов, полученных в растворе NaCl определенной концентрации, с ростом плотности тока в исследуемом интервале значение удельной площади поверхности возрастает. Максимальные значения $S_{уд}$ характерны для образцов, синтезированных в растворе NaCl с концентрацией 15 % мас. По нашему мнению это обусловлено большей дефектностью структуры оксидных и гидроксидных слоев, которые образуются в результате конкуренции двух механизмов синтеза [8, 9].

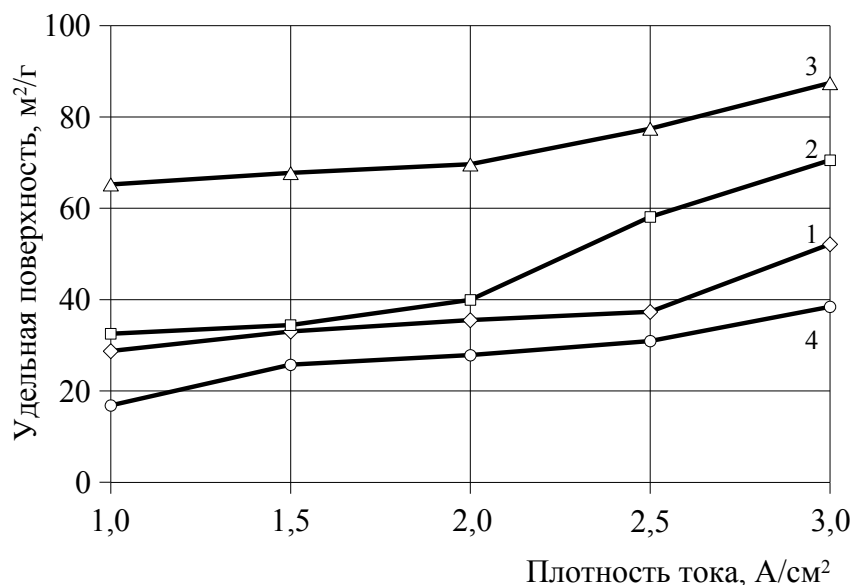


Рис. 1. Зависимость удельной площади поверхности продуктов от плотности тока (концентрация NaCl: 1 – 3; 2 – 5; 3 – 15; 4 – 25 % мас.)

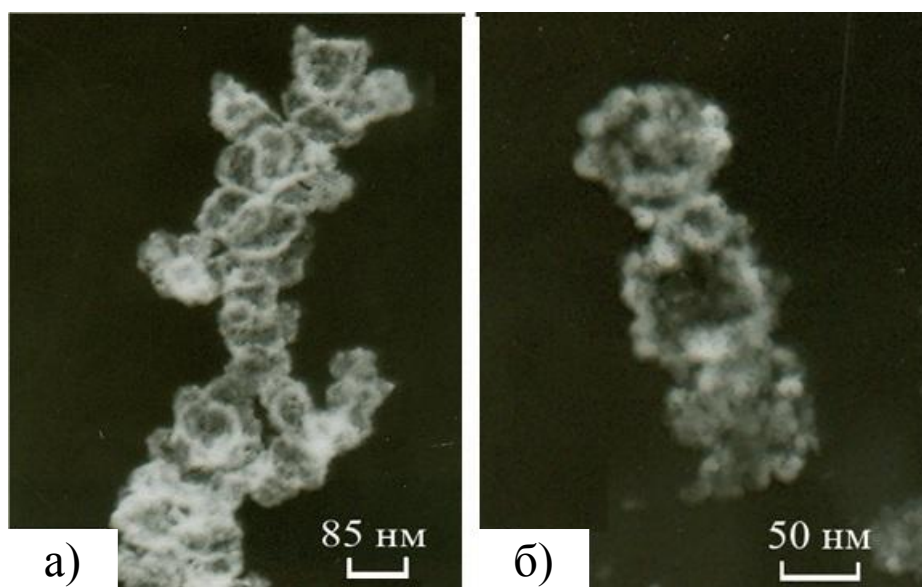


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки продукта электролиза а) отмытого от электролита и б) высушенного при 110 °С

Проведенные электронно-микроскопические исследования показали, что свежие, отмытые от электролита продукты характеризуются ажурными разупорядоченными структурами, напоминающими свитые в косы волокна (рис. 2, *а*). Высушенные продукты синтеза (рис. 2, *б*) представляют собой агрегаты различной формы, образовавшиеся в результате разрушения структуры геля, и напоминают фрагменты, содержащие цепи и кольца, которые состоят из частиц, с условным диаметром 10...52 нм. Подобные структуры описаны Неймарком [10] для геля гидратированного диоксида титана, полученного методом осаждения. Из микроснимков видно, что принципиального различия в форме частиц нет, однако средний размер частиц продуктов ($d_{\text{час}}$), полученных в растворах NaCl с концентрацией 3 и 25 % мас., больше, чем для синтезированных в растворе с концентрацией 15 % мас.

Размеры частиц, измеренные методом статистической выборки по данным ЭМА, приведены в табл. 1. Учитывая, что форма частиц гидрогеля оксидов олова, синтезированных методом электролиза с использованием переменного тока, приближается к сферической, можно оценить размер первичных частиц по выражению из [5]. Расчет размера частиц проводился с учетом фазового состава синтезированных продуктов, описанного в работе [11], результаты представлены в табл. 1. Видно, что, в основном, наблюдается удовлетворительная сходимость измеренных и рассчитанных значений, но имеются отклонения от общих закономерностей.

Известно, что величина удельной площади поверхности и условные диаметры пор получаемых продуктов определяются размерами и формой первичных частиц и условиями образования из них агрегатов. Для пяти образцов были проведены более детальные исследования пористой структуры, результаты которых представлены в табл. 2.

Таблица 2. Параметры пористой структуры синтезированных оксидов олова

Номер образца	Концентрация хлорида натрия, % мас.	Плотность тока, А/см ²	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	V_{μ} , см ³ /г	$d_{\text{пор}}$, нм
2	3	3,0	52,1	0,2508	0,0069	19,2
3	5	3,0	70,5	0,1877	0,0006	10,6
4	15	1,0	65,2	0,2089	0,0012	12,8
8	25	3,0	30,9	0,1035	0,0044	13,3
20	25	1,0	16,8	0,0738	0,0033	17,5

Данные показывают, что полученные продукты обладают значительным суммарным объемом пор от 0,07 до 0,25 см³/г. При этом среднее значение диаметра пор варьирует в большом интервале 10...19 нм. Вместе с тем для продуктов, синтезированных в растворах NaCl с концентрациями 5 и 15 % мас., объем микропор (V_{μ}), которые, как правило, вносят наибольший вклад в значения $S_{\text{уд}}$ в 4–10 раз меньше, по сравнению с объемом микропор образцов, полученных в растворах NaCl с концентрациями 3 и 25 % мас. В то же время площадь удельной поверхности образцов, для получения которых использовались растворы соли средних концентраций, выше, чем образцов, синтезированных в растворах, концентрации которых соответствуют границам выбранного интервала значений.

Примечательно, что за счет более крупнопористой структуры сорбционный объем порошков SnO₂, полученных электросинтезом, в 2–3 раза выше, чем для образцов, приготовленных методом осаждения в щелочной среде [5, 12]. Исключение составляют специально синтезированные образцы ксерогелей оксидов олова [12, 13], у которых этот показатель выше за счет преобладания микропористой структуры.

Картину проясняют данные по распределению пор по размерам, приведенные на рис. 3–5. Из гистограмм видно, что для пористой структуры синтезированных образцов характерно преобладание мезопор. Максимальный суммарный объем пор имеет образец 2 (рис. 3), минимальные значения принадлежат продуктам 8 и 20 (рис. 4), полученным в растворах NaCl с концентрацией 25 % мас. Вместе с тем продукты 3 и 4, синтезированные в растворах NaCl с концентрацией 5 и 15 % мас. обладают значительным объемом пор, имеющих условный диаметр менее 5 нм (рис. 5). По-видимому, это обстоятельство обуславливает более высокие значения

$S_{уд}$ для этих продуктов. Рис. 4 также показывает, что продукт 8 имеет больший объем пор, чем продукт 20, вследствие более высокой плотности тока в процессе его синтеза и формирования дефектной структуры в условиях далеких от равновесия.

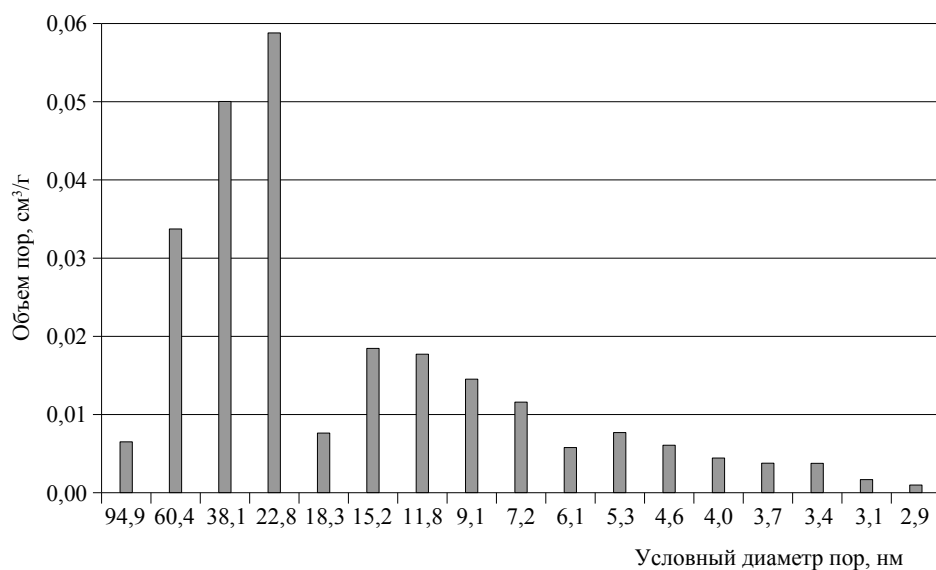


Рис. 3. Распределение пор по размерам образца 2

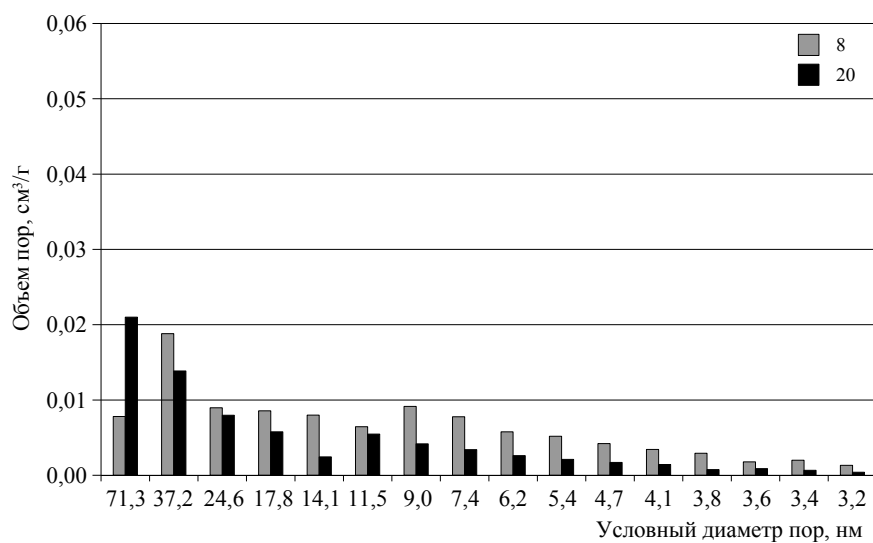


Рис. 4. Распределение пор по размерам образцов 8 и 20

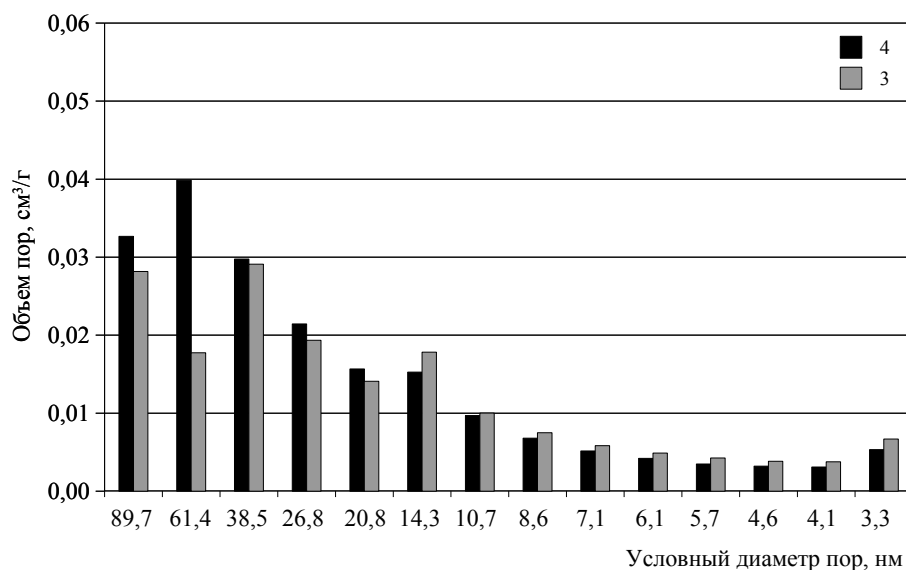


Рис. 5. Распределение пор по размерам образцов 3 и 4

Следует отметить, что продукты, синтезированные при максимальной плотности тока, независимо от концентрации NaCl имеют наибольшую дисперсность. Вместе с тем условия электролиза, при которых достигается максимальная скорость процесса, не гарантируют высокие значения параметров пористой структуры ($S_{уд}$ и V_{Σ}).

Выводы

Установлено, что продукты электрохимического окисления металлического олова с использованием переменного тока характеризуются значениями удельной площади поверхности в интервале 16...87 м²/г, адсорбционным объемом от 0,07 до 0,256 см³/г и незначительным объемом микропор.

Измеренный с помощью электронного микроскопа и рассчитанный по формуле размер частиц полученных оксидов олова варьирует в интервале 10...52 нм.

Показано, что наибольшей дисперсностью и удельной площадью поверхности обладают образцы, синтезированные в растворе NaCl с концентрацией 15 % мас., при плотности тока 3 А/см².

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дзисько В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. – Новосибирск: Наука, 1978. – 484 с.
2. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. – Новосибирск: Наука, 1983. – 263 с.
3. Ламберов А.А., Романова Р.Г., Ликумович А.Г. Кислотно-основные центры поверхности оксидов алюминия, синтезированных электрохимическим способом // Кинетика и катализ. – 1999. – Т. 40. – № 3. – С. 472–479.
4. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouguerol J., Siemieniowska T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity // Pure and Appl. Chem. – 1985. – V. 57. – № 4. – P. 603–619.
5. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1970. – 407 с.
6. Drozdov V.A., Fenelonov V.B., Okkel L.G., Gulyaeva T.I., Antonicheva N.A., Sludkina N.S. Investigation of reference catalysts in Boreskov Institute of Catalysts: Texture of reference platinum catalysts // Applied Catalysis A: General. – 1998. – V. 172. – № 1. – P. 7–13.
7. Dollimore D., Heal G.R. Pore size distribution in a system considered as an order packing of special particles // J. Colloid Interf. Sci. – 1973. – V. 33. – № 1. – P. 233–249.

8. Попов Ю.А., Сидоренко С.Н., Давыдов А.Д. Основы теории пассивности металлов. Механизм стабильного стационарного пассивирующего слоя, термодинамически неравновесного по своей природе // Электрохимия. – 1997. – Т. 33. – № 11. – С. 1269–1278.
9. Попов Ю.А., Сидоренко С.Н., Давыдов А.Д. Основы теории пассивности металлов. Модель неравновесной межфазной границы с раствором электролита // Электрохимия. – 1997. – Т. 33. – № 5. – С. 557–563.
10. Неймарк И.Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. – Киев: Наукова думка, 1982. – 216 с.
11. Коробочкин В.В., Балмашнов М.А., Горлушко Д.А., Усольцева Н.В., Бочкарёва В.В. Фазовый состав продуктов электрохимического синтеза на переменном токе нанодисперсных оксидов олова // Вестник науки Сибири. Серия Химия. – 2012. – № 1 (2). – С. 45–51.
12. Гаврилов В.Ю. Адсорбционные исследование микропористой структуры диоксида олова // Кинетика и катализ. – 2000. – Т. 41. – № 2. – С. 304–309.
13. Чертов В.М., Литвин В.И., Цырина В.В., Кагановский В.А. Старение и механическая прочность алюмогелей // Неорганические материалы. – 1993. – Т. 29. – № 7. – С. 1019–1020.

Поступила 13.01.2012 г.