

ДИСПЕРСНОСТЬ И ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА ОКСИДОВ ОЛОВА, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СИНТЕЗОМ С ПОМОЩЬЮ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

Коробочкин В.В., Балмашнов М.А., Горлушко Д.А., Усольцева Н.В., Долинина А.С.
*ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
Томск, e-mail: Mihab@tpu.ru*

Методами электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота изучена пористая структура продуктов электролиза металлического олова на переменном токе промышленной частоты. Продукты синтеза характеризуются высокими значениями удельной площади поверхности и мезопористой структурой. Измеренный с помощью электронного микроскопа и рассчитанный по формуле размер частиц полученных оксидов олова варьируется в интервале 10–52 нм. Наибольшей дисперсностью и удельной площадью поверхности обладают образцы, синтезированные в растворе NaCl с концентрацией 15% мас. при плотности тока 3 А/см². Средний размер частиц варьируется в интервале 10–30 нм. 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.

Ключевые слова: электролиз, переменный ток, дисперсность, мезопоры, удельная площадь поверхности, оксиды олова

DISPERSION AND PORE STRUCTURE OF TIN OXIDES FORMED BY ALTERNATING CURRENT ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS

Korobochkin V.V., Balmashnov M.A., Gorlushko D.A., Usoltseva N.V., Dolinina A.C.
National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: Mihab@tpu.ru

Pore structure of electrolysis products of metallic tin using alternating current of industrial frequency was studied by electron microscopy and low-temperature nitrogen adsorption. Electrolysis products are characterized by high specific surface area and mesopore structure. The highest dispersion and specific surface area have samples synthesized in NaCl solution with a concentration of 15 wt%. a current density of 3 A/cm². The average size of particles is 10–30 nm. It should be noted that the products synthesized by the maximum current density, regardless of the concentration of NaCl have the greatest dispersibility. However, the electrolysis conditions, at which the maximum rate of the process does not guarantee high values of the parameters of the porous structure.

Keywords: electrolysis, alternating current, dispersion, mesopore, specific surface area, tin oxides

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 [3–7], способ получения прекурсоров 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.

Материалы и методы исследования

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) [12].

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 [11], посредством программного обеспечения к указанному прибору. Перед адсорбционными измерениями образцы прогревались 14–16 часов при остаточном давлении ~ 0,1 Па и температуре, исключающей протекание дегидратационных процессов.

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

Результаты исследования и их обсуждение

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, оказываю-

щих наибольшее влияние на скорость процессов.

Из табл. 1 следует, что полученные продукты электролиза олова обладают развитой поверхностью. При этом наибольшие значения удельной площади по-

верхности приходится 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.

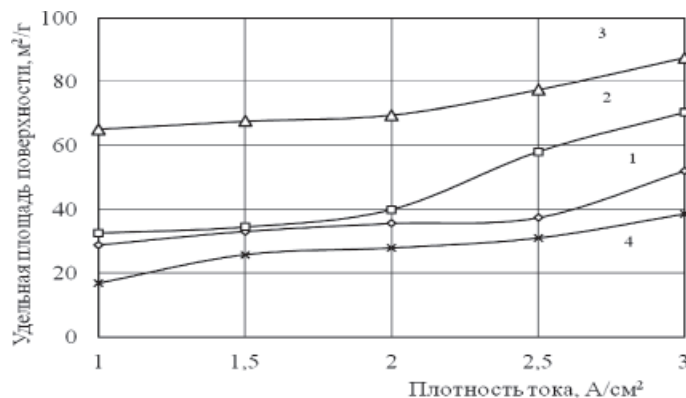


Рис. 1. Зависимость удельной площади поверхности продуктов от плотности тока (концентрация NaCl: 1–3; 2–5; 3–15; 4–25% мас.)

В табл. 1 приведены значения удельной площади поверхности сухих продуктов

электролиза олова, полученных при различных значениях параметров синтеза

Таблица 1

Номер образца	Концентрация хлорида натрия, %	Плотность тока, А/см²	$S_{уд}$	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

Видно, что в ряду продуктов, полученных в растворе NaCl определённой 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 мне-

нию, это обусловлено большей дефектностью структуры оксидных и гидроксидных слоев, которые образуются в результате конкуренции двух механизмов синтеза [8, 9].

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 [6] для геля гидратированного диоксида титана, полученного методом осаждения. Из микроснимков видно, что принципиального различия в форме частиц нет, однако средний размер частиц продуктов ($d_{\text{нас}}$), полученных в растворах NaCl с концентрацией 3 и 25 % мас., больше, чем для синтезированных в растворе с концентрацией 15 % мас.

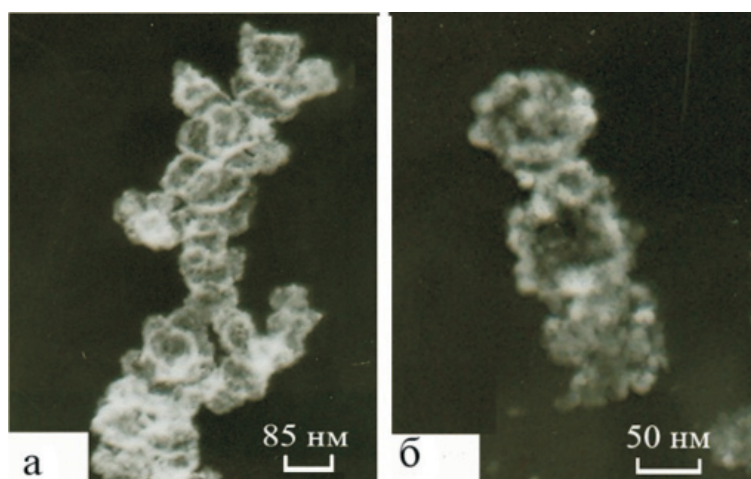


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки продукта электролиза, отмытого от электролита (а) и высушенного при 110°C (б)

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 [2]. Расчет размера частиц проводился с учетом фазового состава синтезированных продуктов, результаты представлены в табл. 1. Видно, что в основном наблюдается удовлетвори-

тельная 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 варьи-

руется в небольшом 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 $S_{уд}$, в 4–10 раз меньше по сравнению с объёмом 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 [1, 2]. Исключение составляют специально синтезированные образцы ксерогелей оксидов олова [1, 10], 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.

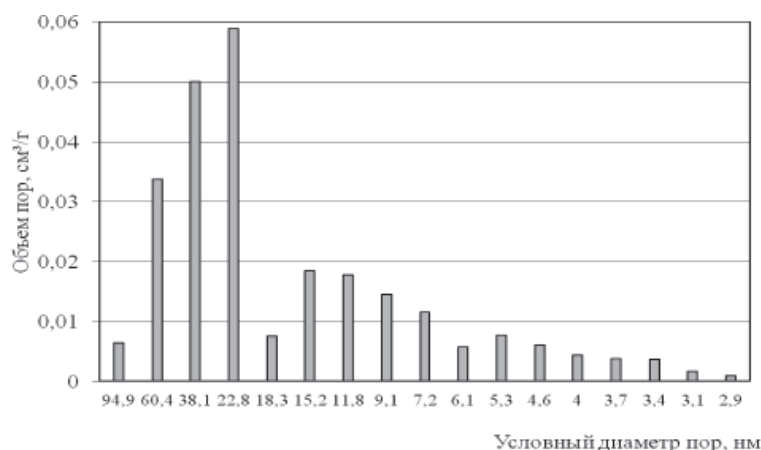


Рис. 3. Распределение пор по размерам образца 2

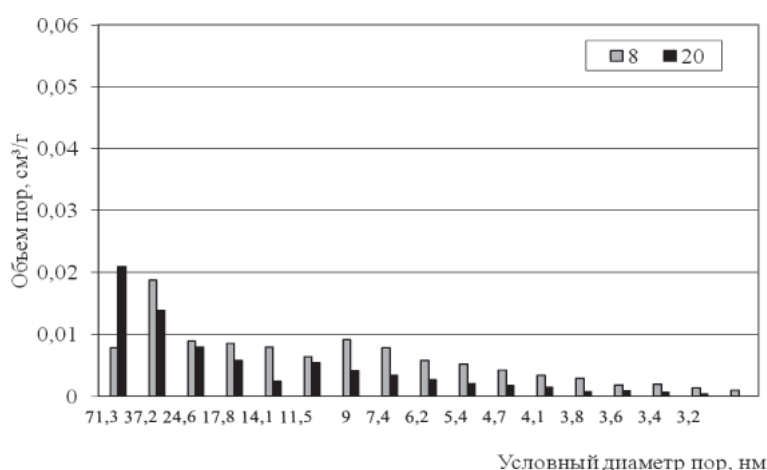


Рис. 4. Распределение пор по размерам образцов 8 и 20

На рис. 6 представлен электронно-микроскопический снимок образца 5, который наглядно иллюстрирует поровое пространство с набором диаметров пор в широком

диапазоне. Из снимка видно, что поры формируются при агрегировании наночастиц материала в соответствии с принятым корпускулярным механизмом сложения [7].

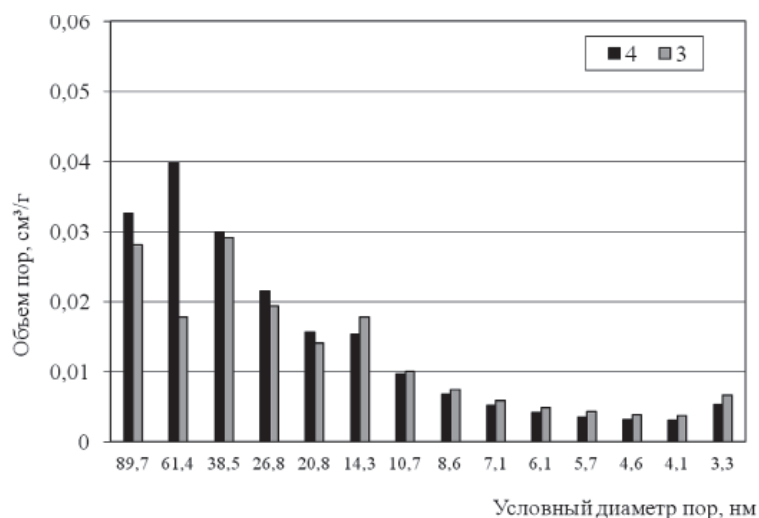


Рис. 5. Распределение пор по размерам образцов 3 и 4

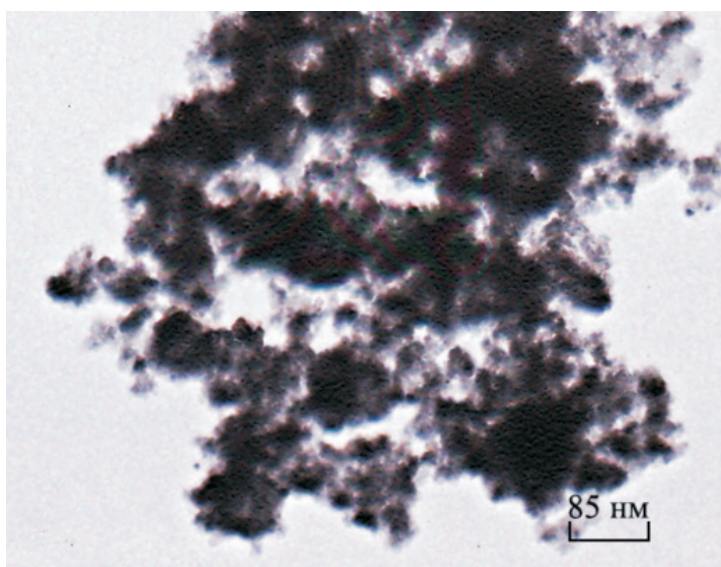


Рис. 6. Электронно-микроскопический снимок образца 5, отмытого от электролита и высушенного при 110°C

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}).

Заключение

Продукты электрохимического окисления металлического олова с использованием переменного тока характеризуются значениями удельной площади поверхно-

сти 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 варьируется в интервале 10–52 нм.

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

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2702.2011.

Список литературы

1. Гаврилов В.Ю. Адсорбционные исследование микропористой структуры диоксида олова // Кинетика и катализ. – 2000. – Т. 41. – № 2. – С. 304–309.
2. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1970. – 407 с.
3. Дзис'ко В.А. Основы методов приготовления катализаторов. – Новосибирск: Наука, 1983. – 263 с.
4. Дзис'ко В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. – Новосибирск: Наука, 1978. – 484 с.
5. Ламберов А.А., Романова Р.Г., Лиакумович А.Г. Кислотно-основные центры поверхности оксидов алюминия, синтезированных электрохимическим способом // Кинетика и катализ. – 1999. – Т. 40. – № 3. – С. 472–479.
6. Неймарк И.Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. – Киев: Наукова думка, 1982. – 216 с.
7. Плаченев Т.Г., Колосенцев С.Д. Порометрия. – Л.: Химия, 1988. – 176 с.
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. 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.
11. Dollimore D., Heal G.R. Pore size distribution in a system considered as an order packing of special particles // J. Colloid Interf. Sci. – 1973. – Vol. 33. – № 1. – P. 233–249.
12. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity // Pure and Appl. Chem. – 1985. – Vol. 57. – № 4. – P. 603–619.

References

1. Gavrilov V.Yu. Adsorbtsionnye issledovanie mikroportstoj struktury dioksida olova // Kinetika i kataliz. 2000. T. 41. no. 2. pp. 304–309.
2. Greg S., Sing K. Adsorbtsiya, udel'naya poverxnost', poristost'. M.: Mir, 1970. 407 p.

3. Dzis'ko V.A. Osnovy metodov prigotovleniya katalizatorov. Novosibirsk: Nauka, 1983. 263 p.

4. Dzis'ko V.A., Karnauhov A.P., Tarasova D.V. Fiziko-ximicheskie osnovy sinteza oksisnyx katalizatorov. Novosibirsk: Nauka, 1978. 484 p.

5. Lamberov A.A., Romanova R.G., Liakumovich A.G. Kislотно-osnovnye centry poverxnosti oksidov alyuminiya, sintezirovannyx e'lektroximicheskim sposobom // Kinetika i kataliz. 1999. T. 40. no. 3. pp. 472–479.

6. Nejmark I.E. Sinteticheskie mineral'nye adsorbenty i nositeli katalizatorov. Kiev: Naukova dumka, 1982. 216 p.

7. Plachenov T. G., Kolosencev S. D. Porometriya. L.: Ximiya, 1988. 176 p.

8. Popov Yu.A., Sidorenko S.N., Davydov A.D. Osnovy teorii passivnosti metallov. Mexanizm stabil'nogo stacionarnogo passiviruyushhego sloya, termodinamicheski neravnovesnogo po svoej prirode // E'lektroximiya. 1997. T. 33. no. 11. pp. 1269–1278.

9. Popov Yu.A., Sidorenko S.N., Davydov A.D. Osnovy teorii passivnosti metallov. Model' neravnovesnoj mezhfaznoj granicy s rastvorom e'lektrolita // E'lektroximiya. 1997. T. 33. no. 5. pp. 557–563.

10. Chertov V.M., Litvin V.I., Cyrina V.V., Kaganovskij V.A. Starenie i mexanicheskaya prochnost' alyumogelej // Neorganicheskie materialy. 1993. T. 29. no. 7. pp. 1019–1020.

11. Dollimore D., Heal G.R. Pore size distribution in a system considered as an order packing of special particles // J. Colloid Interf. Sci. 1973. Vol. 33. no. 1. pp. 233–249.

12. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity // Pure and Appl. Chem. 1985. Vol. 57. no. 4. pp. 603–619.

Рецензенты:

Козик В.В., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой неорганической химии Национального исследовательского Томского государственного университета, г. Томск;

Буйновский А.С., д.т.н., профессор Северского технологического института, филиала ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Северск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.