

[1] Сафонов В.В. Текстильная пром-ть. 2002. №5. С. 39-42.

Характеристика пористой структуры оксидов металлов полученных электрохимическим синтезом с помощью переменного тока

Коробочкин В.В., Ханова Е.А., Жданова Н.В.
Томский политехнический университет

Большинство эксплуатационных (каталитических, сорбционных, пигментных) свойств оксидов металлов связано с текстурными характеристиками продуктов. 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.

Характер пористой структуры и размер частиц оксидов металлов зависит от способов получения

предшественников. Электрохимический синтез с помощью электролиза на переменном токе является одним из новых способов получения оксидов металлов. В связи с этим исследования в области изучения их пористой структуры приобретают особую актуальность.

Анализировались, в основном, продукты, полученные в условиях электролиза, где скорость процесса достигает максимальных значений. Свежеприготовленные образцы отмывались от электролита на фильтре и высушивались при 110 °С.

По данным ДТА высушенные продукты электролиза алюминия, титана, никеля, кадмия, цинка и свинца являются гидратированными. При электролизе олова и меди образуется смесь оксидов негидратированного характера. Значения параметров пористой структуры высушенных продуктов электролиза металлов приведены в таблице.

Таблица. Параметры пористой структуры продуктов электролиза металлов на переменном токе, высушенных при 110 °С

| Продукт электролиза | $S_{уд(БЭТ)}$, м ² /г | V_{Σ} , см ³ /г | $V_{микро}$, см ³ /г | $d_{пор(ср)}$, Å |
|---------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-------------------|
| алюминия | 371,6 | 0,9241 | 0,0093 | 99 |
| титана | 180,5 | 0,3192 | 0,0049 | 70 |
| никеля | 160,3 | 0,6244 | 0,0082 | 155 |
| олова | 35,5 | 0,1768 | 0,0014 | 216 |
| цинка | 34,8 | 0,1670 | 0,0015 | 203 |
| кадмия | 12,0 | 0,0281 | 0,0001 | 221 |
| меди | 8,3 | 0,0286 | 0,0001 | 173 |
| свинца | 5,1 | 0,0165 | 0,0000 | 128 |

Из табл. следует, что сухие гидратированные продукты электролиза алюминия, титана, никеля обладают значительным объемом пор и высокой удельной площадью поверхности. При этом они характеризуются крупнопористой структурой и минимальным объемом микропор. Уместно отметить, что метод осаждения позволяет синтезировать преимущественно гидратированные оксидные соединения, имеющие микропористую структуру. Полученные нами продукты более термодинамически устойчивы к температурным воздействиям, поскольку больший размер пор у исходного образца приводит к меньшему относительному сокращению его поверхности при нагреве. Именно такие характеристики твердых тел предпочтительны с точки зрения пригодности для проведения процессов сорбции и катализа, протекающих в диффузионной области. Различия между крупно- и микропористыми телами сглаживаются только при высоких температурах и, вследствие выравнивания коэффициентов объемной и поверхностной диффузии, процессы спекания протекают с соблюдением пропорциональности в изменениях удельной площади поверхности и суммарного объема пор.

Одной из важнейших эксплуатационных характеристик оксидов металлов является распределение пор по размерам. Исследования показали, что для никеля, титана, олова, свинца, меди и цинка преобладающий диаметр пор приходится на интервал 15-

60 нм. Более равномерное распределение пор по размерам в интервале 14-85 нм наблюдается для продукта электролиза алюминия. Все без исключения сухие продукты, полученные электрохимическим способом, характеризуются большим количеством мезопор.

Примечательно, что за счет более крупнопористой структуры сорбционный объем порошков SnO₂, полученных электролизом в 2-3 раза выше, чем для образцов, синтезированных методом осаждения в щелочной среде. Аналогичные результаты дали анализы продуктов электролиза титана и алюминия. Во всех случаях сорбционный объем наших образцов выше, чем гидратированных соединений титана, полученных методом осаждения или парофазного гидролиза, а также алюминия, синтезированных различными методами, включая гидротермальную обработку, электрохимическое осаждение с последующей финишной обработкой и гидролиз. Существенное преимущество по значениям $S_{уд}$, V_{Σ} и $d_{пор}$ продукты электролиза имеют перед оксидами кадмия и цинка, полученными методом осаждения и термическим окислением (промышленный метод).

Проведенные исследования пористой структуры оксидов металлов, синтезированных электрохимическим методом с использованием переменного тока, показали, что продукты обладают значениями удельной площади поверхности и суммарным

объемом пор, превышающими таковые для промышленных образцов в 2–5 раз.

УДК 620.197.6 : 667.613.3

Исследование диффузии водных сред в лакокрасочные покрытия

Павлов И.А.

Чебоксарский институт (филиал) Московского государственного открытого университета (ЧИ МГОУ)

Для окраски машин широкое распространение получила эмаль АС-182 на основе раствора сополимера алкидной смолы ГФ-091 с бутил- и метилметакрилатом [1].

Перемещение частиц при диффузии веществ в полимерах связывают с наличием в них свободного объема [2], при этом размеры частиц играют существенную роль, поэтому важным является рассмотрение теории Дебая-Хюккеля [3], в соответствии с которой ионная атмосфера в растворах электролитов имеет конечные размеры. Однако четкой зависимости проницаемости полимеров от размеров диффундирующих частиц не получено.

Учитывая сложность системы "полимер-среда" исследования проводить с помощью имитационной модели и установить степень влияния размера ионной атмосферы (радиуса Дебая) на количество сорбируемой воды в покрытии, нанесенном на стальную подложку.

Образцы - стальные (Ст.3) пластины (размеры 50x50x2 мм) с нанесенной пленкой эмали АС-182 толщиной $40,0 \pm 3,0$ мкм. Продолжительность опытов - 480 ч, первые замеры - по истечении 48 ч. Использована модель имитационного типа в виде полинома первой степени [4].

Имитация воздействия иона NH_4^+ проведена бесконечно разбавленным водным раствором NH_4OH (концентрация 0,05 г/л); влияние ионов CO_3^{2-} , SO_4^{2-} и Cl^- имитировано водными растворами солей Na_2CO_3 (8 г/л), Na_2SO_4 (3,5 г/л) и NaCl (1,75 г/л). В результате реализации полного факторного эксперимента получено следующее уравнение регрессии:

$$Y = 5,11X_0 + 0,83X_1 - 1,05X_2 - 1,06X_3 + 0,54X_4 - 1,28X_1X_2 - 0,86X_1X_3 - 0,93X_2X_3 + 0,35X_1X_4 + 0,60X_2X_4 + 0,31X_3X_4 + 0,51X_1X_2X_4 + 0,60X_1X_3X_4 - 0,42X_2X_3X_4 - 0,62X_1X_2X_3X_4.$$

Из уравнения следует, что коэффициенты при X_1 и X_4 положительны, т.е. линейное воздействие ионов NH_4^+ и Cl^- способствует увеличению количества сорбированной жидкости, по истечении 48 ч оно превышает 15%; а коэффициенты при X_2 и X_3 - отрицательны, что свидетельствует о торможении

анионами CO_3^{2-} и SO_4^{2-} процесса диффузии жидкости в покрытие.

Влияние катиона NH_4^+ легко подавляется при участии анионов CO_3^{2-} и SO_4^{2-} , которые сохраняют свою блокирующую способность (коэффициенты при X_1X_2 , X_1X_3 , X_2X_3 отрицательны). Активность ионов Cl^- (здесь активность трактуется как сравнение, а не как термодинамический параметр раствора, введенный Льюисом [3]) сохраняется и в присутствии ионов NH_4^+ , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} (коэффициенты при X_1X_4 , X_2X_4 , X_3X_4 имеют положительные значения).

Коэффициент при $X_1X_2X_3$ отсутствует, как статистически незначимый. Проникающую способность ионы Cl^- сохраняют и в случае воздействия с ионами NH_4^+ и CO_3^{2-} , а также с ионами NH_4^+ и SO_4^{2-} , о чем свидетельствуют положительные значения коэффициентов при $X_1X_2X_4$ и $X_1X_3X_4$. Активность иона Cl^- ослаблена при наличии анионов CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , а также ионов NH_4^+ , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} (коэффициенты при $X_2X_3X_4$ и $X_1X_2X_3X_4$ отрицательны), пленка эмали проявляет гидрофобные свойства: процент поглощенной воды при этом ниже по сравнению с контрольным опытом и равен 3,2 и 2,4.

Зависимость массы сорбируемой жидкости в покрытии от размера (r_D) ионной атмосферы имеет тенденцию роста: если при $r_D = 5,7 \text{ \AA}$ водопоглощение (C) составляет 3,4%, то при дебаевском радиусе, равном $6,5 \text{ \AA}$, величина $C = 4,8\%$. Однако при увеличении r_D до $9,9 \text{ \AA}$ отмечается некоторое снижение массы диффундирующей жидкости ($C = 3,9\%$), при дальнейшем увеличении r_D наблюдаются следующие значения количества переносимой в покрытие жидкости: при $r_D = 11,7 \text{ \AA}$ $C = 4,7\%$ и $r_D = 18,4 \text{ \AA}$ $C = 5,6\%$.

Прослеживается положительная связь между радиусом r_D и количеством диффундирующей жидкости C (коэффициент корреляции $r_{xy} = 0,78$).

Литература

1. Розенфельд И.Л., Рубинштейн Ф.И., Жигалова К.А. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. - М.: Химия, 1987. - 224 с.
2. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. - М.: Химия, 1974. - 272 с.
3. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. Изд. 3-е, испр. - М.: Химия, 1976. - 488 с.