

[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.