

УДК 544.653.1

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МЕДЬ-АЛЮМИНИЕВОЙ ОКСИДНОЙ СИСТЕМЫ В НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ

**Коробочкин В.В., Усольцева Н.В., Балмашнов М.А.**

*ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,  
Томск, e-mail: vkorobochkin@tpu.ru*

Исследованы закономерности окисления меди и алюминия электролизом в неравновесных условиях, а также зависимость скорости окисления металлов от условий синтеза (природа электролита, концентрация его раствора, температура синтеза). Выявлено, что скорость процесса окисления металлов определяется параметрами синтеза, однако ограничивается природой металла. Установлено, что основным критерием возможности синтеза оксидов металлов является отсутствие взаимодействия как металлов, так и продуктов их окисления с ионами электролита. Показано, что этому критерию наилучшим образом удовлетворяет хлорид натрия. Значительно более высокая скорость окисления меди в системе обусловлена протеканием процесса синтеза конечного продукта через образование промежуточных соединений с алюминием. Согласно результатам рентгенофазового анализа независимо от условий синтеза продукт электрохимического окисления меди и алюминия в неравновесных условиях состоит из оксида меди (I) и слабокристаллизованного бемита. Варьирование концентрации электролита и температуры проведения процесса позволяет получать медь-алюминиевую оксидную систему с содержанием оксида меди до 25% мас.

**Ключевые слова:** электролиз, переменный ток, электролиты, скорость окисления, оксид меди, оксид алюминия

## NONEQUILIBRIUM ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF COPPER-ALUMINIUM OXIDE SYSTEM

**Korobochkin V.V., Usoltseva N.V., Balmashnov M.A.**

*National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: vkorobochkin@tpu.ru*

Behaviour of copper and aluminium oxidation by nonequilibrium electrolysis was investigated. Influence of synthesis conditions (kind of electrolyte, concentration of its solution, synthesis temperature) on metal oxidation was estimated. Oxidation rate depends on synthesis conditions, but it is limited to metal nature. Stability both metal and products of metal oxidation to electrolyte ions is the main condition of synthesis of metal oxides. Sodium chloride is the best electrolyte according to this condition. Formation of intermediate copper-aluminium species is the reason of significant increase of copper oxidation rate. According to X-ray analysis copper (I) oxide and semi-crystallized boehmite are only produced during nonequilibrium electrolysis irrespective of synthesis conditions. Depending on concentration of electrolyte solution and temperature there is opportunity to receive copper-aluminium oxide system that contain up to 25 wt% CuO.

**Keywords:** alternating current electrolysis, electrolytes, oxidation rate, copper oxide, aluminum oxide

Системы различного функционального назначения, используемые во многих областях промышленности, в настоящее время могут быть только многокомпонентными, при этом каждый из компонентов имеет свое назначение. Таким образом, эффективность материала определяется степенью выполнения своей функции каждым из компонентов системы. В ряде способов синтеза один или несколько компонентов готовятся заранее и вводятся в систему на стадии приготовления конечного продукта. При этом наиболее сильное взаимное влияние компонентов друг на друга проявляется в случае, когда компоненты системы образуются одновременно.

Медьсодержащие системы являются высокоэффективными катализаторами таких реакций, как окисление, восстановление, дегидратация, селективная дегидрогенизация, аминирование, крекинг, алкилирование. Система CuO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> известна как универсальная основа катализаторов ряда процессов с участием водорода. В последнее время появляются работы, свиде-

тельствующие о значительной эффективности данной системы в качестве катализатора процессов, протекающих в жидкой фазе. Медь-алюминиевая оксидная система – эффективный катализатор очистки воды от аммиака, ароматических веществ (фенол, нафталин и др.) [11, 15].

Электролиз под действием переменного тока, являвшийся объектом исследования в первой половине прошлого столетия [12–14], перестал интересовать исследователей, несмотря на то, что этот метод синтеза оксидов и особенно оксидных систем обладает набором очевидных преимуществ, в частности, по сравнению с электролизом на постоянном токе [5]. Нестационарный электролиз дает возможность получения нанокристаллических продуктов, обладающих мезопористой структурой и повышенной активностью вследствие неравновесности условий проведения процесса; малым содержанием посторонних соединений за счет рафинирования от примесей, содержащихся в исходных материалах; двойных систем с различным соотношением компо-

ментов путем варьирования технологическими параметрами процесса. Также для электролиза под действием переменного тока характерны простота аппаратного оформления и обслуживания.

С учетом изложенного цель данной работы заключалась в исследовании закономерностей синтеза медь-алюминиевой оксидной системы электролизом в неравновесных условиях.

Электрохимический синтез медь-алюминиевой оксидной системы под действием переменного тока промышленной частоты проводился в соответствии с методикой, изложенной в [6]. В качестве растворимых электродов использовались медная и алюминиевая пластины.

Скорость окисления металлов определялась весовым методом. За скорость окисления металла ( $q_{Me}$ ) принималась потеря массы электрода в единицу времени (1 ч), отнесенная к единице поверхности рабочей части электрода (1 см<sup>2</sup>). В тех случаях, когда продукт окисления содержит оксидные фазы, процесс окисления металла допустимо называть процессом синтеза оксида данного металла. При расчете состава продукта электрохимического окисления меди и алюминия использовался коэффициент, представляющий собой соотношение молекулярных масс оксида и металла:

$$K = \frac{n_{Me_xO_y} \cdot M_{Me_xO_y}}{n_{Me} \cdot M_{Me}}, \quad (1)$$

где  $n_{Me_xO_y}$ ,  $n_{Me}$  – количество оксида и металла, соответственно, моль;  $M_{Me_xO_y}$ ,  $M_{Me}$  – молекулярная масса оксида и металла, соответственно, г/моль.

Фазовый состав продуктов определялся рентгенофазовым анализом (РФА), проводимым с помощью дифрактометра «ДРОН 3М» в следующих условиях:  $Cu_{Ka}$ -излучение,  $I = 25$  мкА,  $U = 35$  кВ, скорость съемки – 40/мин, область сканирования углов 10–70°.

Требованиям, предъявляемым к электролитам, в большей степени соответствуют водные растворы неорганических соединений. Как ранее установлено, наилучшим электролитом для электрохимического синтеза под действием переменного тока оксидов меди является гидроксид натрия, а для оксида алюминия – хлорид аммония. Тем не менее, при совместном окислении меди и алюминия электролит, в растворе которого достигается наиболее высокая скорость окисления одного из указанных металлов, не целесообразно использовать для получения оксида другого металла вследствие

специфического взаимодействия металлов с ионами электролита. Наиболее универсальным электролитом для синтеза медь-алюминиевой оксидной системы является хлорид натрия. Это обусловлено тем, что из тех электролитов, при проведении процесса в которых отсутствует специфическое взаимодействие окисляемых металлов с ионами электролита, хлорид натрия обеспечивает протекание процесса окисления с наиболее высокой скоростью.

В соответствии с диаграммами Пурбе [9] для воды и для системы алюминий-вода, при любом значении pH потенциал алюминиевого электрода имеет более отрицательное значение, чем потенциал водородного электрода. Таким образом, при проведении синтеза медь-алюминиевой оксидной системы в растворе гидроксида натрия окисление алюминия происходит в отсутствие внешнего источника тока.

Преимущественное окисление алюминия в растворе щелочи без участия переменного тока исключает возможность получения продукта, обладающего рядом ценных характеристик, обеспечиваемых неравновесными условиями проведения процесса. Кроме того, продукты окисления алюминия (оксиды, гидроксиды) растворяются в концентрированных растворах гидроксида натрия с образованием алюминатов натрия.

Если в растворе гидроксида натрия возможно получение медь-алюминиевой оксидной системы, хотя и с вышеупомянутыми ограничениями характеристик, то в растворе хлорида аммония в зависимости от условий синтеза оксид меди или не образуется, или со временем значительная его часть переходит в аммиачные комплексы. Это обусловлено сильной склонностью меди к комплексообразованию вследствие ее принадлежности к *d*-металлам.

Образование хлоридных комплексов является причиной положительного влияния хлор-ионов на электрохимическое окисление меди. Согласно литературным данным [3] галогенид-ионы, в частности хлорид-ионы, содержащиеся в растворах хлорида натрия и аммония, непосредственно участвуют в электрохимическом окислении металлов, изменяя механизм протекания данного процесса. В присутствии хлор-ионов увеличивается доля растворимых соединений металлов вследствие образования хлоридных комплексов металлов, которые при диффузии от поверхности металла в раствор гидролизуются с образованием кислородных комплексов. При электрохимическом окислении металла движущей силой процесса является разность концентраций ионов металла на электроде и в растворе

вблизи поверхности электрода. Связывание ионов меди в процессе синтеза в прочные хлоридные комплексы вследствие принципа Ле-Шателье является причиной поддержания определенной разности концентраций, по величине превышающей разность концентраций, достигаемую при проведении процесса в условиях, исключающих выведение ионов металла из раствора. Интенсификация процесса окисления металла хлор-ионами наблюдается только при наличии пассивации поверхности металла. Для разрушения пассивной пленки должна быть достигнута минимальная концентрация ионов  $Cl^-$  [1], имеющая достаточно низкое значение, и соответствующий ей критический потенциал, менее положительный, чем потенциал образования оксида.

Согласно ранее полученным результатам по электрохимическому окислению металлов под действием переменного тока скорость процесса окисления металла определяется такими параметрами синтеза, как природа электролита и концентрация его раствора ( $C$ ); плотность тока ( $i$ ); температура ( $t$ ), при которой проводится процесс.

Результаты экспериментов представлены на рис. 1 в виде зависимости скорости окисления металлов от концентрации рас-

твора электролита при различных значениях температуры.

В целом скорость окисления алюминия заметно выше скорости окисления меди. Несмотря на то, что электрохимическое окисление металлов является сложным многостадийным процессом, каждая стадия которого оказывает влияние на окисление металла, основная причина значительного различия скоростей окисления меди и алюминия, по видимому, заключается в природе металлов. При электролизе на переменном токе в анодный полупериод тока происходит окисление металла, а в катодный полупериод тока частичное восстановление металла и протекают катодно деполяризующие реакции, в частности, выделение водорода. Таким образом, при равенстве амплитудных величин токов в катодный и анодный полупериод суммарные скорости всех парциальных процессов равны и скорость окисления металла определяется скоростью катодных процессов, не связанных с разрядом ионов металла [7, 8]. В силу того, что алюминий является сильно электроотрицательным металлом, в катодный полупериод тока происходит преимущественно восстановление водорода. То есть выход по току для алюминия существенно выше, чем для меди.

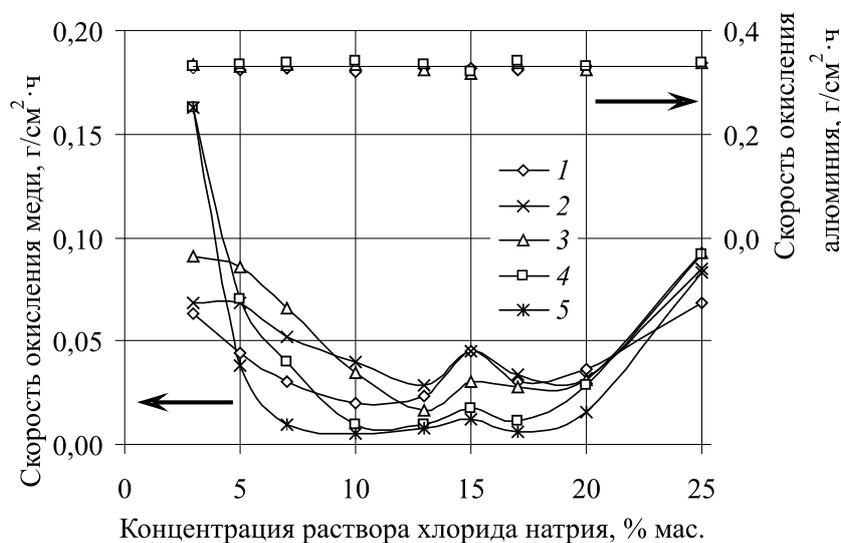


Рис. 1. Зависимость скоростей окисления меди и алюминия от концентрации раствора хлорида натрия при  $i = 1A/cm^2$  и температуре синтеза 1 – 70, 2 – 75, 3 – 80, 4 – 85, 5 – 90 °C

Снижение скорости окисления меди с ростом концентрации раствора электролита ожидаемо, поскольку для сильных электролитов наблюдается явно выраженное снижение молярной электропроводности с ростом концентрации их растворов, обусловленное электрофоретическим и релаксационным эффектами. При этом известно, что скорость электрохимического процесса во многом

определяется электропроводностью раствора, в котором проводится этот процесс и возрастает с ростом электропроводности.

О существовании взаимного влияния металлов друг на друга свидетельствуют результаты исследования изменения скорости окисления металлов во времени.

Проведена серия экспериментов по электрохимическому окислению меди

и алюминия под действием переменного тока индивидуально и совместно в течение 0,5...150 мин при следую-

щих условиях:  $C_{\text{NaCl}} = 3\% \text{ мас.}$ ,  $t = 90^\circ\text{C}$ ,  $i = 1 \text{ A/cm}^2$ . Результаты представлены на рис. 2.

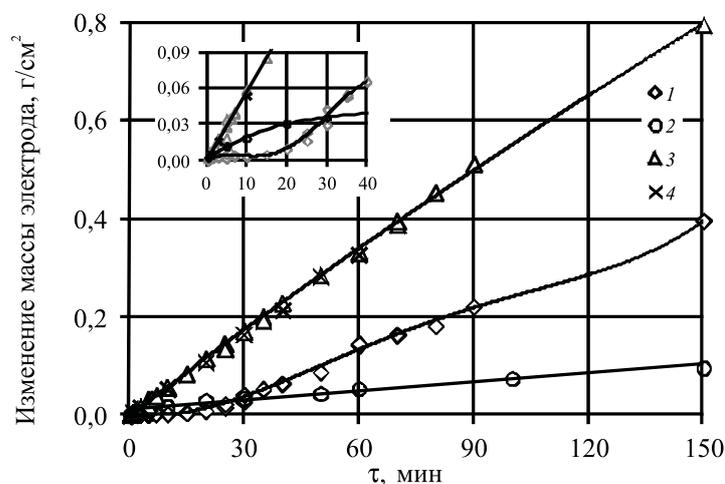


Рис. 2. Изменение во времени массы меди (1, 2) и алюминия (3, 4) при их совместном (1, 3) и раздельном (2, 4) окислении, отнесенное к  $1 \text{ см}^2$  рабочей поверхности металла

При продолжительности экспериментов до 25–30 мин изменение массы меди заметно выше при ее окислении в отсутствие алюминия. Причина этого, по-видимому, состоит в том, что в таких условиях окисление меди происходит неравномерно. Как известно, скорость окисления металла выше в том случае, когда процесс окисления происходит преимущественно на отдельных участках поверхности, поскольку в областях локализации процесса создаются более благоприятные условия для его протекания [2, 4]. Относительно низкая концентрация раствора является причиной недостаточной концентрации ионов электролита на поверхности электрода. В результате процесс преимущественно протекает на энергетически более выгодных участках поверхности. Отсутствие явно выраженной неоднородности

поверхности меди в результате ее совместного окисления с алюминием вызвано интенсивным перемешиванием системы газом, выделяющимся при окислении алюминия.

При проведении процесса в течение более длительного периода времени скорость окисления меди в системе превышает скорость индивидуального окисления меди. Поскольку неравномерное окисление на данном этапе наблюдается не при всех условиях синтеза основная причина роста скорости, по-видимому, состоит в образовании промежуточных соединений меди и алюминия (интерметаллических, оксидных) [10]. Возможность образования этих соединений обусловлена непрерывным отводом ионов меди от поверхности медного электрода за счет перемешивания газом, образующимся при окислении алюминия.

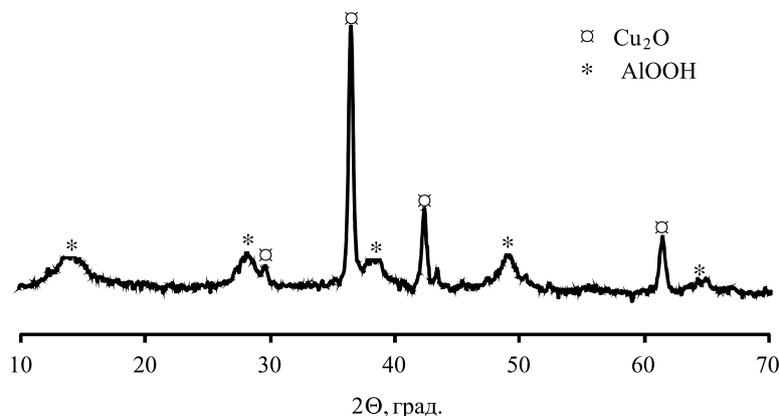


Рис. 3. Рентгенограмма продукта окисления меди и алюминия электролизом в неравновесных условиях в растворе хлорида натрия с концентрацией 3% мас. при  $90^\circ\text{C}$  и  $i = 1 \text{ A/cm}^2$

В соответствии с результатами рентгенофазового анализа продуктов, их состав, независимо от условий проведения процесса, представлен оксидом меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  и слабоокристаллизованным бемитом. Присутствие металлической фазы не обнаружено (рис. 3). Значительное различие в интенсивности пиков оксида меди и бемита обусловлено разной степенью окристаллизованности фаз.

Зависимость скорости окисления меди от параметров синтеза позволяет изменять содержание оксида меди в системе до 25% мас. (расчет проводился по формуле 1).

### Выводы

В ходе работы показана возможность синтеза медь-алюминиевой оксидной системы электролизом под действием переменного тока. Установлено, что ключевым критерием возможности синтеза оксидов меди и алюминия является отсутствие взаимодействия как металлов, так и продуктов их окисления с ионами электролита. Показано, что скорость процесса окисления металлов определяется рядом параметров синтеза, однако при этом ограничивается природой металла. Обнаружено взаимное влияние металлов на характер их окисления. Установлено, что варьирование условий синтеза, таких как концентрация раствора электролита и температура синтеза, позволяет получить систему с содержанием оксида меди (II) до 25% мас.

### Список литературы

1. Акимов Г.В., Розенфельд И.Л. Влияние pH раствора на коррозию и электродный потенциал меди // Журнал физической химии. – 1940. – Т. 14. – Вып. 11. – С. 1486–1494.
2. Кеше Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы: пер. с нем. – М.: Металлургия, 1984. – 400 с.
3. Колотыркин Я.М. Влияние анионов на кинетику растворения металлов // Успехи химии. – 1962. – Т. 31. – № 3. – С. 322–335.
4. Колотыркин Я.М. Питтинговая коррозия металлов // Химическая промышленность. – 1963. – № 9. – С. 38–46.
5. Коробочкин В.В. Процессы получения нанодисперсных оксидов с использованием электрохимического окисления металлов при действии переменного тока: дис. ... д-ра техн. наук. – Томск, 2004. – 273 с.
6. Коробочкин В.В., Ханова Е.А. Определение количества окисленных титана, кадмия и меди при электролизе на переменном токе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2005. – Т. 71. – № 6. – С. 20–23.
7. Коррозия металлов и сплавов: сборник / под ред. Н.Д. Томашова; А.И. Голубева. – М.: Металлургиздат, 1963. – 382 с.
8. Кукушина О.Ю., Кондрашин В.Ю., Маршаков И.К. Парциальные электродные процессы при переменноточковой поляризации меди в хлоридных и нитратных средах // Защита металлов. – 2004. – Т. 40. – № 6. – С. 646–652.
9. Справочник химика. Т. 3 / под ред. Б.П. Никольского. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.; Л.: Химия, 1965. – 1008 с.
10. Турин А.Г. Термодинамика химической и электрохимической устойчивости алюминиевых, кремнистых и оловянных бронз // Защита металлов. – 2008. – Т. 44. – № 3. – С. 312–320.
11. Bradu C., Frunza L., Mihalche N., Avramescu S.-M., Neață M., Udrea I. Removal of Reactive Black 5 azo dye from

aqueous solutions by catalytic oxidation using  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  // Applied Catalysis B: Environmental. – 2010. – Vol. 96. – № 3. – P. 548–556.

12. Ghosh J. Ch. Alternating Current Electrolysis // J. Am. Chem. Soc. – 1914. – Vol. 36. – № 11. – P. 2333–2346.
13. Ghosh J. Ch. The Influence of an Alternating Current on Electrolysis by a Direct Current // J. Am. Chem. Soc. – 1915. – Vol. 37. – № 4. – P. 733–752.
14. Marsh S. On Alternating Current Electrolysis // Proc. R. Soc. Lond. A. – 1920. – Vol. 97. – Is. 682. – P. 124–144.
15. Massa P.A., Ayude M.A., Fenoglio R.J., Gonzalez J.F., Haure P.M. Catalyst systems for the oxidation of phenol in water // Latin American Applied Reserch. – 2004. – Vol. 34. – № 3. – P. 133–140.

### References

1. Akimov G.V., Rozenfel'd I.L. Vlijanie rN rastvora na korroziju i ehlektrodnijj potencial medi // Zhurnal fizicheskojj khimii. 1940. T. 14. Vyp. 11. pp. 1486–1494.
2. Keshe G. Korrozija metallov. Fiziko-khimicheskie principy i aktual'nye problemy: per. s nem. / G. Keshe. M.: Metallurgija, 1984. 400 p.
3. Kolotyркиn Ja.M. Vlijanie anionov na kinetiku rastvoreniya metallov // Uspekhii khimii. 1962. T. 31. no. 3. pp. 322–335.
4. Kolotyркиn Ja.M. Pittingovaja korrozija metallov // Khimicheskaja promyshlennost'. 1963. no. 9. pp. 38–46.
5. Korobochkin V.V. Processy poluchenija nanodispersnykh oksidov s ispol'zovaniem ehlektrokhimicheskogo okislenija metallov pri dejstvii peremennogo toka: dis. ... dokt. tekhn. nauk. Tomsk, 2004. 273 p.
6. Korobochkin V.V., Khanova E.A. Opredelenie količestva okislennykh titana, kadmija i medi pri ehlektrolize na peremennom toke // Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov. 2005. T. 71. no. 6. pp. 20–23.
7. Korrozija metallov i splavov: sbornik / pod red. N.D. Tomashova; A.I. Golubeva. M.: Metallurgizdat, 1963. 382 p.
8. Kuksina O.Ju., Kondrashin V.Ju., Marshakov I.K. Parcial'nye ehlektrodneye processy pri peremennotokovojj poljarizacii medi v khloridnykh i nitratnykh sredakh // Zashhita metallov. 2004. T. 40. no. 6. pp. 646–652.
9. Spravochnik khimika. T. 3. Pod red. B.P. Nikol'skogo. 2-e izd., pererab. i dop. M.; L.: Khimija, 1965. 1008 p.
10. Turin A.G. Termodinamika khimicheskoi i ehlektrokhimicheskoi ustojichivosti aljuminievyykh, kremnistyykh i olovan'nykh bronz // Zashhita metallov. 2008. T. 44. no. 3. pp. 312–320.
11. Bradu C., Frunza L., Mihalche N., Avramescu S.-M., Neață M., Udrea I. Removal of Reactive Black 5 azo dye from aqueous solutions by catalytic oxidation using  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  // Applied Catalysis B: Environmental. 2010. Vol. 96. no. 3. pp. 548–556.
12. Ghosh J. Ch. Alternating Current Electrolysis // J. Am. Chem. Soc. 1914. Vol. 36. no. 11. pp. 2333–2346.
13. Ghosh J. Ch. The Influence of an Alternating Current on Electrolysis by a Direct Current // J. Am. Chem. Soc. 1915. Vol. 37. no. 4. pp. 733–752.
14. Marsh S. On Alternating Current Electrolysis // Proc. R. Soc. Lond. A. 1920. Vol. 97. Is. 682. pp. 124–144.
15. Massa P.A., Ayude M.A., Fenoglio R.J., Gonzalez J.F., Haure P.M. Catalyst systems for the oxidation of phenol in water // Latin American Applied Reserch. 2004. Vol. 34. no. 3. pp. 133–140.

### Рецензенты:

Сваровский А.Я., д.т.н., профессор кафедры машин и аппаратов химических производств Северского технологического института – филиала ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Северск;

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

Работа поступила в редакцию 03.07.2012.