



УДК 541.135.7/88

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ
НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОРОШКОВ
ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПРИ
ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ПЕРЕМЕННЫМ
АССИММЕТРИЧНЫМ
СИНУСОИДАЛЬНЫМ ТОКОМ В
РАСТВОРЕ КАЛИЕВОЙ ЩЕЛОЧИ**

*Абраменко¹ Ю. А., Демьян^{1,2} В. В.,
Жукова¹ И. Ю.*

¹Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Российская Федерация

²Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Российская Федерация

yulya.abramenko.95@mail.ru

vasilii_demyan@mail.ru

iyuzh@mail.ru

Представлены экспериментальные данные окисления алюминия при электролизе переменным током синусоидальной формы в растворе калиевой щелочи в условиях, когда величина анодного импульса (I_a) больше величины катодного импульса (I_k). В этом случае наблюдается разрушение алюминия с образованием порошка оксида. Предполагается, что поверхность алюминия экранируется тонкой сплошной оксидной пленкой, которая влияет на кинетические характеристики анодного и катодного процессов.

Ключевые слова: алюминиевый электрод, растворы электролитов, электролиз, анодный полупериод, катодный полупериод, асимметричный ток.

Введение. В соответствии с современными запросами промышленности применение переменного тока для растворения металлов вызывает большой интерес. Технологический процесс получения соединений металлов является весьма сложным и трудоемким. Традиционным является использование электрохимических методов, например, анодное растворение под действием постоянного тока. Однако, в некоторых случаях использование такого приема не дает эффекта из-за пассивации. Использование переменного тока позволяет значительно интенсифицировать этот процесс. Главным достоинством данного способа является простота и возможность получения чистых продуктов, например, наноструктурных порошковых материалов. Технология получения

UDC 541.135.7/88

**ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF
NANOSTRUCTURAL ALUMINUM OXIDE
POWDERS BY ELECTROLYSIS WITH
ALTERNATING ASSIMMETRIC
SINUSOIDAL CURRENT IN A SOLUTION
OF POTASSIUM ALKALI**

*Abramenko¹ Yu. A., Demyan^{1,2} V. V.,
Zhukova¹ I. Yu.*

¹Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russian Federation

²Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk, Russian Federation

yulya.abramenko.95@mail.ru

vasilii_demyan@mail.ru

iyuzh@mail.ru

The paper presents experimental data on oxidation of aluminum by electrolysis with alternating sinusoidal current in a solution of potassium alkali under conditions when the magnitude of the anodic pulse (I_a) is greater than the magnitude of the cathodic pulse (I_k). In this case, we have the destruction of aluminum with the formation of oxide powder. It is assumed that the aluminum surface is shielded by a thin continuous oxide film, which affects the kinetic characteristics of anodic and cathodic processes.

Keywords: aluminum electrode, electrolyte solutions, electrolysis, anodic half-period, cathodic half-period, asymmetric current.

металлов под действием переменного тока получила практическое применение в промышленности.

Под влиянием переменного асимметричного тока в щелочных растворах происходит растворение металлов с образованием структур разного строения [1–3]. Описаны результаты влияния на скорость разрушения металлов таких параметров, как частота различных форм переменного тока (синусоидальная, прямоугольная, треугольная), численные значения плотностей тока и их соотношения в анодном и катодном полупериодах, концентрация, природа катионов и анионов, температура и рН растворов электролитов.

Керамический материал высокой плотности получается спеканием в условиях повышенных температур. Для использования более мягких условий получения этого материала в качестве добавок были применены дисперсные и ультрадисперсные металлические порошки, например, на основе оксидов алюминия и циркония [4–7].

В основном эти оксиды получают с применением различных химических технологий. Синтезируют прекурсоры, которые добавляют в материал, и далее его подвергают термообработке с целью получения оксидов в нанокристаллической форме. Технология имеет недостатки, которые проявляются в высокой агрегации и агломерации добавок в виде порошкообразного осадка. Авторами предлагается электрохимический метод синтеза наноструктурных порошков оксида алюминия под действием переменного асимметричного тока.

Методика исследований. В работе использовали гравиметрические (весовые измерения), электрохимические (циклическая вольтамперометрия, кулонометрия, поляризационные измерения) и спектральные методы (рентгенофазовый анализ). Данные методы были использованы для изучения электрохимического поведения алюминия в щелочном растворе.

Подробно схема установки и методика исследований описана в работе [1]. В электрохимических исследованиях применялись электроды ($S=10^{-3}-10^{-1}$ см²). Электродом сравнения служил оксиднортутный в рабочем электролите.

Структуры продуктов, полученных в результате электрохимического разрушения металлов, исследовались на дифрактометре «ДРОН-1». Рентгенограммы записывались автоматически со скоростью изменения температуры 1°С/мин.

Результаты исследований. Как было показано ранее в работе [3] для синусоидального тока скорость разрушения существенно зависит от соотношения зарядов, прошедших в катодный и анодный полупериоды.

В экспериментах по разрушения алюминиевого электрода в щелочном электролите был использован переменный асимметричный ток. Характеристики тока были следующие: анодный полупериод (I_a) был больше катодного полупериода (I_k), что способствовало растворению алюминия и образованию белого порошкообразного вещества. Согласно рентгеноструктурному анализу полученный порошок являлся оксидом алюминия. Средний размер частиц, составляющих гранулы, около 5–10 нм.

Зависимость скорости электрохимического растворения алюминия от анодной плотности тока под действием асимметричного тока приведена в таблице 1. Ток плотностью 1,0 А/см² (амплитудное значение) соответствует катодному полупериоду. Условия электролиза: 2М КОН; температура электролита 25°С.

Таблица 1

Усредненные данные зависимости скорости разрушения алюминия от величины анодного импульса

Анодный импульс переменного тока, А/см ² (амплитудное значение)	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Скорость разрушения алюминия, мг/(см ² · час)	0	21,4	35,7	55,4	73,2	89,3

Вместе с разрушением алюминия на аноде выделяется кислород. Сопреженным катодным процессом является выделение водорода.

В таблице 2 приведен баланс анодного и катодного количества прошедшего электричества и выход по току при различных соотношениях анодного и катодного импульсов для алюминия в процессе окисления.

Таблица 2

Зависимость выхода по току для алюминия от соотношения плотностей тока в катодный (I_k) и анодный полупериоды (I_a)

Плотность тока, А/см ²		Количество прошедшего электричества, мКл*		q_p^+ , мКл	Выход по току, %
I_k	I_a	в анодный полупериод q^+	в катодный полупериод q^-		
1,0	1,0	6,37	6,37	5,50	87
0,8	1,0	6,37	5,10	5,54	87
0,6	1,0	6,37	3,82	5,56	88
0,4	1,0	6,37	2,54	5,51	87
0,2	1,0	6,37	1,27	5,49	87
0	1,0	6,37	0	5,50	87
1,0	0,8	5,10	6,37	4,20	83
1,0	0,6	3,82	6,37	3,33	87
1,0	0,4	2,54	6,37	2,25	88
1,0	0,2	1,27	6,37	1,23	97
1,0	0	0	6,37	0,26	-

* - учтены результаты газового анализа за один период электролиза

Окисление алюминия в щелочи — это пример необратимых катодных и анодных реакций, протекающих практически независимо друг от друга при больших I_a . В катодный полупериод на металле происходит выделение водорода, в анодный — растворение металла. Очевидно, что понижение выхода по току с уменьшением I_a связано с поглощением водорода, в результате чего возникает частичная обратимость. На алюминии выход по току на анодном полупериоде для реакции растворения держится стабильно (от I_a не зависит во всем исследованном интервале, а при $I_a = 0,2$ А/см² даже увеличивается). Связано это с тем, что на поверхности алюминия происходит пассивация, образование и выделение кислорода. Часть тока в катодный полупериод расходуется на реакцию его восстановления. Очевидно, может иметь место и чисто химическое растворение. О его величине можно судить по скорости растворения при $I_a=0$. Для алюминия эта величина составляет 0,26 мКл в расчете на один период тока. При учете этой поправки выход по току для реакции растворения составит 80 %.

Необратимость электрохимических процессов при $I_a > I_k$ подтверждается данными кривых заряжения для Al. На этих кривых наблюдаются высокие анодные потенциалы. До начала выделения водорода и разрушения металла емкости на линейных участках кривых заряжения

меньше, чем на таких металлах как вольфрам и молибден (17 ± 4 мкФ/см²). Величина этой емкости сравнима с емкостью двойного слоя. Следовательно, на электроде не происходят обратимые процессы посадки водорода и кислорода. Величина заряда на двойной слой меньше разности между количеством электричества, пошедшим на заряд и на растворение алюминия. Поскольку кривые заряджения относятся к стационарному процессу, роста оксида не происходит. То есть имеет место какой-то неучтенный процесс. По-видимому, это выделение кислорода. Высокие анодные потенциалы, достигаемые на электроде, объясняются тем, что поверхность его покрыта оксидной пленкой, имеющей высокое сопротивление, в том числе и в катодный полупериод. Таким образом, оксиды не восстанавливаются, а выделение водорода происходит на сформированной при анодном импульсе пленке. Поскольку в щелочи происходит растворение пленки, то в стационарном режиме устанавливается определенное равновесие между ее растворением и образованием.

Своеобразный баланс между растворением и образованием пленки можно наблюдать на вольтамперных кривых при анодных токах однополупериодного выпрямления. При амплитудах до 1 А/см^2 наблюдаются явления автоколебаний и фиксируются три состояния вольтамперных кривых с периодом несколько секунд. Переход из первого во второе, а затем в третье происходит скачком. Первому состоянию соответствует более низкое падение напряжения 20 В, чем второму и третьему 70 и 80 В соответственно.

Заключение. Проведенные исследования показывают, что разрушение алюминия возможно при электрохимическом окислении переменным асимметричным током в растворе щелочи, когда величина анодного импульса больше катодного. Продуктом окисления является наноструктурный порошковый оксид алюминия. Скорость разрушения падает при уменьшении величины анодного импульса при фиксированном катодном импульсе.

Библиографический список

1. Демьян, В. В. Поведение кадмия при электролизе переменным асимметричным синусоидальным током в растворе калиевой щелочи. Анализ вольтамперных кривых / В. В. Демьян [и др.] // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. — 2018. — С. 105–111.
2. Демьян, В. В. К вопросу механизма окисления никеля в водных растворах щелочей при поляризации переменным асимметричным током / В. В. Демьян, Ж. И. Беспалова, Л. Н. Фесенко // В книге: Тезисы докладов конференции. ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук. — 2017. — С. 24.
3. Демьян, В. В. К вопросу механизма окисления меди в растворе калиевой щелочи / В. В. Демьян [и др.] // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. — 2018, №3. — С. 119–123.
4. Дудник, Е.В. Влияние Al_2O_3 на свойства нанокристаллического порошка ZrO_2 , содержащего 3 мол. % Y_2O_3 / Е.В. Дудник [и др.]. // Неорганические материалы. — 2010. — Т. 46, № 2. — С. 21–26.
5. Manivasakan, P. Effect of mineral acids on the production of alumina nanopowder from raw bauxite./ P. Manivasakan, V. Rajendran, P.R. Rauta, B.B. Sahu, B.K. Panda // Powder Technology. — 2011. — Vol. 211. — P. 77–84.
6. Лямина, Г. В. Синтез наноразмерных оксидов алюминия и циркония из водных и водно-спиртовых растворов с полиэтиленгликолем / Г. В. Лямина [и др.] // Бутлеровские сообщения. — 2013. — Т. 33, №. 3. — С. 55–62.
7. Лямина, Г. В. Получение нанопорошков оксида алюминия и циркония из растворов их солей методом распылительной сушки / Г. В. Лямина [и др.] // Бутлеровские сообщения. — 2013 — Т.33, №2. — С.119–124.