

Последние два десятилетия ознаменовались ростом интереса исследователей к созданию и исследованию свойств наноструктурированных оксидов металлов и неметаллов, которые представляют научный и практический интерес, как для понимания фундаментальных свойств материалов, имеющих нанометровые размеры, так и с точки зрения создания материалов с качественно новыми характеристиками [1-5]. Существует множество технологий получения оксида алюминия, основанных на различных химических, физических или механических явлениях [1-3]. В то же время, практический интерес представляет создание научных основ электрохимических методов получения, обеспечивающих экологическую безопасность, простоту и доступность. Использование электрохимического синтеза предшественников оксида алюминия [4-5], характеризуется неоспоримыми достоинствами: простотой аппаратного оформления, возможностью управления ходом процесса путем изменения состава растворов и электрического режима. Применение такого подхода открывает возможность замены дорогостоящих и длительных по времени способов их получения на более дешевые и экспрессные. Целью данной работы является исследование влияния плотности анодного тока на морфологию частиц гидроксида алюминия, полученного электрохимическим способом.

Экспериментальная часть Электролиз проводили при разных плотностях анодного тока. В качестве электролита использовали водный раствор хлорида натрия (NaCl «х. ч.»). Концентрацию частиц гидроксида алюминия рассчитывали по закону Фарадея:  $m(\text{Al}(\text{OH})_3) = (I \times t \times M) / (n \times F)$ ,  $C(\text{Al}(\text{OH})_3) = m/V$ , г/мл, где  $I$  – сила тока, А;  $t$  – время электролиза, с;  $M$  – молярная масса гидроксида алюминия г/моль;  $n$  – число электронов по реакции  $\text{Al}^0 \rightarrow \text{Al}^{3+}$ ;  $F$  – постоянная Фарадея;  $T$  – массовая концентрация гидроксида алюминия, г/мл;  $V$  – объем раствора, мл. При этом полагали, что анодный процесс протекает со 100 % - ным выходом по току. В качестве дополнительного контроля ввели взвешивание анода до и после электролиза. Численные значения основных параметров электролиза приведены в табл. 1. Таблица 1 – Режимы получения гидроксида алюминия № обр. Условия получения  $C_{\text{NaCl}}$ , моль/л  $j$ , А/м<sup>2</sup> Концентрация  $\text{Al}(\text{OH})_3$  г/л

№ обр.	Условия получения $C_{\text{NaCl}}$ , моль/л	$j$ , А/м <sup>2</sup>	Концентрация $\text{Al}(\text{OH})_3$ г/л
1	0,1	20	0,75
2	84	2,00	3,167
3	240	1,49	1,49

Для определения дисперсного состава осадка использовали прибор Mastersizer 2000, (фирмы Malvern), с автоматическим модулем диспергирования и подачи образца Hydro S. Метод основан на регистрации интенсивности рассеянного света, угловая зависимость которого определяется размером и оптическими свойствами частиц. Программное обеспечение Malvern позволяет вычислять параметр удельной поверхности, с учетом некоторых допущений (частицы сферичны, не учитывается их внутренняя и поверхностная структура). Среди параметров, первоначально протоколируемых в программном обеспечении, присутствуют [6]:  $D(1,0)$  – средний арифметический диаметр – сумма значений всех диаметров поделенная на их количество, в числителе уравнения – значения диаметров в первой степени ( $d_1$ ), а в знаменателе – число

частиц (диаметры в нулевой степени  $d_0$ ).  $D(3,2)$  – средневзвешенный диаметр на площадь поверхности, фактически  $D(3,2) = \frac{\sum d^3}{\sum d^2}$  (средний диаметр Саутера).  $D(4,3)$  – средний диаметр Де Брукера или Хардена – средневзвешенный на массу или объем (средний диаметр сферы эквивалентного объема), фактически  $D(4,3) = \frac{\sum d^4}{\sum d^3}$ . Средневзвешенные диаметры являются центрами масс для функций плотности распределений в единицах объема/массы или площади поверхности соответственно.  $d(0,5)$  – медиана объемного распределения – это такое значение размера частиц, которое разделяет ранжированный ряд распределения на две равные части — со значениями размера меньше и больше медианы. Обсуждение результатов В ходе проведенных исследований выбор диапазона плотности анодного тока по максимуму был ограничен возможностями источника постоянного тока, а минимальное значение было продиктовано параметрами эффективного анодного растворения алюминия в данных условиях. Результаты определения дисперсного состава синтезированных образцов гидроксида алюминия, полученные с помощью метода лазерной дифракции, представлены в табл. 2. Для визуализации результатов и облегчения возможности их сравнения и анализа эти результаты представлены в виде графиков (рис. 1-4). Таблица 2 – Результаты определения дисперсного состава гидроксида алюминия, полученного электрохимическим способом № обр.  $d(0,5)$ , мкм  $D(1,0)$ , мкм  $D(3,2)$ , мкм  $S$  уд., м<sup>2</sup>/г

1	4,04	0,60	2,02	2,97
2	14,68	0,58	4,00	1,50
3	16,87	0,62	5,29	1,13
4	22,08	0,75	4,93	1,32

Рис. 1 - Изменение удельной поверхности образцов в зависимости от плотности анодного тока Как видно из полученных данных, кривая изменения удельной поверхности полученных осадков гидроксида алюминия, в зависимости от плотности тока (рис.1) имеет вид нисходящей зависимости: при увеличении  $j$  в 10 раз, удельная поверхность уменьшается в 2,6 раза, что можно объяснить укрупнением размеров частиц, за счет объединения первичных частиц в агрегаты. Зависимость  $d(0,5)$  от плотности тока, приближается к прямой линии: при росте  $j$  в 12 раз, медиана объемного распределения частиц увеличивается в 5,5 раза (рис.2). Это можно объяснить интенсивностью роста агрегатов, с учетом фарадеевского повышения концентрации в единицу времени гидратированных полиионов Al (III). В случае зависимости средневзвешенного диаметра на площадь поверхности плотности тока (рис.3), имеет место восходящая зависимость: при увеличении  $j$  в 9 раз,  $D(3,2)$  возрастает в ~2,6 раза. Рис. 2 - Изменение медианы объемного распределения частиц образцов Рис. 3 - Изменение средневзвешенного на площадь поверхности частиц диаметра В случае зависимости от плотности тока, среднеарифметический диаметр также увеличивается (рис.4). Рис. 4 - Изменение среднеарифметического диаметра частиц осадка При росте  $j$  от 20 до 167 А/м<sup>2</sup>  $D(1,0)$  увеличивается незначительно (от 0,58 до 0,62 мкм); при дальнейшем росте  $j$  наблюдается резкое увеличение среднеарифметического диаметра частиц (до 0,75 мкм), что можно объяснить

особенностями механизма ионизации Al: некоторые исследователи [7] полагают, что в процессе анодного растворения имеет место межкристаллитная коррозия, сопровождающаяся «выпадением» зерен металла из тела матрицы, с последующим медленным их окислением в объеме раствора. Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать заключение о влиянии параметров электродной поляризации на размеры частиц гидроксида алюминия и возможности управления дисперсностью путем варьирования анодного тока.