

УДК 541.135

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ
ЧАСТИЦ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ***Абраменко Ю. А.*

Донской государственной технической
университет, Ростов-на-Дону, Российская
Федерация

yulya.abramenko.95@mail.ru

Рассмотрен электрохимический метод синтеза оксидов и гидроксидов меди в водных растворах щелочей. Определены факторы, влияющие на скорость получения наноразмерных частиц оксидов меди. Показано, что при анодном окислении меди постоянным током скорость образования наноразмерных частиц зависит от плотности тока, природы катиона и концентрации раствора щелочи. Наибольшая скорость образования оксидов и гидроксидов меди наблюдается в водном растворе гидроксида натрия.

Ключевые слова: медь, электрохимическое разрушение, оксиды меди, гидроксиды меди, растворы щелочей, постоянный ток.

Введение. Среди активно развивающихся направлений современных исследований в области нанотехнологий особое место занимают наноразмерные материалы. Уникальная микроструктура наноразмерных порошков придает им ряд новых свойств по сравнению с обычными материалами [1]. В связи с этим особо актуальными являются разработка и изучение закономерностей синтеза различных типов наноразмерных веществ. В настоящее время большой интерес представляют наноразмерные порошки меди и медных оксидов [2].

Медь — один из наиболее широко используемых металлов в порошковой металлургии. Порошки меди в сварочной технике применяют для наплавки, спецрезки, изготовления обмазок. В машиностроении и приборостроении, автомобилестроении и других отраслях промышленности медные порошки используют для изготовления износостойких деталей машин и механизмов, изделий с антифрикционными свойствами, например — щетки электрических двигателей, фильтры тонкой очистки масел и многое другое [3]. Широкое применение порошков в различных сферах связано с их способностью значительно улучшать параметры существующих технологических процессов и создавать новые технологии.

В последнее время существенно увеличился спрос на порошкообразные оксиды одновалентной и двухвалентной меди. Оксид одновалентной меди является перспективным материалом. Его применение обусловлено оптимальным сочетанием таких характеристик, как ширина запрещенной зоны, обеспечивающая поглощение большей части солнечного спектра, малая стоимость, нетоксичность. Оксид Cu (I) применяется в качестве наполнителя для лаков и красок, для изготовления элементов купоросных выпрямителей, а также в качестве активной массы положительного электрода в производстве гальванических элементов.

UDC 541.135

**PRODUCTION OF NANOPARTICLES OF
COPPER COMPOUNDS***Abramenko Y. A.*

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

yulya.abramenko.95@mail.ru

The paper deals with the electrochemical method of synthesis of copper oxides and hydroxides in aqueous solutions of alkalis. The factors influencing the rate of production of nanoparticles of copper oxides are determined. It is shown that at anodic oxidation of copper by direct current the rate of formation of nanoparticles depends on the current density, the nature of the cation and the concentration of alkali solution. The highest rate of formation of oxides and hydroxides of copper is observed in aqueous solution of sodium hydroxide.

Keywords: copper, electrochemical destruction, copper oxides, copper hydroxides, alkali solutions, direct current.

Оксид меди (II) применяется в качестве электрода (анода) при синтезе различных соединений, а также в производстве некоторых гальванических элементов, при переработке отработанного электролита, выводимого из товарных ванн процесса электрорафинирования меди для нейтрализации серной кислоты, осаждения арсенатов, кристаллизации медного купороса [4–8]. Оксиды меди (II) широко используются как антибактериальные продукты, в различных установках, например, печатной электронике, защите древесины, преобразовании солнечной энергии, высокоскоростном транспорте. Кроме того, наноструктуры CuO были изучены в качестве нового класса анодных материалов для аккумуляторных литий-ионных батарей и в качестве электродных материалов для суперконденсаторов. Получение нанодисперсного, с высокой чистотой продукта (до 95%) оксида меди остается актуальной задачей.

Свойства медных порошков, их активность, физико-химическое состояние зависят от способов их получения. На сегодняшний день существует большое количество методов, позволяющих получить наноразмерные порошки металлов. На фоне многообразия этих методов особую актуальность приобретает нахождение достаточно простых, экономичных способов синтеза нанодисперсных материалов. Этим требованиям отвечает электрохимический метод, который не требует применения дорогостоящих реактивов и оборудования, использования вакуума или атмосферы инертного газа, очень высоких или, наоборот, очень низких температур. Процесс электролитического получения порошков состоит в разложении водных растворов выделяемого металла при пропускании через них постоянного электрического тока.

В соответствии с данными литературы именно электрохимические методы получения высокодисперсных порошков считаются перспективными [1–8]. Ведь важными преимуществами таких методов являются возможность получения очень чистых порошков и управление их структурой путем варьирования электрических параметров процесса. При этом использование как постоянного, так и переменного тока позволяет существенно интенсифицировать процесс.

Поведение меди в кислых электролитах изучено широко и подробно, сведения же по анодному окислению меди в щелочных электролитах малочисленны и противоречивы. Недостаточно сведений, освещающих вопрос влияния температуры на параметры окисления меди. В работах [5–7] приведены экспериментальные данные разрушения металлов в щелочных растворах. Опубликованные материалы содержат в некоторых случаях опытные данные по скорости растворения металлов в зависимости от различных факторов, или только на основе снятия циклических поляризационных кривых приводятся возможные механизмы образования тех или иных продуктов электролиза.

В связи с этим исследование процессов электролиза меди и других металлов в растворах щелочей представляет несомненный интерес как для изучения возможности его новых практических применений, так и для теории электролиза. Поэтому цель данного исследования заключается в электрохимическом получении нанопорошков оксидов и гидроксидов меди из водных растворов щелочей.

Основная часть. В данной работе определялась скорость разрушения (растворения) меди в условиях электролиза в зависимости от плотности тока, времени электролиза, концентрации и природы катиона щелочи.

Для экспериментов использовали бездиафрагменную ячейку, которая представляла собой стеклянный стакан диаметром 60 мм и высотой 80 мм. Исследования проводили в водных растворах щелочей KOH , NaOH , LiOH , приготовленных из реактивов марки «хч». Рабочим электродом служила медная фольга чистотой 99,96 %, толщиной 0,5 мм и площадью 1 см^2 . Подготовка электрода перед опытом включала механическую шлифовку, химическое обезжиривание, промывку дистиллированной водой и сушку до постоянной массы. В качестве

вспомогательных электродов использовали две никелевые пластины площадью 20 см^2 каждая. Скорость разрушения рабочего электрода определяли по разности массы до опыта и после опыта. Ошибка измерений не превышала $\pm 5 \%$.

На начальных этапах исследования было установлено, что при анодном окислении меди в водных растворах щелочей при пропускании постоянного тока происходит разрушение металла. При проведении электролиза в водном растворе гидроксида калия вначале электролит остается бесцветным (рис. 1, а), затем раствор приобретает голубую окраску (рис. 1, б), а далее в растворе появляется осадок черного цвета (рис. 1, в).

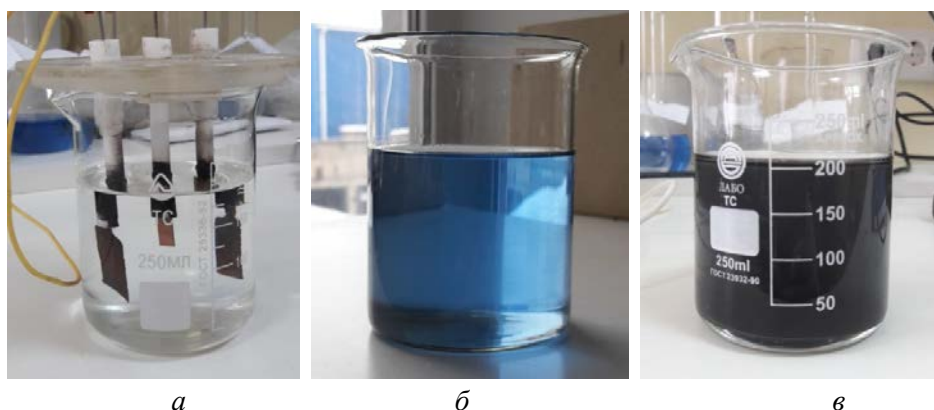


Рис. 1. Электрохимическая ячейка с раствором КОН на разных этапах электролиза

Для определения влияния времени на скорость окисления меди процесс электролиза проводился в 2М растворе КОН при температуре $20\text{--}22^\circ \text{C}$ и плотности тока 1 А/см^2 . Результаты опытов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние времени электролиза на скорость растворения меди

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7
Время электролиза, мин.	5	10	15	20	30	45	60
Потеря массы меди, мг/см^2	7,7	15,4	23,1	31,2	46,6	69,8	92,7
Скорость растворения меди, $\text{мг}/(\text{см}^2/\text{час})$	92,4	92,4	92,4	93,6	93,2	93,07	92,7

По экспериментальным данным, представленным в табл. 1, можно сделать вывод, что скорость окисления меди остается практически постоянной во времени.

С целью определения влияния природы катиона на скорость процесса эксперимент проводился в течение 15 минут при температуре $20\text{--}22^\circ \text{C}$, плотности тока 1 А/см^2 в 0,5 М растворах щелочей лития, натрия и калия. Полученные данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние природы катиона на скорость разрушения меди

Электролит	КОН	NaOH	LiOH
Потеря массы меди, мг/см^2	17,7	19,0	18,1

Потеря массы медных электродов в растворе NaOH выше, чем в растворах гидроксида калия и гидроксида лития на 7,8 и 4,7 % соответственно.

Для того чтобы определить влияние концентрации электролита на скорость окисления меди, была проведена серия экспериментов при температуре 20–22°С, плотности тока 1 А/см² в растворах гидроксида калия и гидроксида натрия. Результаты исследования данного фактора представлены в виде графической зависимости на рис. 2.

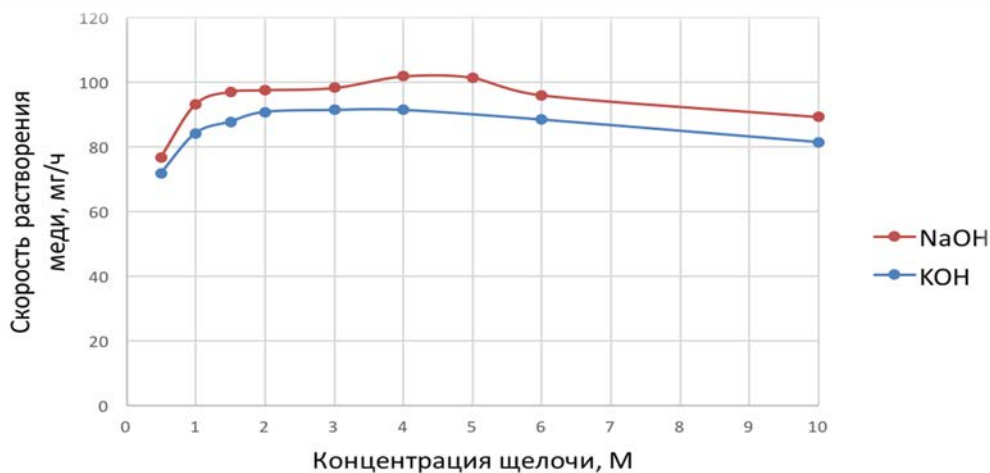


Рис. 2. Скорость разрушения меди в растворах KOH и NaOH в зависимости от их концентрации

В 0,5 М щелочных растворах наблюдается некоторое уменьшение в потерях массы медного электрода. Вероятно, это связано с недостаточной электропроводностью растворов KOH и NaOH при данной концентрации. Дальнейшее повышение концентрации раствора щелочи практически не влияет на потерю массы медных электродов.

Влияние плотности тока на скорость окисления меди изучали в растворе 2М KOH при температуре 20–22°С в течение 15 минут. Результаты исследований представлены в табл. 3.

На основании данных, приведенных в таблице 3, можно сделать вывод, что скорость окисления меди не зависит от плотности тока, а в целом определяется количеством прошедшего электричества.

Таблица 3

Влияние плотности тока на скорость растворения меди

Плотность тока, А/см ²	Потеря массы медного электрода в KOH, мг/см ²	Скорость растворения меди, мг/(А час)
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
0,5	11,5	92,0
1	23,1	92,4
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
1,5	34,6	90,7
2	45,2	90,4
2,5	57,9	92,6
3	67,6	90,1

Заключение. В результате проведенных исследований было определено, что:

- при электролизе постоянным током в растворах щелочей медь интенсивно разрушается;
- скорость разрушения меди остается постоянной во времени и не зависит от плотности тока.

В результате электрохимического разрушения меди наблюдалось образование оксидов и гидроксидов меди, фазовый состав, дисперсность, насыпной вес которых еще предстоит определить. Также в качестве дополнительных исследований планируется выявить влияние температуры, электропроводящих добавок на увеличение скорости разрушения.

Библиографический список

1. Коробочкин, В. В. Процессы получения нанодисперсных оксидов с использованием электрохимического окисления металлов при действии переменного тока: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / В. В. Коробочкин. — Томск, 2004. — 44 с.
2. Тесакова, М. В. Электрохимическое осаждение, физико-химические свойства и практическое применение ультрадисперсных порошков меди и ее оксидов: автореф. дис. ... канд. техн. наук / М. В. Тесакова. — Иваново, 2008. — 16 с.
3. Ananth A., Dharaneedharan S., Neo M.-S., Mok Y. S. Copper oxide nanomaterials: Synthesis, characterization and structure-specific antibacterial performance // *Chemical Engineering journal*. – 2015. № 262. – P. 179–188.
4. Усольцева, Н. В. Процесс получения дисперсных материалов с наноразмерными фазами электрохимическим окислением меди и алюминия с использованием переменного тока и его аппаратное обеспечение: дис. ... канд. техн. наук / Н. В. Усольцева. — Томск, 2017. — 192 с.
5. Разрушение свинца при электролизе переменным асимметричным током в растворах щелочей / В. В. Демьян [и др.] // *Вестник Донского государственного аграрного университета*. — 2015. — № 2 (16). — С. 130–138.
6. Закономерности синтеза нанодисперсных оксидов меди электролизом на переменном токе в растворе щелочи / В. В. Коробочкин [и др.] // *Известия ТПУ*. — 2010. — Т. 317, № 3. — С. 13–16.
7. Маршаков, И. К. Анодное растворение меди в щелочных средах. Чисто щелочные растворы / И. К. Маршаков, Л. Е. Волкова, Н. М. Тутукина // *Конденсированные среды и межфазные границы*. — 2005. — Т. 7, № 4. — С. 417–423.
8. Ларин, В. И. Физико-химические закономерности химического и электрохимического растворения меди и ее сплавов в различных растворах / В. И. Ларин, Э. Б. Хоботова // *Вестник Харьковского национального университета*. — 2004. — Вып. 11(34), № 626. — С. 155–178.