

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТНОГО РАСТВОРА НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ПОРОШКОВ

**Институт химии растворов РАН,*

ул. Академическая, 1, 153045, г. Иваново, Россия, vip@isc-ras.ru

***Ивановский государственный химико-технологический университет,
пр. Ф. Энгельса, 7, 153000, г. Иваново, Россия*

Введение

В последнее десятилетие наноматериаловедение получило широкое развитие. Наноструктурные композиции, составляющие элементы которых не превышают размер ~ 100 нм хотя бы в одном направлении, обладают совершенно новыми, отличными от соответствующих конденсированных тел функциональными характеристиками и имеют большие возможности для продуктивного развития многих областей химии, электроники, медицины и др. Поэтому в настоящее время актуальной проблемой является решение задач получения таких частиц с заранее заданными свойствами. Многие существующие технологии получения наноразмерных частиц трудоемки и многостадийны [1–3]. Актуальной проблемой остается синтез мелкодисперсных частиц с узким распределением по размерам, что по ряду причин не всегда возможно. Альтернативным подходом к решению этой задачи представляется использование простого и экономичного метода электрохимического синтеза [4]. Практическая реализация процесса предполагает знание факторов, влияющих на процесс электролиза и формирование осадков, определяющих в дальнейшем физико-химические свойства конечного продукта.

Материалом для получения высокодисперсных порошков служат губчатые катодные осадки, образующиеся на предельных токах. Спектр физико-химических свойств порошков можно варьировать в широких пределах, изменяя состав электролита, электрические режимы и другие факторы процесса. Не менее важным вопросом остается возможность получения ультрадисперсных частиц с высокой термодинамической устойчивостью. Большой избыток свободной энергии на поверхности частиц способствует их слипанию и объединению частиц в более крупные агломераты. Этому процессу препятствует введение в электролит различных стабилизаторов, действие которых проявляется в перераспределении соотношения скоростей образования и роста новой фазы за счет блокировки активных центров и изменения поверхностных энергий на границах раздела.

Наиболее часто для создания материалов нового поколения используются медь и ее соединения. Введение мелкодисперсных медьсодержащих порошков в смазочные композиции позволяет расширить рабочий интервал нагрузок и применять их в различного рода узлах трения; бактерицидные свойства медных порошков используются для изготовления медицинских материалов широкого спектра действия; ультрадисперсное состояние металла в порошке проявляет высокую каталитическую активность в различных окислительно-восстановительных реакциях [5, 6].

Данная работа посвящена выяснению условий электроосаждения высокодисперсных порошков меди из растворов дихлорида меди в смешанных водно-изопропанольных растворах различного состава; определению влияния соразтворителя на дисперсность медьсодержащих порошков; исследованию размерных свойств частиц порошка электронно-микроскопическим методом.

1. Методика эксперимента

Значения токов, необходимых для проведения электрохимического синтеза наноразмерных медьсодержащих порошков, находили из поляризационных кривых (рис. 1). Для этого с использованием потенциостата ПИ-50-1 в комплекте с программатором ПР-8 в растворах электролитов различного состава предварительно проводили поляризационные измерения. Скорость изменения потенциала – 5 мВ/сек. Рабочим электродом при поляризационных исследованиях служил медный диск (рабочая площадь $S_{эл_2} = 8,55 \cdot 10^{-4}$ дм²). Вспомогательным электродом служил платиновый электрод,

а электродом сравнения - насыщенный хлорсеребряный электрод. С учетом соотношения площадей электродов, применяемых при поляризационных исследованиях и электролизе, величину силы тока, необходимую для электросинтеза медьсодержащих порошков, рассчитывали по формуле

$$i_n = \frac{i}{S_{эл_2}} S_{эл_1},$$

где i_n – сила тока, при которой проводили электролиз порошков; i – сила тока, взятая из поляризационных кривых; $S_{эл_1}$ – рабочая площадь стального катода, применяемого при электролизе; $S_{эл_2}$ – рабочая площадь медного электрода, применяемого при поляризационных исследованиях.

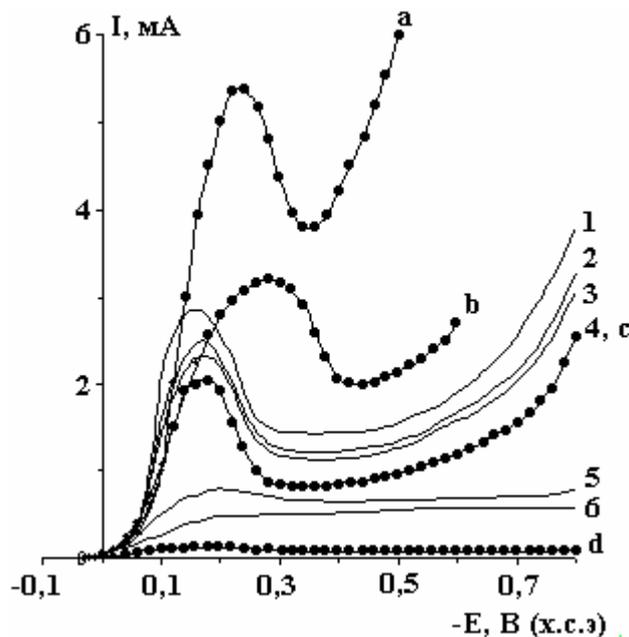


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые, полученные из водно-изопропанольных растворов дихлорида меди. —●— содержание $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ – 0,04 м.д.; концентрация дихлорида меди: а – 0,4; б – 0,2; с – 0,1; д – 0,01 т; — концентрация дихлорида меди 0,1 т; содержание $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (м.д.): 1 – 0,00; 2 – 0,01; 3 – 0,03; 4 – 0,04; 5 – 0,08; 6 – 0,12 м.д

Электрохимический синтез порошков меди проводили в стеклянной ячейке со стальным катодом (рабочая площадь $S_{эл_1} = 0,16 \text{ дм}^2$) и оксиднуртениево-титановыми анодами (рис. 2) при постоянном электродном потенциале. В качестве электролита использовали водно-изопропанольный раствор дихлорида меди (CuCl_2).

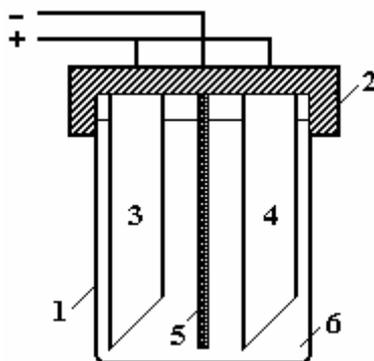


Рис. 2. Схема экспериментальной установки. 1 – электрохимическая ячейка; 2 – винилпластовая крышка; 3, 4 – аноды; 5 – катод; 6 – раствор электролита

Электрокристаллизацию проводили из недиаэрированных растворов без принудительного перемешивания. Катодный осадок, формирующийся при электросинтезе, представлял губчатое денд-

ритное образование. Через определенные промежутки времени катод встряхивали, осадок осыпался на дно ячейки. Небольшое количество водорода, выделяемого при протекании сопутствующего процесса, обеспечивало естественное перемешивание раствора в объеме прикатодного пространства и способствовало разрыхлению растущего осадка. Критерием прекращения процесса являлось бурное выделение водорода, поэтому длительность осаждения для каждого эксперимента имела свое значение. Выделяющийся водород не влиял на качество и не входил в состав формирующегося осадка. Электролитический осадок выделялся на катоде в виде губки при $t = 25^{\circ}\text{C}$. По окончании электролиза полученный осадок отделяли от электрода, тщательно промывали дистиллированной водой до постоянного значения электропроводности в маточном остатке и высушивали до порошкообразного состояния. Стеклообразную часть электролизера перед каждым экспериментом промывали дистиллированной водой, затем раствором электролита. Поверхность катода зачищали мелкозернистой абразивной бумагой, обезжиривали и промывали. Для приготовления электролита использовали реактивы квалификации «хч».

Информацию о размере и форме частиц микропорошков получали методом просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе ЭМВ-100 Л в режиме высокого разрешения. Для достоверного построения гистограмм, характеризующих дисперсный состав порошков, электронные микроснимки делались на разных микроучастках образца при различных увеличениях.

2. Обсуждение результатов

На рис. 1 приведены результаты поляризационных исследований осаждения металла. Поляризационные кривые имеют классический вид, характерный для многостадийных процессов, протекающих с диффузионным контролем. При этом скорость доставки ионов к поверхности электрода имеет практически постоянное значение, максимальная величина которого определяется скоростью стационарной диффузии. В условиях достигнутой предельной силы тока происходит возникновение и первоначальное развитие кристаллических зародышей рыхлого осадка. Далее происходит рост ранее образовавшихся кристаллических зародышей, то есть формирование структуры частиц рыхлого осадка, являющейся наиболее рациональной формой эффективного использования диффузионного пространства. Под влиянием пассивации потенциал боковых граней растущего кристалла достигает величины, достаточной для образования новых кристаллических зародышей.

На представленных на рис. 1 зависимостях имеются “горизонтальные площадки”, на которых величина силы тока не зависит от подаваемого напряжения. Эти участки, существующие при определенных значениях потенциалов, соответствуют предельным значениям тока. Подобные участки наблюдаются на всех поляризационных кривых, но имеют различную протяженность по оси абсцисс в зависимости от состава электролита. В частности, на кривых *a* и *b* они минимальны, а на кривых 5, 6 и *d* – выражены достаточно ярко.

Наличие максимумов на некоторых поляризационных кривых объясняется далее. Резкое возрастание катодного тока на последних участках кривых соответствует процессу восстановления ионов водорода.

Проведение синтеза порошков при 0,4 м CuCl₂ и составе смеси H₂O – *i*-C₃H₇ОН 0,04 м.д. изопропанола (рис. 1) затруднительно, поскольку область выделения мелкодисперсных осадков мала. При уменьшении концентрации дихлорида меди от 0,4 до 0,1 м идет увеличение области потенциалов, при которых скорость подвода ионов в прикатодную область отстает от скорости их разряда, что является одной из основных причин формирования мелкодисперсных медьсодержащих осадков. Оптимальной концентрацией, обеспечивающей устойчивый процесс электросинтеза наноразмерных частиц меди и ее соединений, является 0,1 м. При дальнейшем уменьшении концентрации соли проведение электрохимического осаждения нецелесообразно по ряду причин: малая скорость осаждения, низкий выход продукта и увеличение размеров частиц, входящих в состав получаемых катодных осадков.

Добавки изопропилового спирта (рис. 1) снижают значения предельных токов, что способствует проведению процесса осаждения металлосодержащих структур при более высоких перенапряжениях и формированию высокодисперсных осадков.

В процессе формирования рыхлых катодных осадков поверхностно-активные вещества, адсорбирующиеся на катоде, оказывают влияние на все стадии образования и роста рыхлого катодного осадка. В зависимости от природы и концентрации введенных добавок эффект их действия различен: одни из них преимущественно влияют на диффузионную кинетику, другие – непосредственно на разряд катионов. В области содержания изопропилового спирта до 0,12 м. д. наблюдаются максимумы на поляризационных кривых, обусловленные наличием катодной пассивации, связанной с образованием труднорастворимых промежуточных продуктов: монохлорида (CuCl) и оксида (Cu₂O) меди [7].

С увеличением концентрации органического компонента наблюдается снижение величин предельных катодных токов, что можно связать как с возрастанием вязкости водно-спиртового электролита [8] и, как следствие, с уменьшением коэффициентов диффузии ионов меди, так и с изменением условий переноса заряда.

Есть другое предположение, объясняющее уменьшение максимумов катодных токов, вплоть до их полного исчезновения на поляризационных кривых с увеличением содержания органического соразтворителя в водно-органической смеси.

Ранее [9, 10] на основе измерений компенсирующих напряжений вольта-цепей в растворах электролитов различных составов рассчитаны величины изменений поверхностных потенциалов органических и водно-органических растворителей [11, 12] на границе жидкость-газовая фаза. Полученные результаты позволили сделать вывод, что при достижении определенной концентрации неводного компонента в водно-органической смеси (для растворителей различных классов от 0,08 до 0,12 м. д.) наблюдается полная блокировка граничной поверхности водного раствора молекулами органических растворителей. Данный факт можно объяснить тем, что исследуемые неводные растворители (ряд алифатических спиртов от метилового до *n*-бутилового, ацетон, ацетонитрил, диметилсульфоксид, диметилформамид и др.) проявляют поверхностно-активные свойства по отношению к воде. Поскольку молекулы неводных растворителей и воды на границе жидкость-газовая фаза ориентированы различным образом, это приводит к смене знака поверхностных потенциалов при переходе от воды к неводным растворителям: от + 0,10 В (для воды) до - 0,275 В для изопропилового спирта, 0,434 В – для диметилформамида и т.д. Молекулы органических растворителей, в отличие от молекул воды, ориентированы положительным полюсом диполя в сторону газовой фазы, что объясняет отрицательные значения величин поверхностных потенциалов по сравнению с водой.

Нечто подобное можно ожидать и для описания границы электрод-раствор. При достижении концентрации изопропилового спирта ~ 0,12 м.д. диффузионный слой в приэлектродном пространстве практически полностью состоит из молекул спирта. Научным подтверждением данного факта являются работы Якушевского [13], который на основе метода прямого погружения показал, что для системы вода-этиловый спирт поверхность металлического электрода (диффузионный слой приэлектродного пространства) полностью блокирована молекулами органического растворителя.

Повышенное содержание *i*-C₃H₇OH в растворе электролита приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости, уменьшению электропроводности данной части раствора и, как следствие, к уменьшению значений предельных катодных токов с ростом концентрации изопропилового спирта вообще и уменьшению максимумов катодных токов с их полным исчезновением (при содержании спирта больше 0,12 м.д.) в частности. При содержании изопропилового спирта ~0,04 м.д. значения предельных катодных токов максимально способствуют получению высокодисперсных осадков.

Таким образом, оптимальным составом электролита, способствующим получению высокодисперсных осадков меди, является следующий: концентрация CuCl₂ – 0,1 моль/кг (м); *i*-C₃H₇OH – 0,04 м.д.

На рис. 3 приведены микрофотографии наноразмерного медьсодержащего порошка, полученного электроосаждением из водно-изопропанольного раствора состава 0,1 м CuCl₂; 0,04 м.д *i*-C₃H₇OH при 4 В и 0,25 А. Из микроснимков видно, что частицы порошка с размерами ~ 100 нм имеют сферическую форму, не агрегированы. В порошке присутствует и небольшое количество агрегатов несферической формы, образовавшихся в результате слипания более мелких частиц за счет слабых физических взаимодействий. Данные распределения частиц по размерам представлены в виде гистограммы на рис. 4. Максимальное количество частиц расположено в области 40–80 нм.

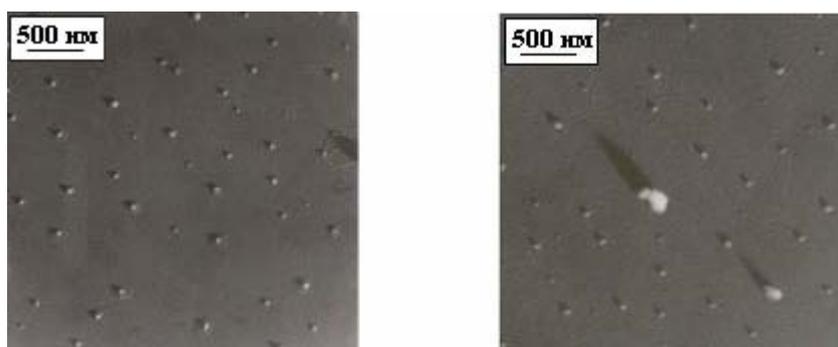


Рис. 3. Микрофотографии наноразмерного медьсодержащего порошка

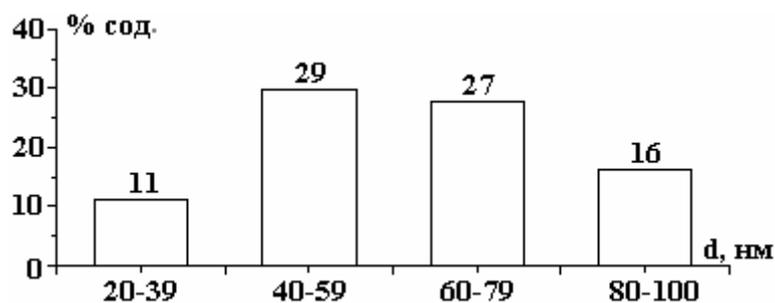


Рис. 4. Гистограммы распределения наноразмерных медьсодержащих частиц в порошке

Качественный состав синтезированных медьсодержащих порошков определен термогравиметрическим, масс-спектрометрическим и электронно-графическим методами анализа [14]. Полученный продукт является многокомпонентным и включает в себя неокисленную медь, оксиды меди (I, II) и незначительное количество монохлорида меди.

С целью практического использования наноразмерных медьсодержащих порошков проведен комплекс лабораторных испытаний.

Применение синтезированных порошков в качестве добавок к промышленным смазочным материалам дало положительные результаты по увеличению антифрикционных и противоизносных характеристик исследуемых смазочных композиций.

Изучена каталитическая активность порошка в реакции низкотемпературной конверсии монооксида углерода водяным паром. Показано, что катализаторы на основе медьсодержащих порошков на низкотемпературной стадии значительно превосходят промышленные. Проведена модификация гидроксиэтилцеллюлозы путем интеркаляции (методом механохимического диспергирования) наноразмерных медьсодержащих частиц в матрицу полимера. Результаты микробиологических исследований показали, что модифицированная гидроксиэтилцеллюлоза приобрела принципиально новые свойства: полимерный композит проявил (бактерицидную) антимикробную активность по отношению ко многим видам бактерий.

Подробный анализ результатов проведенных исследований будет являться предметом будущих публикаций.

Заключение

Проведенное исследование показало возможность получения наноразмерных медьсодержащих порошков методом электрохимического катодного восстановления из водно-изопропанольных растворов электролитов. Установлено, что на процесс электрохимической кристаллизации медьсодержащих осадков из растворов дихлорида меди в смесях воды с изопропиловым спиртом существенное влияние оказывает органический соразтворитель. Добавки низкомолекулярных ПАВов в водные растворы электролитов приводят к уменьшению значений предельных катодных токов и способствуют оптимизации размерных характеристик металлсодержащих порошков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М., 2000.
2. Губин А.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 539–569.
3. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. М., 2006.
4. Мурашова И.Б., Таушканов П.В., Бурханова Н.Г. Изменение структурных характеристик рыхлого осадка меди при гальваностатическом электролизе // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 7. С. 835–840.
5. Мельников В.Г. Работоспособность и кинетические закономерности трибохимических превращений смазочных материалов в зоне трения качения // Защита металлов. 2005. Т. 41. № 2. С. 168–181.
6. Ильин А.А., Смирнов Р.Р. Влияние механической активации на структуру и каталитические свойства оксида меди // Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. № 5. С. 42–45.
7. Справочник химика. Т. II. Л., 1971.

8. *Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С., Волкова Т.В.* Физико-химические свойства бинарных растворителей. Водосодержащие системы. Часть II. Иваново, 1988.
9. *Чанкина Т.И., Парфенюк В.И.* Термодинамические характеристики пересольватации ионов натрия и калия в смешанном растворителе вода-диметилсульфоксид // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 9. С. 1592–1595.
10. *Чанкина Т.И., Чуловская С.А., Парфенюк В.И.* Термодинамические параметры пересольватации ионов хлора и натрия в смесях вода – н-пропиловый спирт при 298.15 К // Журнал физической химии. 2004. Т. 78. № 6. С. 992–996.
11. *Парфенюк В.И.* Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет. М.: Наука, 2003. С. 378.
12. *Парфенюк В.И.* Поверхностный потенциал на границе неводный раствор-газовая фаза // Коллоидный журнал. 2004. Т. 66. № 4. С. 1–5.
13. *Jakuszewski B., Partyka S., Przasnyski M.* Potencjały ładunku zerowego rtęci w mieszaninach etanolowo-wodnych // Roczniki Chemii Ann. Soc. Chim. Polonorum. 1972. V. 46. P. 921–927.
14. *Чуловская С.А., Лилин С.А., Парфенюк В.И., Гиричев Г.В.* Физико-химические свойства ультрадисперсных медьсодержащих порошков, полученных методом катодного восстановления // Журнал физической химии. 2006. Т. 80. № 2. С. 332–335.

Поступила 04.10.07

Summary

The cathode reduction ability of nano-size copper-containing powders consisting of nanosized particles was shown. The smallest crystalline sponged formations are deposits, obtained on limited current density. The organic co-solvent role on the electrochemical deposition process of ultradispersed metal contained powders from water-isopropanol alcohol copper dichloride solutions was shown. Geometrical parameters of the particles obtained were determined by transparent electronic microscope.
