

ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА АНОДА НА СОСТАВ И РАЗМЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОРАЗМЕРНЫХ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ПОРОШКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

**Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,
Академическая, 1, г. Иваново, 153045, Россия, vip@isc-ras.ru*

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

Введение

Ультрадисперсные медьсодержащие порошки широко применяются для создания на их основе различных материалов, обладающих свойствами, ценными для практического использования [1]. Свойства материалов на основе ультрадисперсных медьсодержащих порошков в значительной степени определяются размером частиц и составом соединений порошкообразного компонента [1, 2]. Медьсодержащие порошки с большей удельной поверхностью обеспечивают более равномерное распределение частиц порошка в полимерной матрице или смазочном материале, высокую каталитическую активность, придают антимикробные свойства модифицированным ими материалам.

Обычным электрохимическим методом получают медные порошки с размером частиц 1–500 мкм [3–7]. Получение более тонких порошков сопряжено со значительными трудностями, обусловленными их низкой химической и агрегативной устойчивостью. Введение в состав электролита органического растворителя позволяет получать порошки с размером частиц менее 100 нм, которые химически и агрегативно устойчивы.

Существенное влияние на размеры частиц и химический состав катодного порошкообразного осадка оказывают: плотность тока, концентрация электролита и органического растворителя, время проведения эксперимента, материал используемых электродов. В работах [8–11] показана возможность получения наноразмерного медьсодержащего порошка с размером частиц менее 100 нм из водно-органических растворов электролитов с использованием нерастворимого оксиднорутениево-титанового анода. Однако свойства наноразмерных порошков, полученных с использованием растворимого медного анода, изучены недостаточно.

Подбор материала электродов – одна из важнейших задач проведения электрохимического синтеза и в значительной степени влияет на его результат. Электродный материал должен обладать хорошей электропроводностью, достаточной механической прочностью, сохранять свои первоначальные свойства при длительной эксплуатации. Нерастворимый оксиднорутениево-титановый анод (ОРТА) удовлетворяет вышеперечисленным требованиям и позволяет получать чистый продукт без содержания примесей. Однако длительность процесса синтеза без корректировки электролита ограничивается не более 1,5 часа. Критерием окончания процесса является бурное выделение водорода. Электролиз с растворимым (медным) анодом позволяет проводить процесс довольно длительное время (~ 24 часа) без корректировки электролита, что более экономично и перспективно в технологическом плане.

В настоящей работе исследовано влияние материала анода на химический состав и размеры частиц ультрадисперсных медьсодержащих порошков, полученных электрохимическим синтезом из водно-органических растворов сульфата меди, и показана возможность эффективного использования растворимого анода для электрохимического получения медьсодержащих порошков с размером частиц менее 100 нм.

Методика эксперимента

Ультрадисперсный медьсодержащий порошок получен электрохимическим осаждением из водных и водно-изопропанольных растворов сульфата меди без принудительного перемешивания при поддержании постоянного напряжения на электродах. Катодом служил стальной цилиндрический стержень. Медьсодержащий катодный осадок получен с использованием инертного (нерастворимого) оксиднорутениево-титанового анода и растворимого анода, изготовленного из электролитически чистой меди.

Предварительно были проведены поляризационные исследования катодного осаждения меди из водно-органических растворов сульфата меди с различной концентрацией органического растворителя и электролита с целью определения рабочих концентрационных диапазонов органического растворителя, сульфата меди и величины начальной рабочей плотности тока. Из анализа поляризационных кривых установлены оптимальные концентрации изопропилового спирта и сульфата меди для получения ультрадисперсных порошков с размером частиц менее 100 нм [12].

По окончании электролиза полученный осадок отделяли от рабочего электролита фильтрованием, многократно промывали бидистиллированной водой до постоянного значения электропроводности промывочных вод и сушили на воздухе до порошкообразного состояния с постоянным весом.

Для установления формы и размера частиц полученных порошков использовался просвечивающий электронный микроскоп ЭМВ-100Л (ускоряющее напряжение от 50 до 100 кВ, разрешение 3 Å). Химический состав порошков определен методами электронографии, рентгенографии и термогравиметрии.

Дифракционную картину ускоренных электронов также снимали на ЭМВ-100Л. Из электронограмм найдены радиусы колец (r) и рассчитаны значения d/n . Полученный набор межплоскостных расстояний сравнивался с данными атласа [13] (см. таблицу). Точность измерений по электронограммам составляет около 0,1 % от измеряемой величины межплоскостных расстояний.

Рентгенофазовый анализ этих порошков проведен на дифрактометре ДРОН-3М с использованием $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 0,154$ нм) излучения в интервале углов $20\text{--}70^\circ$. Дифракционные спектры получены при шаге съемки $0,01^\circ$ и скорости сканирования 2 град./мин по шкале. Химический состав определяли сопоставлением полученных из дифрактограмм величин межплоскостных расстояний и соответствующих интенсивностей дифракционных максимумов с величинами, представленными в базе рентгенографических данных PDF (Powder Diffraction File) объединенного комитета стандартов – JCPDS (Join Committee on Powder Diffraction Standards) [14].

Термогравиметрические исследования медьсодержащих порошков проводились на «Микро-термовесах TG 209 F1» в температурном диапазоне от 20 до 960°C . Скорость нагрева образца составляла 10 К/мин. Нагревание порошков производилось в атмосфере воздуха и атмосфере аргона. При выбранных условиях эксперимента погрешность составляла: при изменении температуры образца $\pm 0,1$ К; при изменении массы образца $\pm 5 \cdot 10^{-3}$ мг.

Калориметрические измерения проводились на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) марки DSC 204 F1 фирмы NETZSCH в интервале температур от 20 до 600°C в атмосфере воздуха и аргона. Погрешность определения ΔH процесса составляла $\pm 0,1$ Дж/г.

Результаты и обсуждение

Катодные осадки, полученные с использованием растворимого и нерастворимого анода, по внешнему виду не отличались. По результатам анализа большой серии электронно-микроскопических фотографий строили гистограммы распределения частиц по размерам. Электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что количество частиц порошка с размерами менее 100 нм практически не зависит от материала анода. На гранулометрический состав порошков значительное влияние оказывает концентрация органического растворителя (рис. 1). Установлено, что при достижении определенной концентрации изопропилового спирта в водном растворе электролита происходит значительное уменьшение размера их частиц. Частицы порошка, полученного из водного раствора сульфата меди, значительно крупнее частиц порошка, полученного из водно-изопропанольного раствора электролита. При получении порошка из водного электролита ~ 70% частиц имеют размер 1–5 мкм. Порошок, полученный из водно-изопропанольного раствора сульфата меди с оптимальной концентрацией, имеет 85–90% частиц с размерами 20–100 нм, количество более крупных частиц составляет ~ 10–15% от общей суммы.

По результатам анализа гранулометрического состава медьсодержащих порошков можно сделать заключение, что решающую роль в формировании ультрадисперсных частиц играет органический соразтворитель, в частности изопропиловый спирт, материал анодов практически не влияет на количество частиц порошка с размером менее 100 нм.

Порошок с наибольшим количеством частиц размером менее 100 нм исследовался методами электронографии, рентгенографии и термогравиметрии.

Как показали результаты рентгенофазового анализа (рис. 2), материал анода практически не влияет на химический состав полученных ультрадисперсных порошков. В состав порошков входят Cu и Cu_2O , различие обнаружено только в соотношении их количества. По соотношению интенсивностей пиков определено, что в составе порошков, полученных с использованием нерастворимого

анода, содержится ~ 90% меди и ~ 10% Cu_2O ; в составе порошков, полученных с использованием медного анода, Cu_2O ~ 70%, Cu ~ 30%.

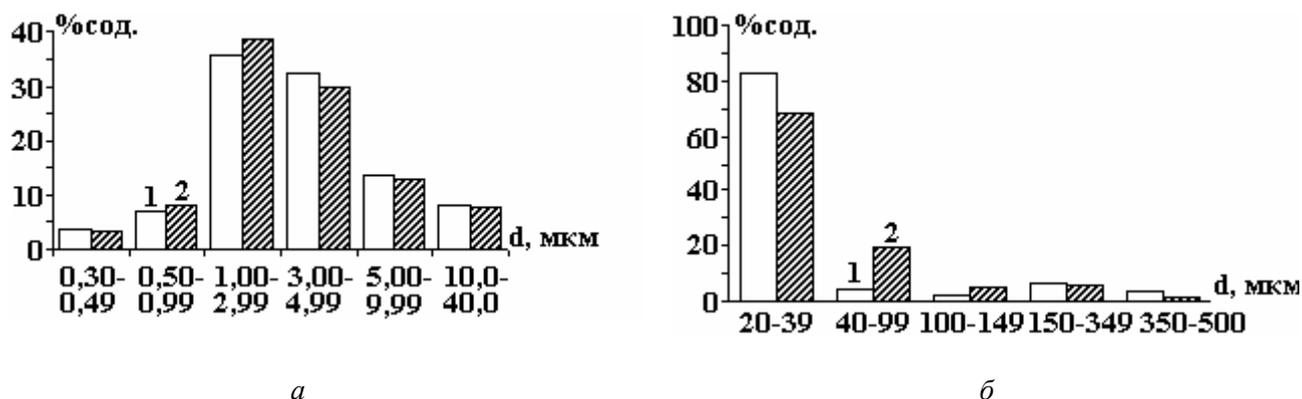


Рис. 1. Гистограммы распределения частиц по размерам для порошков, полученных: без добавки органического растворителя (а); с добавкой изопропилового спирта (б): 1 — порошок, полученный с использованием нерастворимого анода; 2 — порошок, полученный с использованием растворимого анода

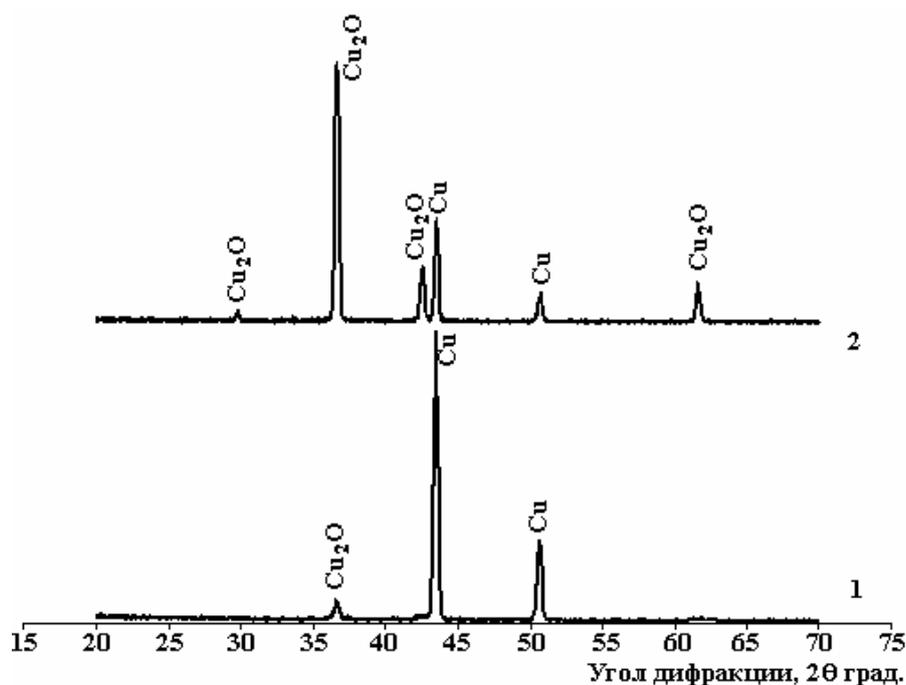


Рис. 2. Рентгенограммы медьсодержащих порошков, полученных с использованием нерастворимого (оксиднорутениево-титанового) (1) и растворимого (медного) анодов (2)

Результаты электронографических исследований (рис. 3) показывают наличие в составе порошков, независимо от способов получения, металлической меди и двух ее оксидов: Cu_2O и CuO (см. таблицу). Отсутствие на рентгенограммах пиков, соответствующих оксиду меди (II), обнаруженному методом электронографии, вероятно, связано с тем, что оксид меди (II) покрывает медьсодержащие частицы тонким слоем и его количество недостаточно для определения методом рентгенофазового анализа. Нижний порог чувствительности рентгенографического метода составляет 2–10 масс.%. Электронографический метод более чувствительный, чем рентгенографический. Вероятно, количество оксида меди (II) меньше этой величины, поэтому его наличие в порошке рентгенографическим методом не идентифицируется. Структуру ультрадисперсной частицы порошка можно охарактеризовать в виде друзы поликристаллической меди с окисленной поверхностью. Примененные методы взаимодополняют друг друга и позволяют дать максимально объективную и полную оценку качественного состава полученных порошков. В состав порошков входят: медь и оксиды меди (CuO , Cu_2O), причем оксида меди (II) не более 10 масс. %.

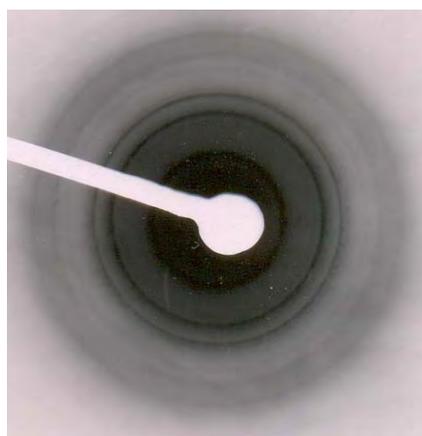


Рис. 3. Электронограмма исследуемого порошка

Радиусы, найденные из электронограмм, рассчитанные межплоскостные расстояния и справочные данные для Cu , Cu_2O , CuO

№	R, мм	d_{HKL} , Å	Соединение	Справочные данные [13]	
				d_{HKL} , Å	I %
1	17,54	2,06	Cu	2,08	100
2	20,00	1,81	Cu	1,81	53
3	33,15	1,09	Cu	1,09	33
4	34,75	1,04	Cu	1,04	9
5	12,00	3,01	Cu_2O	3,00	3
6	14,87	2,43	Cu_2O	2,45	100
7	24,00	1,51	Cu_2O	1,51	44
8	28,00	1,29	Cu_2O	1,28	31
9	14,50	2,49	CuO	2,51	100
10	19,32	1,87	CuO	1,85	20
11	21,00	1,72	CuO	1,70	8
12	23,00	1,57	CuO	1,57	8
13	37,00	0,98	CuO	0,98	3

Как следует из данных термогравиметрического анализа, представленных на рис. 4 и 5, на кривой изменения массы образца в атмосфере воздуха можно выделить два участка для порошка, полученного с использованием как растворимого, так и нерастворимого анодов. Первый участок находится в интервале температур до 200°C , который показывает незначительное уменьшение массы образца, связанное с испарением растворителя. Второй участок при температурах выше 200°C соответствует увеличению массы образца вследствие окисления компонентов порошка. На кривой изменения массы образца при нагревании в атмосфере аргона для порошка, полученного с использованием растворимого анода, во всем температурном диапазоне (от 20 до 940°C) наблюдается уменьшение массы образца, связанное с постепенным испарением растворителя.

Результаты исследования методом ДСК порошка, полученного с использованием растворимого анода, показали, что на кривой ДСК также можно выделить два интервала (рис. 6). В диапазоне температур от 20 до 220° , на кривой (рис. 6) отмечается минимум, соответствующий эндотермическому процессу (испарение растворителя). При дальнейшем увеличении температуры до 600°C наблюдаются перегиб и максимум, соответствующие интенсивным экзотермическим процессам, связанным с окислением компонентов порошка. При температуре $\sim 400^\circ\text{C}$ происходит окисление меди до CuO : $2\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{CuO}$. При дальнейшем нагревании наблюдаются доокисление Cu_2O до CuO и окисление меди до Cu_2O : $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{CuO}$, $4\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{Cu}_2\text{O}$. По окончании термогравиметрических экспериментов в тигле остается порошок черного цвета, соответствующий CuO .

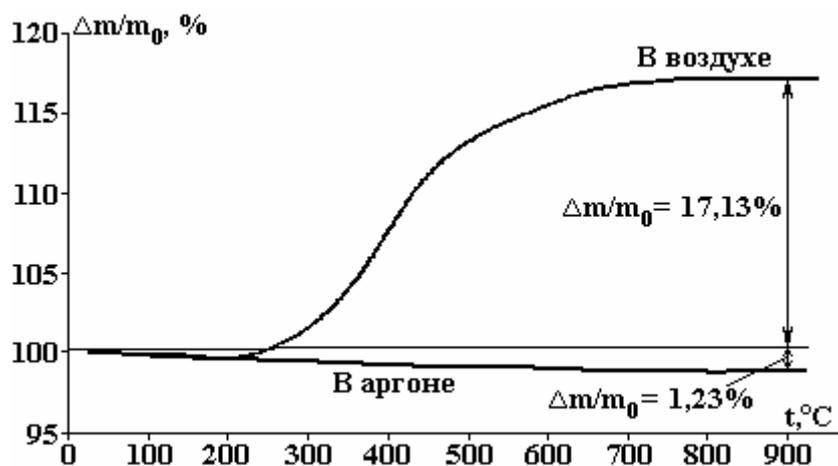


Рис. 4. Термограмма порошка, полученного с использованием растворимого анода

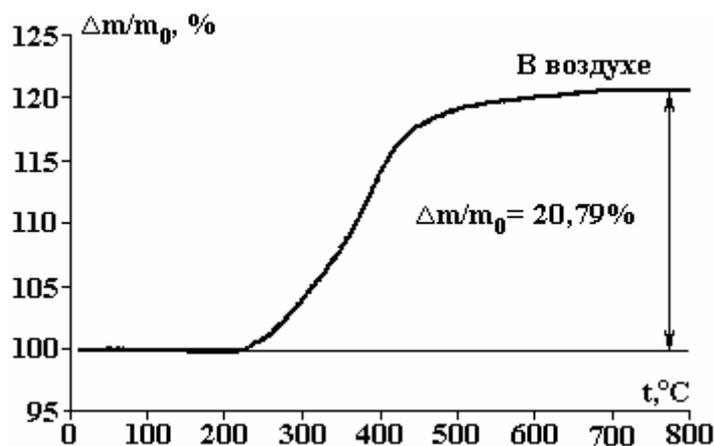


Рис. 5. Термограмма порошка, полученного с использованием нерастворимого анода

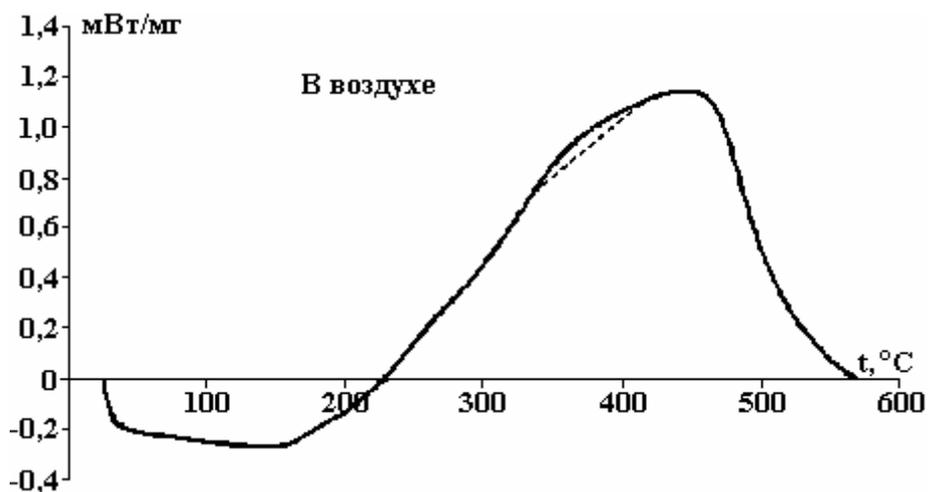


Рис. 6. Результаты дифференциального сканирующего калориметрирования порошка, полученного с использованием растворимого анода

Выводы

По результатам проведенных исследований физико-химических свойств ультрадисперсных медьсодержащих порошков, полученных электрохимическим катодным осаждением, установлено, что материал анода практически не влияет на их химический состав и размерные характеристики. Показана возможность эффективного использования растворимого анода для электрохимического получения наноразмерного медьсодержащего порошка с размером частиц менее 100 нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреевский Р. А., Рагуля А. В. Наноструктурные материалы. М.: Издательский центр «Академия», 2005. 192 с.
2. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. 416 с.
3. Помосов А. В., Котовская Н. Л. Электролизер для получения высокодисперсной порошкообразной меди // Порошковая металлургия. 1966. № 10. С. 79–83.
4. Курвякова Л. М., Помосов А. В. О влиянии плотности тока и материала катода на электрокристаллизацию порошкообразной меди // Электрохимия. 1966. Т. 2. № 3. С. 283–287.
5. Мурашова И. Б., Коркин С. Л., Помосов А. В., Никольская Н. Ю., Сулопаров Д. Г. Электроосаждение дисперсной меди в условиях линейно возрастающего тока // Порошковая металлургия. 1986. № 10. С. 8–14.
6. Смирнов Б. Н., Попова Л. И., Артемьев А. Д., Галиева Л. М. Механизм катодного процесса при формировании порошкообразного медного осадка // Порошковая металлургия. 1987. № 3. С. 1–4.
7. Кожанов В. Н., Смирнов Б. Н., Философова А. Б., Путилина О. В. Изменение морфологии поверхности медного электролитического осадка в процессе его роста. II. Формирование закованного слоя // Порошковая металлургия. 1989. № 8. С. 12–18.
8. Парфенюк В. И., Тесакова М. В. Электрохимический синтез ультрадисперсных медьсодержащих порошков, полученных из растворов нитратов меди в водно-изопропанольных растворителях // Защита металлов. 2008. Т. 44. № 3. С. 272–276.
9. Чуловская С. А., Парфенюк В. И. Физико-химические свойства наноразмерных медьсодержащих порошков, полученных из водно-изопропанольных растворов дихлорида меди // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 11. С. 49–54.
10. Чуловская С.А., Лилин С.А., Гиричев Г.В., Парфенюк В. И. Физико-химические свойства ультрадисперсных медьсодержащих порошков, полученных методом катодного восстановления // Журнал физической химии. 2006. Т. 80. № 2. С. 332–335.
11. Чуловская С. А., Кузьмин С.М., Парфенюк В. И. Влияние изопропилового спирта на размерный и качественный состав ультрадисперсных медьсодержащих порошков // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81. № 11. С. 1791–1795.
12. Тесакова М. В., Парфенюк В. И. Электрокристаллизация ультрадисперсных (наноразмерных) медьсодержащих порошков из водно-изопропанольных растворов сульфата меди // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. № 2. С. 54–58.
13. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Физматиздат, 1961. С. 863.
14. База рентгенографических данных PDF (Powder Diffraction File) объединенного комитета стандартов – JCPDS (Join Committee on Powder Diffraction Standards) [<http://database.iem.ac.ru>].

Поступила 21.04.10

Summary

The influence anode material on dimensioning specifications and chemical composition of ultra dispersed copper-contained powders obtained by electrochemical method from water-organic copper sulphate solutions was investigated. Complex physical-chemical investigation of obtained powders was carried out. Particles size of obtained powders was determined according to analysis of electron microscope image results. The qualitative composition of powder was determined by results of electron-diffraction, radiographic and thermogravimetric methods.
