

9. Lee P., Meisel D. Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols // J. Phys. Chem. — 1982. — V. 86. — № 17. — P. 3391–3395.
10. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. — М.: Мир, 1980. — 278 с.
11. Felmy A., Girvin D., Jenne E. MINTEQA: A computer program for calculating aqueous geochemical equilibria. — Washington: US Environmental Protection Agency, 1984. — 98 p.
12. Felidj N., Aubard J., Levi G. Discrete dipole approximation for ultraviolet-visible extinction spectra simulation of silver and gold colloids // J. Chem. Phys. — 1999. — V. 111. — № 3. — P. 1195–1208.
13. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. — М.: Химия, 1976. — 512 с.
14. Физические величины: Справочник / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 1232 с.
15. Грузина Т.Г., Вембер В.В., Ульберг З.Р., Стародуб Н.Ф. Люминесцентный тест на основе Photobacterium Phosphorum B7071 для определения золота в ионной и коллоидной формах в водных средах // Химия и технология воды. — 2005. — Т. 27. — № 2. — С. 200–208.
16. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Аналитическая химия серебра. — М.: Наука, 1975. — 284 с.
17. Бусев А.И., Иванов В.М. Аналитическая химия золота. — М.: Наука, 1973. — 264 с.

Поступила 16.07.2010 г.

УДК 544. 653.1

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА НАНОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ МЕДИ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ В РАСТВОРЕ ЩЕЛОЧИ

В.В. Коробочкин, Н.В. Усольцева, Д.А. Горлушко, М.А. Балмашнов

Томский политехнический университет  
E-mail: vkorobochkin@tpu.ru

*Показана возможность получения оксидов меди с высокой площадью удельной поверхности электролизом металлической меди с использованием переменного тока промышленной частоты. Изучены параметры, оказывающие влияние на скорость образования оксидов. Определён фазовый состав и характеристики пористой структуры продуктов электролиза в зависимости от режимов проведения процесса.*

### **Ключевые слова:**

*Электролиз, переменный ток, скорость окисления, оксиды меди, удельная поверхность, размер частиц.*

### **Key words:**

*Electrolysis, alternating current, oxidation velocity, copper oxides, specific area, particle sizes.*

Оксиды меди широко применяют во многих отраслях народного хозяйства. Уникальные свойства оксидов меди наиболее эффективно используют в медицине и катализе. Наличие развитой поверхности играет определяющую роль, поскольку от этого показателя зависит антибактериальная и каталитическая активность. В связи с этим актуальной задачей является разработка способов синтеза оксидов меди, позволяющих получать дисперсные материалы с развитой активной поверхностью.

Ранее нами было показано, что при электрохимическом синтезе на переменном токе ряда оксидов металлов [1–3], благодаря проведению процессов в условиях, далеких от состояния равновесия, получают дисперсные порошки с развитой поверхностью и значительным объемом мезопор. Целью настоящей работы является установление влияния режимных параметров электрохимического окисления меди на фазовый состав и пористую структуру продуктов.

Изучение скорости процесса окисления медных электродов в растворе гидроксида натрия («ч.д.а.») с концентрацией 46,5 мас. % при различных температурах проводились в соответствии с методикой,

описанной в [4]. Синтезированные продукты отмывали от электролита на фильтре и высушивали при температуре 105...110 °С. Рентгенофазовый анализ (РФА) сухих образцов проводили с помощью дифрактометра ДРОН-3М ( $I=20$  мА,  $U=20$  кВ) с использованием  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучения, скорость съемки составляла  $2\theta/\text{мин}$ , область сканирования углов  $2\theta$  — в интервале 6...70°. Исследование термического разложения образцов осуществляли с использованием дериватографа Q-1500 (условия съемки: скорость нагрева 10 град/мин, среда — воздух, величина навески вещества подбирались экспериментально и составляла 100...300 мг).

Адсорбционные измерения проводили с помощью комбинированного прибора ASAP 2400 Micromeritics. В качестве газа для определения текстурных характеристик использовали азот, как общепринятый стандартный адсорбат. Измерения и расчет удельной площади поверхности образцов проводили в интервале равновесных относительных давлений паров азота  $P/P_0=0,05...0,33$  по изотерме адсорбции. При расчетах величина молекулярной посадочной площадки азота в заполненном монослое принималась равной 0,162 нм<sup>2</sup> [5]. Погрешность измерения величины  $S_{\text{уд}}$  составляет  $\pm 2,8$  отн. % [6].

Зависимости распределения условного диаметра пор по размерам и средние значения основных характеристик пористой структуры рассчитывали по адсорбционным ветвям изотерм с использованием программного обеспечения к указанному прибору.

При исследовании кинетических закономерностей установлены некоторые особенности процесса электрохимического окисления меди по сравнению с процессами, характерными для других металлов. На рис. 1 приведены зависимости скорости окисления медных электродов  $q$  от плотности переменного тока промышленной частоты. Представленные результаты свидетельствуют о том, что скорость процесса возрастает с увеличением плотности тока и уменьшается с ростом температуры.

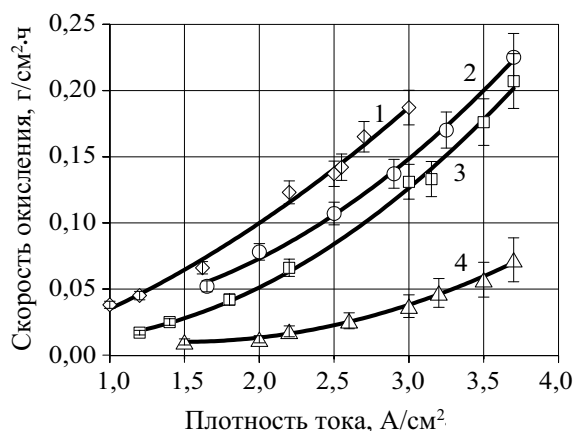
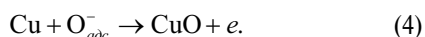
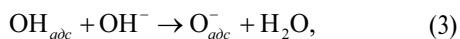
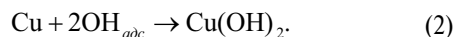
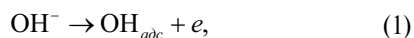


Рис. 1. Зависимость скорости окисления меди от плотности тока при различных температурах электролиза: 1) 50; 2) 60; 3) 70; 4) 80 °C

Исследования кинетики процесса окисления меди позволили установить, что все зависимости в координатах  $\ln q - 1/T$ , построенные для различных плотностей тока, имеют излом, который характеризует изменение значения энергии активации  $E_a$  процесса (рис. 2). Это является следствием изменения лимитирующей стадии в кинетической модели процесса [7]:



Для прямолинейных участков зависимостей в интервале 50...70 °C энергия активации составляет ~21...24 кДж/моль и мало зависит от плотности тока. При этих температурах наиболее выгодным является преимущественное формирование адсорбционных слоев из ионов  $\text{OH}_{\text{adc}}^-$ , стадия (1), что приводит к образованию  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , стадия (2), без заметной дегидратации. В условиях электролиза на переменном токе также возможно образование неустойчивого соединения  $\text{CuOH}$ . Гидроксидный слой на электроде рыхлый и не тормозит диффу-

зию ионов. В то же время при изменяющемся потенциале электрода протекают параллельные конкурирующие реакции образования  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$ , но их скорости при указанных температурах существенно ниже.

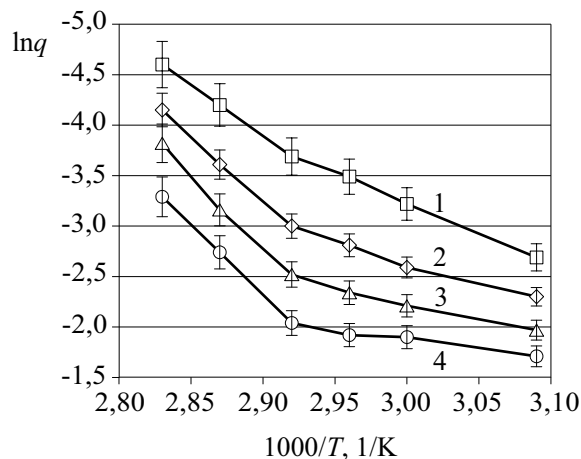


Рис. 2. Зависимость  $\ln q - 1/T$  при различных значениях плотности тока: 1) 1,5; 2) 2,0; 3) 2,5; 4) 3,0 A/cm²

При температуре более 70 °C, по нашему мнению, решающее влияние на скорость процесса оказывает образование достаточно плотного слоя атомарных однозарядных ионов кислорода, стадия (3). Уменьшая поверхностную концентрацию гидроксильных или любых других отрицательно заряженных ионов, адсорбционный слой, состоящий из  $\text{O}_{\text{adc}}^-$ , резко снижает скорость анодного окисления металла. Одновременно возрастает скорость дегидратации  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (по данным, приведенным в работе [8], примерно в 3...4 раза в интервале 50...75 °C). Образуются негидратированные оксиды меди(I) и (II), стадия (4), уменьшающие электрохимически активную поверхность электрода [9]. Как следствие, увеличивается энергия активации до 48...56 кДж/моль для тех же значений плотности тока. Таким образом, наличие излома на зависимостях (рис. 2) является следствием изменения механизма электролиза меди с использованием переменного тока.

Похожие результаты по изучению поведения меди при электролизе с использованием постоянного тока в электролите с высокой концентрацией КОН (1000 г/л) опубликованы в работе [10]. В данной работе возможность получения продукта, в состав которого совместно входят оксиды меди(I) и (II), объясняется тем, что при синтезе образуется  $\text{Cu}_2\text{O}$  с дефектной структурой решетки, характеризующейся избытком ионов кислорода. В этом случае часть мест в решетке, свободных от  $\text{Cu}^+$ , компенсируют ионы  $\text{Cu}^{2+}$ . Диффузия ионов  $\text{Cu}^+$  к внешней поверхности оксида и обмен электронами между  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  создают условия для образования смеси оксидов меди(I) и (II), что подтверждается результатами анализов. В зависимости от условий электролиза соотношение оксидов меняется.

С ростом плотности переменного тока при синтезе сдвиг потенциала в положительную сторону

способствует протеканию новых электродных процессов, при которых образуются ионы более высокой валентности и повышается подвижность поверхностных атомов металла, снижая, таким образом, диффузионное торможение и облегчая не только обмен ионов в узлах решетки, но и переход их в раствор.

Согласно результатам РФА продукты электролиза меди в растворе NaOH, не подвергавшиеся старению, после сушки состоят из смеси оксидов меди(I) и (II) с различным соотношением фаз [11]. Установлено, что с увеличением времени выдержки продукта в маточном растворе или под водой количество CuO в смеси увеличивается.

Продукты, полученные при аналогичных параметрах электролиза меди с использованием переменного тока в кислых средах (серная кислота с концентрацией 45...55 мас. %) [12], отличаются по составу от продуктов, синтезированных в щелочах. РФА сухих образцов показывает наличие Cu<sub>2</sub>O, в то время как рефлексы, принадлежащие CuO, на рентгенограмме отсутствуют. Это связано с низким значением pH раствора электролита, в котором проводился процесс.

Результаты термического анализа свидетельствуют о том, что продукты электрохимического окисления меди после сушки не содержат структурной воды. Образцы готовили в следующих условиях: концентрация NaOH 46,5 мас. %; плотность тока 2,5 А/см<sup>2</sup>; температура 50 °С. Кривая ДТА фиксирует единственный экзотермический максимум при 390 °С с увеличением массы на 4 %, что соответствует процессу окисления Cu<sub>2</sub>O, присутствующего в смеси, в CuO. Согласно расчетам, высушенный продукт электролиза имел состав CuO – 94,6 мас. %, Cu<sub>2</sub>O – 5,4 мас. %.

Для образцов, синтезированных при варьировании плотности тока и температуры электролиза и имеющих различный фазовый состав, измеряли удельную площадь поверхности  $S_{уд}$  по методу БЭТ.

Зависимость удельной площади поверхности от состава синтезированных образцов приведена в таблице.

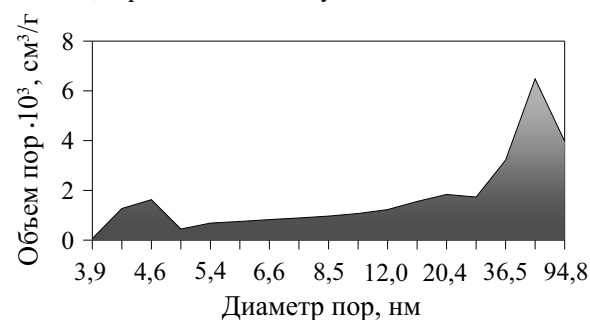
**Таблица.** Состав и удельная площадь поверхности продуктов, синтезированных при различных условиях электролиза

| Плотность тока, А/см <sup>2</sup> | Температура, °С | Содержание, мас. % |                   | Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г |
|-----------------------------------|-----------------|--------------------|-------------------|-------------------------------------------------|
|                                   |                 | CuO                | Cu <sub>2</sub> O |                                                 |
| 1,0                               | 50              | 64,0               | 36,0              | 3                                               |
| 1,5                               | 50              | 76,0               | 24,0              | 8                                               |
| 1,5                               | 60              | 79,0               | 21,0              | 11                                              |
| 1,5                               | 70              | 88,0               | 12,0              | 18                                              |
| 2,0                               | 50              | 91,1               | 8,9               | 20                                              |
| 2,0                               | 70              | 92,0               | 8,0               | 24                                              |
| 2,5                               | 50              | 94,6               | 5,4               | 28                                              |
| 2,5                               | 80              | 96,0               | 4,0               | 30                                              |

Из таблицы следует, что удельная площадь поверхности зависит от состава образующихся про-

дуктов, который, в свою очередь, определяется условиями синтеза. На основании представленных данных можно утверждать, что с увеличением содержания CuO в продуктах значение удельной площади поверхности возрастает.

Одной из важнейших эксплуатационных характеристик оксидов металлов является распределение пор по условным диаметрам. На рис. 3 приведена диаграмма распределения пор по условным диаметрам для сухого продукта электролиза меди. По данным адсорбционных исследований максимальный вклад в значения  $S_{уд}$  и  $V_{с}$  вносят поры с условными диаметрами в интервале 27...95 нм, т. е. мезопоры. В то же время, в отличие от ранее исследованных образцов электролиза титана, цинка, никеля [2, 3, 13], для продукта окисления меди имеет место наличие пор с условным диаметром 4...5 нм. Бимодальная функция распределения пор по размерам характерна для пористой структуры продукта, состоящего из смеси кристаллических веществ, имеющих различный габитус.



**Рис. 3.** Диаграмма распределения пор по условным диаметрам для сухого продукта электролиза меди

С целью изучения морфологии кристаллов оксидов меди и определения размеров частиц, образующихся в процессе электрохимического синтеза на переменном токе, были проведены электронно-микроскопические исследования сухих продуктов электролиза с использованием микроскопа JEM-100 CX II фирмы JEOL (Япония). Как следует из микрофотографии (рис. 4), частицы продукта имеют различный габитус: одни из них обладают округлыми формами и собраны в агрегаты, другие представляют собой сросшиеся у основания иглы («ежи»). Видно, что размер округлых частиц существенно меньше, чем сростков игл, и составляет 300...500 нм.

В работе [8] приведены аналогичные электронно-микроскопические снимки оксида меди, полученного при старении гидроксида меди в маточном растворе после осаждения. Удельная площадь поверхности сросшихся частиц составляет 6...7 м<sup>2</sup>/г, а крупные сrostки достигают в диаметре 100 нм и более, что также согласуется с результатами наших исследований. Установлено, что габитус частиц определяется их составом: частицы округлой формы принадлежат оксиду меди(I), а сrostки игл представляют CuO. Не смотря на то, что сrostки игл имеют большие размеры, их суммарная поверхность выше, поэтому удельная поверхность про-

дуктов с преобладающим содержанием  $\text{CuO}$  принимает более высокие значения.

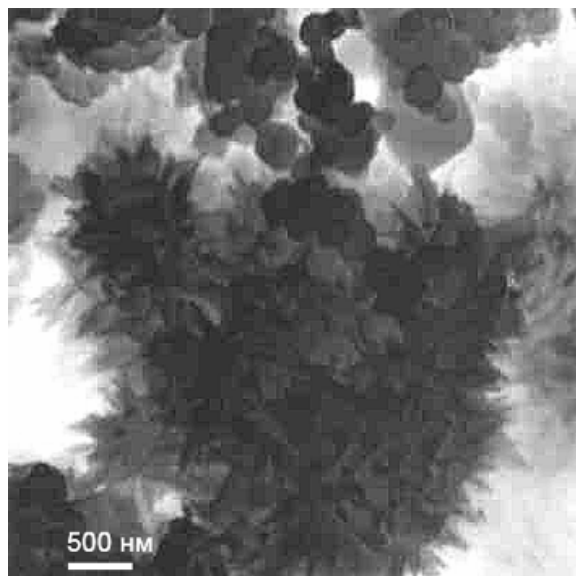


Рис. 4. Микрофотография сухого продукта электролиза меди

Высокие значения показателей пористой структуры и дисперсности продуктов электрохимического синтеза с использованием переменного тока получены в условиях, не всегда обеспечивающих

протекание процесса с максимальной скоростью. В большинстве случаев удельная площадь поверхности оксидов металлов возрастает с увеличением плотности переменного тока. Это можно считать закономерным, поскольку при повышении плотности тока создаются более неравновесные условия протекания процесса, и структура продуктов обладает большей дефектностью и более высокими значениями поверхностной энергии.

#### Выводы

1. Изучена возможность синтеза оксидов меди с высокой площадью удельной поверхности электролизом на переменном токе промышленной частоты металлической меди.
2. Показано, что при увеличении температуры электролиза с 50 до 80 °С во всем интервале значений плотности тока скорость процесса уменьшается в 4...6 раз. Это связано с увеличением энергии активации отдельных стадий механизма образования адсорбционного и барьерного слоев.
3. Установлено, что продуктами электросинтеза являются оксиды меди(I) и (II), соотношение фаз которых зависит от режимов проведения процесса. Дисперсность и удельная площадь поверхности продуктов окисления зависят от фазового состава и увеличиваются с ростом содержания оксида меди(II).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коробочкин В.В., Косинцев В.И., Быстрицкий Л.Д., Ковалевский Е.П. Получение геля гидроксида алюминия электролизом на переменном токе // Неорганические материалы. – 2002. – Т. 38. – № 9. – С. 1087–1090.
2. Ханова Е.А., Коробочкин В.В. Исследование параметров пористой структуры диоксида титана, полученного электрохимическим синтезом на переменном токе // Известия Томского политехнического университета. – 2003. – Т. 306. – № 3. – С. 89–94.
3. Коновалов Д.В., Коробочкин В.В., Ханова Е.А. Электрохимический синтез оксида цинка на переменном токе // Известия Томского политехнического университета. – 2003. – Т. 306. – № 5. – С. 67–71.
4. Коробочкин В.В., Ханова Е.А. Определение количества окисленных титана, кадмия и меди при электролизе на переменном токе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2005. – Т. 71. – № 6. – С. 20–23.
5. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1970. – 407 с.
6. Drozdov V.A., Fenelonov V.B., Okkel L.G., Gulyaeva T.I., Antonicheva N.A., Sludkina N.S. Investigation of reference catalysts in Borekov Institute of Catalysts: Texture of reference platinum catalysts // Applied Catalysis A: General. – 1998. – V. 172. – № 1. – P. 7–13.
7. Львов А.Л., Фортунатов А.В. О пассивности меди в концентрированных растворах щелочи. В кн.: Анодная защита металлов / под ред. А.Ф. Богдавленского. – М.: Машиностроение, 1964. – С. 341–353.
8. Дзиско В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. – Новосибирск: Наука, 1978. – 484 с.
9. Маршаков И.К., Волкова Л.Е., Тутукина Н.М. Анодное растворение меди в щелочных средах. Чисто-щелочные растворы // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2005. – Т. 7. – № 4. – С. 417–423.
10. Ипатов Ю.П., Томенко М.Я. Изучение механизма образования и структуры окисных покрытий на меди // Электрохимия. – 1986. – Т. 22. – № 4. – С. 473–477.
11. Косинцев В.И., Коробочкин В.В. Электрохимическое окисление металлов под действием переменного тока. Препринт № 31. – Томск: Томский научный центр СО АН СССР, 1998. – 18 с.
12. Мохов А.Г., Карпаев Н.А., Рябин В.А., Сычев Г.А., Демкин А.А., Горбунова Л.И. Поведение меди в серной кислоте при наложении переменного тока // Электрохимия. – 1984. – Т. 20. – № 10. – С. 1361–1364.
13. Коробочкин В.В., Ханова Е.А. Разрушение никеля и кадмия при электролизе переменным током в щелочном электролите // Известия Томского политехнического университета. – 2003. – Т. 306. – № 1. – С. 36–41.

Поступила 21.06.2010 г.