

ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА ПРОДУКТОВ НЕРАВНОВЕСНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕДЬ-КАДМИЕВОЙ СИСТЕМЫ

А.С. Долинина, В.В. Коробочкин, Н.В. Усольцева, Е.В. Попова

Научный руководитель: профессор, д. т. н. В.В. Коробочкин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: vkorobochkin@tpu.ru

В производстве нанодисперсных порошков широко используют многокомпонентные функциональные системы, в которых каждый компонент выполняет свою функцию. Медь-кадмиевая система применяется в качестве активной массы химических источников тока, для производства аккумуляторов, как компонент полупроводниковых материалов и люминофоров, а в гомеопатической медицине в качестве противоопухолевых препаратов [1–2].

Одним из перспективных направлений является разработка производств на основе электрохимических процессов, позволяющих отказаться от применения химических окислителей и восстановителей, существенно сократить или полностью исключить образование отходов минеральных солей, более эффективно использовать исходное сырьё и материалы, что еще более повышает его практическую ценность.

Традиционные химические технологии (золь-гель метод, метод «мокрого» сжигания) обладают различными недостатками: образование большого количества сильнозагрязнённых сточных вод; накопление значительного количества трудноутилизуемых отходов минеральных солей, а также сложность в выборе необходимых окислителей или восстановителей. Эти недостатки приводят к серьёзным экологическим последствиям [3].

Медь-кадмиевая оксидная система, полученная при совместном окислении, ранее не была изучена, поэтому представляет большой научно-практический интерес. Основное преимущество получение систем электролизом на переменном токе является то, что появляется возможность получения очень чистых гидроксидов и оксидов, а регулирование электрических параметров процесса электролиза позволяет формировать порошки с заданными физико-химическими характеристиками.

Целью настоящей работы является исследование пористой структуры оксидных материалов, полученных совместным электрохимическим окислением на переменном токе меди и кадмия в растворе хлорида аммония [4].

РФА показал, что продукты, полученные в растворах NH_4Cl с концентрацией 3 мас. %, преимущественно содержат $\gamma\text{-Cd}(\text{OH})_2$ и Cu_2O , в то время как при использовании растворов хлорида аммония с концентрацией 25 мас. % в состав продуктов входит $\gamma\text{-Cd}(\text{OH})_2$, Cu_2O , а также CuO и $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Согласно адсорбционным измерениям следует, что продукты электрохимического окисления меди и кадмия, полученные в растворе хлорида аммония при концентрациях электролита 3 и 25 мас.% и плотностях тока 1 и 3 A/cm^2 , имеют удельную поверхность в интервале 2–18 $\text{m}^2/\text{г}$, незначительный суммарный объем пор в интервале 0,0199–0,042 $\text{cm}^3/\text{г}$. Вместе с тем, все продукты характеризуются примерно одинаковым диаметром пор, находящимся в мезодиапазоне (4–18 нм), строгой корреляции между диаметром пор материала и удельной поверхностью не существует, это также касается зависимости удельной поверхности от параметров электролиза. Значительной удельной поверхностью обладают продукты электролиза, синтезированные при плотностях тока 1 и 3 A/cm^2 в растворе хлорида аммония с концентрацией 3 мас. %.

На рисунках 1–4 представлены электронно-микроскопические снимки образцов. Продукты электрохимического окисления меди и кадмия, при совместном электрохимическом окислении на переменном токе, полученные при концентрации хлорида аммония 3 мас. % и плотностях тока 1 и 3 A/cm^2 представляют собой агрегаты мелких шарообразных и игольчатых частиц, различающиеся формой и размерами. На снимках видно, что образцы 1 и 2 имеют агрегаты с преобладанием игольчатых частиц, что характерно для дендритной структуры кадмия.

Продукты электрохимического окисления металлической меди и кадмия на переменном токе представляют собой смесь оксидов меди (I) и (II), гидроксидов кадмия кристаллического и амфорного характера. Образцы, синтезированные в растворах хлорида аммония с концентрацией 3 мас.%, преимущественно содержат $\gamma\text{-Cd}(\text{OH})_2$ и Cu_2O . В незначительных количествах присутствуют оксидные фазы переменного состава. В продуктах электрохимического синтеза при использовании растворов хлорида аммония с концентрацией 25 мас. % кроме $\gamma\text{-Cd}(\text{OH})_2$, Cu_2O , присутствуют также CuO и $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

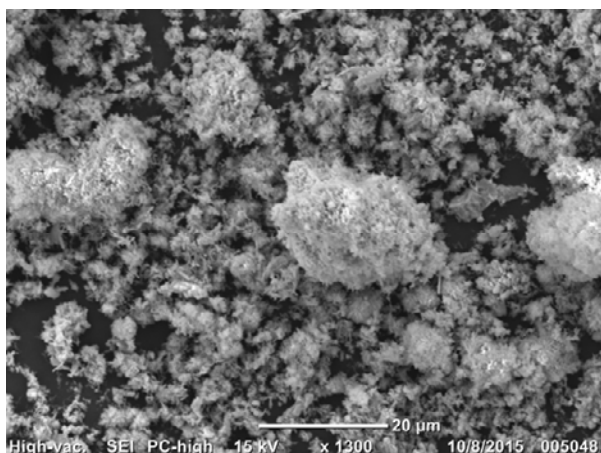


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок образца 1

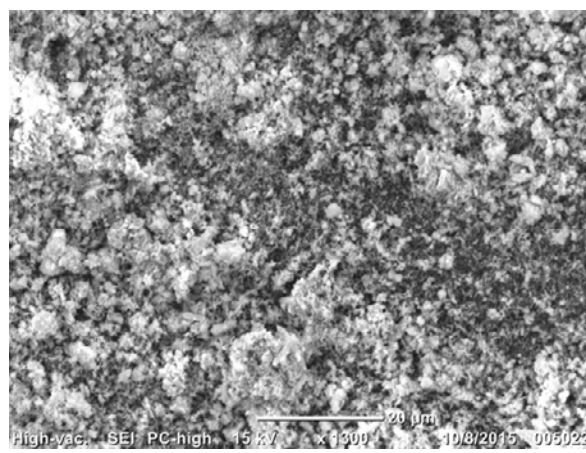


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок образца 2

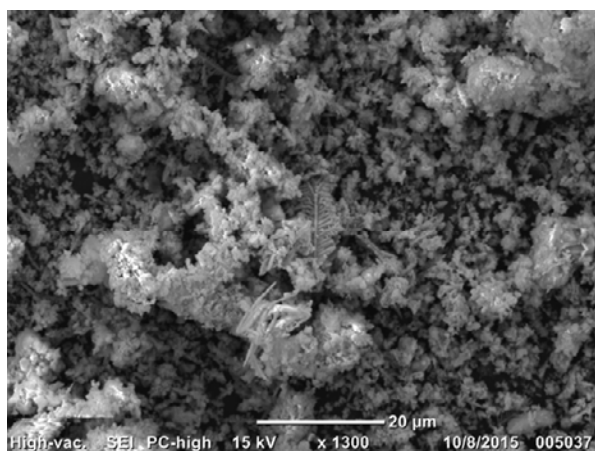


Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок образца 3

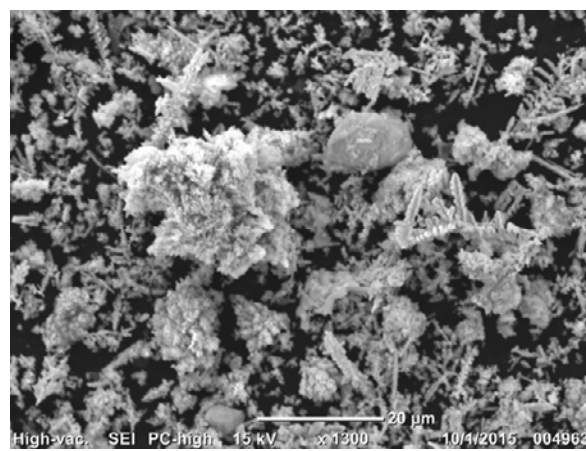


Рис. 4. Электронно-микроскопический снимок образца 4

Список литературы

1. Yang C., Tang A., Li X., Zhang F. et al. Electrochemistry of Cu(I) doped CdS nanoparticles hosted by DNA-CTMA in aqueous electrolyte // *Materials Chemistry and Physics*. – 2014 – Vol. 147(3). – P. 1074–1078.
2. Hamouda I.M., Current perspectives of nanoparticles in medical and dental biomaterials // *Journal of Biomedical Research*. – 2012 – Vol. 26 (3). – P. 143–151.
3. Wang H., Lu Z., Lu D. et al. The synthesis of Cu/plate-like ZnO nanostructures and their self-assembly mechanism // *Solid State Sciences*. – 2016. – Vol. 55. – P. 69–76.
4. Dolinina A.S., Korobochkin V.V., Usoltseva N.V. et al. Textural characteristics of products obtained by electrochemical oxidation of copper and cadmium using alternating current // *Key Engineering Materials*. – 2016. – Vol. 712. – P. 112–116.