УДК 544.654; 546.56-121

Комплексное использование минерального сырья. № 2. 2013.

К.С. ИБИШЕВ, Н.С. БЕКТУРГАНОВ, С.В. БЕЛЯЕВ, Н.А. КАРГИНА, В.О. БУХАРИЦЫН*

Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева
*sbel-07@mail.ru

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА МЕДИ В РЕЖИМЕ СОЧЕТАНИЯ СТАЦИОНАРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА С ВЫСОКОВОЛЬТНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ РАЗРЯДОМ

Разработан принципиально новый электрохимический метод синтеза наноразмерных порошков меди. Для осуществления метода была сконструирована и изготовлена специальная лабораторная высоковольтно-импульсная установка, позволяющая проводить процесс при одновременном воздействии постоянного электрического тока и высоковольтного импульсного разряда. Исследования проводили по методике многофакторного планирования эксперимента. Изучали влияние плотности тока, концентрации серной кислоты, продолжительности электролиза и величины высоковольтного напряжения на величину выхода по току процесса электрохимического осаждения наноразмерного порошка меди. Полученные экспериментальные данные были математически обработаны с получением частных зависимостей по каждому исследуемому фактору. На основе частных зависимостей получили вероятностно-детерминированную модель процесса, которая была использована для определения оптимальных параметров проведения электролиза. Было показано, что в данных условиях наибольшее значение выхода по току, равное 89,45%, может быть получено при плотности тока, равной 8000 А/м^2, продолжительности процесса - 12 мин, концентрации серной кислоты - 80 г/дм^3, величине высоковольтного напряжения - 12 кВ. Полученный порошок меди идентифицировали методами химического и рентгенофазового анализа, а также методом электронной микроскопии. Содержание меди в порошке составило 99,7%. Размер частиц порошка меди варьирует в интервале от 25 до 68 нм.

Ключевые слова: высоковольтный импульсный разряд, электролиз, многофакторный эксперимент, выход по току, наноразмерный порошок, медь, электролит

Введение.В последние годы интенсивное развитие получили работы в области нанотехнологии и получения наноматериалов. Особое внимание уделяется созданию новых способов получения и исследования свойств наноразмерных порошков металлов, в частности, меди.

Специфические свойства нанопорошков меди открывают широкие возможности для создания новых эффективных катализаторов с большой удельной поверхностью, электропроводящих материалов, препаратов с высокой биологической активностью, эффективных смазочных материалов, а также медь служит материалом для создания электронных, оптических, сенсорных устройств нового поколения [1-3]

На сегодняшний день существует большое количество методов получения наноразмерных порошков, обладающих набором ценных свойств[4-7]. Однако особого внимания заслуживает поиск экологически безопасных, простых и доступных способов синтеза наноразмерных материалов. Этим требованиям отвечает электрохимический метод, который не требует применения дорогостоящих оборудования и реакти

вов, использования вакуума или атмосферы инертного газа, очень высоких или, наоборот, очень низких температур.

Основным преимуществом электрохимического метода является возможность регулирования свойств порошка путем варьирования параметров электролитического осаждения и состава электролита [8]. Недостатком электролитических медных порошков, полученныхс применением традиционно известных режимов электролиза, является достаточно крупный размер частиц (50-200 мкм), тогда как современные технологии требуют получения порошков (размером до 10мкм) и нанопорошков.Целью настоящих исследований являлась оптимизация электролитического метода синтеза с получением наноразмерных порошков меди.

Экспериментальная часть.Для достижения этой цели нами была сконструирована и изготовлена лабораторная высоковольтно-импульсная установка, позволяющая проводить процесс при одновременном воздействии постоянного электрического тока и высоковольтного импульсного разряда[9].

Установка состоит из генератора импульсных разрядов, разрядной камеры, разрядного блока с электродами и выпрямителя переменного напряжения (рисунок 1).

Рисунок 1 – Общий вид установки

Опыты проводили с применением метода математического планирования эксперимента в варианте, описанном в [10]. При этом использовали шестифакторный план. В нем варьировали значения катодной плотности тока ($D_к$, А/м^2), концентрации фонового электролита, ($C_к$, г/дм^3), времени (τ, мин), разности потенциалов между электродами разрядного устройства (U, кВ). Позиции для двух факторов в плане оставались незанятыми. Контролируемыми показателями являлись масса получаемого порошка меди ($m_э$, г) и выход его по току ($W_э$).

В качестве источника постоянного напряжения использовали выпрямитель ВСА-5. Силу тока и напряжение контролировали многопредельными приборами марки М207 и М253. Количество электричества определяли медным кулонометром.

Электрохимический синтез порошка меди в режиме высоковольтного импульсного разряда проводили в разработанном нами электролизере с применением

растворимых медных анодов. Материалом катода выбран *Al*.

Обсуждение результатов.По окончании электролиза полученный порошок меди после промывки, стабилизации и сушки идентифицировали рентгенофазовым и химическим анализом. Содержание меди в порошке составило 99,7 %. Расшифровку рентгенограммы порошка меди проводили по американской картотеке Cu 4-0455 (таблица 1)

Таблица1-Межплоскостные расстояния меди по американской картотеке Cu 4-0455

Межплоскостное расстояние d/n A^0	I/I_0	HKL
2.088	100	111
1.808	46	200
1.278	20	220
1.090	17	311
1.0436	5	222

Штрихрентгенограмма медного образца приведена на рисунке 2.

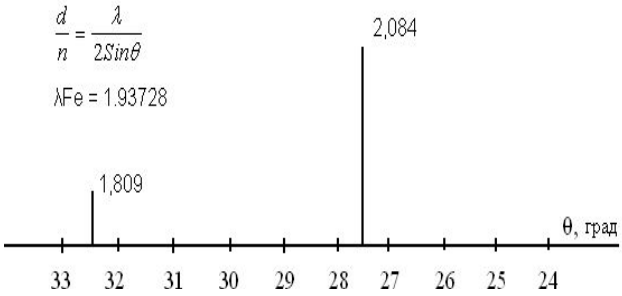


Рисунок 2 – Штрихрентгенограмма порошка меди

Размеры полученных частиц порошка меди регистрировали на электронном микроскопе марки «TESCAN», определяющем частицы размером до 3 нм.

Как видно из фотографии (рисунок 3), размеры полученных частиц порошка меди колеблются в пределах от 25до 68 нм.

Математическую обработку экспериментальных данных проводили следующим образом. В результате проведения экспериментальных исследований находили величину массы осадка $m_э$ (таблица 2).

После группировки по уровням факторов значений этого показателя, представленных в виде $\ln m_э$, и вычисления среднего значения данных выборок найдены парные зависимости массы осадка ($m_э$) (рисунок 4).

После логарифмирования последних (для упрощения последующих действий) имеем:

$$\ln m_1 = -8{,}5518 + 9{,}7049\cdot 10^{-1}\ln D, \qquad (1)$$

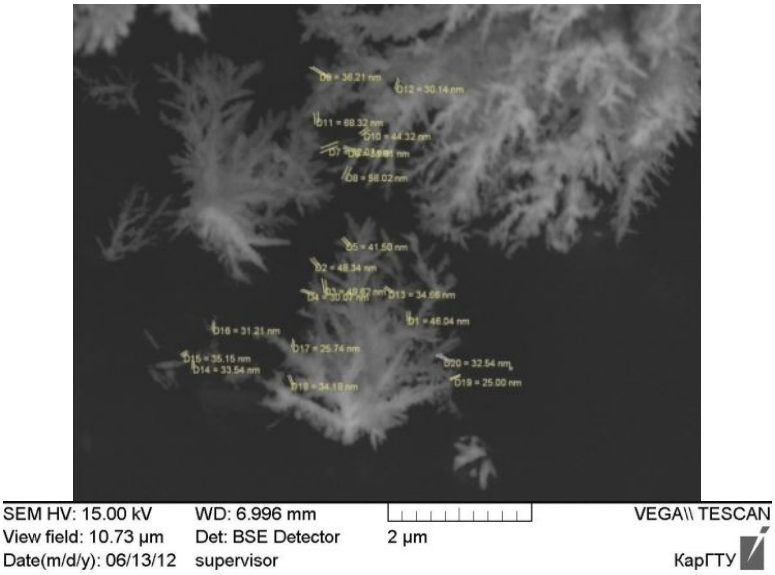


Рисунок 3 – Размеры частиц порошка меди

$$\ln m_2 = 0{,}1546, \qquad (2)$$

$$\ln m_3 = -3{,}1392 + 9{,}5682\cdot 10^{-1}\ln\tau, \qquad (3)$$

$$\ln m_4 = 0{,}1546. \qquad (4)$$

Многофакторное уравнение получим путем сложения функций (1) и (3) и вычитания из суммы величины общего среднего ($\ln m_{ср.э} = 0{,}1546$). Оно имеет вид:

$$\ln m = -11{,}8456 + 9{,}7049\cdot 10^{-1}\ln D + 9{,}5682\cdot 10^{-1}\ln\tau. \qquad (5)$$

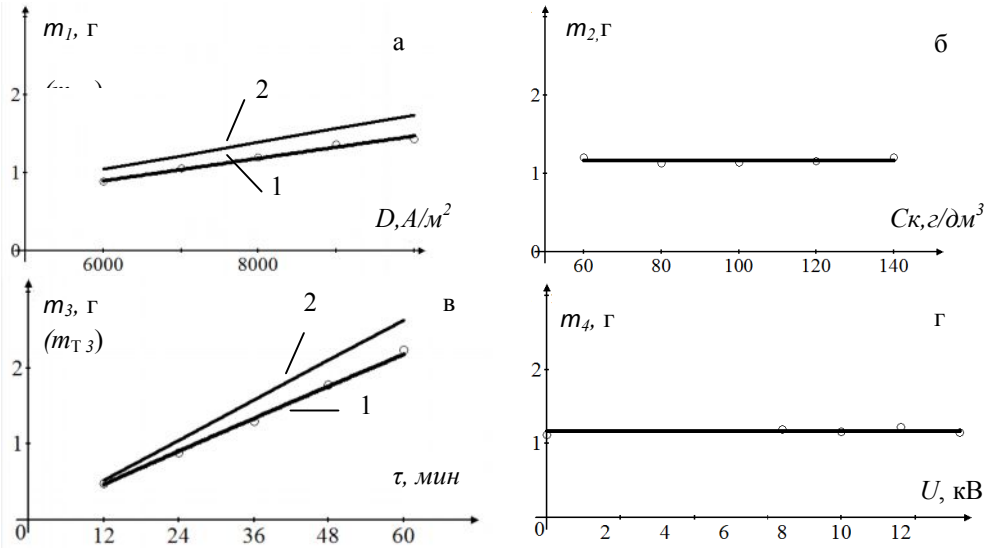
После потенцирования (5) найдем:

$$m = 7{,}17\cdot 10^{-6}\cdot D^{0{,}970}\cdot\tau^{0{,}957}. \qquad (6)$$

Таблица 2 - План эксперимента. Результаты опытов ($m_э$, $W_э$) и расчётов по (6)и по(15)($m_р$, $W_р$); $m_Т$ – данные расчета по (8)

№	D_K, А/м^2	C_K, г/дм^3	τ, мин	U, кВ	x_5	x_6	$m_э$,г	$m_р$,г	$m_Т$,г	$W_э$,%	$W_р$,%
1	6000	60	12	0	1	1	0,360	0,359	0,401	89,78	89,45
2	6000	100	36	10	3	3	0,915	1,026	1,203	76,06	85,31
3	6000	80	24	8	2	2	0,685	0,696	0,802	85,41	86,82
4	6000	140	60	14	5	5	1,710	1,673	2,005	85,29	83,45
5	6000	120	48	12	4	4	1,385	1,352	1,604	86,35	84,26
6	8000	60	36	8	5	4	1,360	1,357	1,604	84,79	84,59
7	8000	100	24	14	4	1	0,890	0,921	1,069	83,26	86,12

8	8000	80	60	12	1	3	2,250	2,212	2,673	84,18	82,76
9	8000	140	48	0	3	2	1,820	1,787	2,138	85,13	83,57
10	8000	120	12	10	2	5	0,490	0,474	0,535	91,59	88,65
11	7000	60	24	12	3	5	0,845	0,809	0,935	90,37	86,49
12	7000	100	60	0	2	4	1,880	1,943	2,339	80,38	83,08
13	7000	80	48	10	5	1	1,530	1,570	1,871	81,77	83,89
14	7000	140	12	8	4	3	0,455	0,417	0,468	97,22	89,02
15	7000	120	36	14	1	2	1,170	1,192	1,403	83,39	84,95
16	10000	60	60	10	4	2	2,935	2,747	3,341	87,85	82,22
17	10000	100	48	8	1	5	2,145	2,219	2,673	80,25	83,01
18	10000	80	12	14	3	4	0,540	0,589	0,668	80,84	88,16
19	10000	140	36	12	2	1	1,765	1,685	2,005	88,03	84,04
20	10000	120	24	0	5	3	1,00	1,143	1,336	74,85	85,56
21	9000	60	48	14	2	3	2,120	2,003	2,406	88,11	83,26
22	9000	100	12	12	5	2	0,580	0,532	0,601	96,51	88,47
23	9000	80	36	0	4	5	1,430	1,521	1,804	79,27	84,32
24	9000	140	24	10	1	4	1,025	1,032	1,203	85,20	85,79
25	9000	120	60	8	3	1	2,625	2,480	3,007	87,30	82,47
	R							0,9939			
	t_R							389,59			



а – катодная плотность тока (D, $A/м^2$); б – концентрация фонового электролита (C, г/дм^3); в – время (τ, *мин*); г – разность потенциалов между электродами разрядного устройства (U, кВ); 1 – результаты эксперимента – m; 2 – данные расчета – $m_т$ по (14)

Рисунок 4 – Парные (частные) зависимости массы осадка m (и $m_Т$) от параметров эксперимента

Выход по току рассчитывается как частное от деления экспериментальных данных массы порошка меди ($m_э$) на теоретическое значение ($m_т$):

$$W_э = \frac{m_э}{m_T} \cdot 100 \quad \%. \tag{7}$$

В свою очередь теоретические значения массы восстанавливаемой меди определяются по соотношению:

$$m_Т = \varepsilon I \tau, \tag{8}$$

где ε - электрохимический эквивалент меди,I - сила тока, τ – время. Вместо силы тока в выражение (8) можно ввести плотность тока, исходя из соотношения:

$$D = \frac{I}{S}, \tag{9}$$

$$I = D \cdot S. \tag{10}$$

После подстановки в уравнение (8) выражения (10) получим:

$$m_Т = \varepsilon D S \tau, \tag{11}$$

В этом выражении произведение εSявляется постоянной величиной. При τ, равном среднему значению заданных величин этого параметра, получим частную зависимость $m_{т1}$ от плотности тока:

$$m_{Т1} = 1{,}7408 \cdot 10^{-4} D, \tag{12}$$

а при равенстве D их среднему значению найдем частную зависимость $m_{т3}$ от времени:

$$m_{Т3} = 4{,}3836 \cdot 10^{-2} \tau, \tag{13}$$

После объединения этих зависимостей путем их умножения и деления на общее среднее геометрическое всех 25-ти значений $m_т$ будем иметь:

$$m_{Т3} = 5{,}5684 \cdot 10^{-6} D \tau, \tag{14}$$

Данные расчета по (12) и (13) отложим на графиках зависимостей наряду с результатами опытов (рисунок 4 а, в).

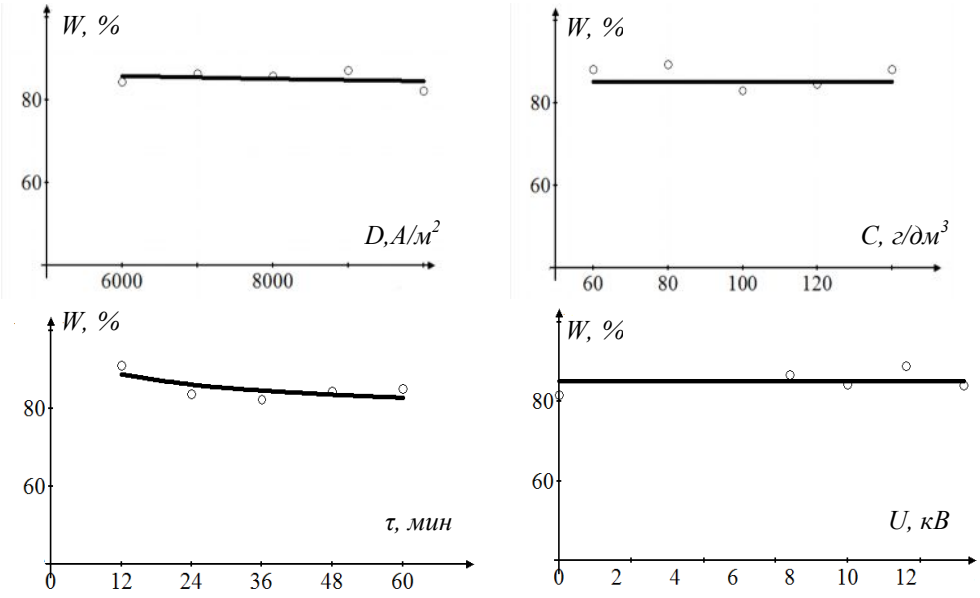
Как следует из приводимых графических изображений зависимостей m_1 и$m_{Т1}$, m_3и$m_{Т3}$, расположенных практически параллельно друг другу, результатом деления m_1 на$m_{т1}$ и m_3 на $m_{Т3}$ при нахождении значений выхода по току будут функции, которые мало зависят от значений варьируемых параметров.

Обобщающее уравнение для расчета W можно получить после подстановки в (7) уравнений (6) и (14)

$$W = 128{,}77 D^{-0{,}025} \tau^{-0{,}043}. \tag{15}$$

Установлено, что при сочетании стационарного электролиза с высоковольтным импульсным разрядом синтезируется наноразмерный порошок меди. Показано, что при заданных интервалах варьирования факторов на величину выхода порошка

меди по току (W) слабо влияют катодная плотность тока и время (рисунок 5).



а – катодная плотность тока (*D, А/м*^{2}); б – концентрация фонового электролита (*C*, г/дм^3); в – время (*τ, мин*); г – разность потенциалов между электродами разрядного устройства (*U*, кВ)

Рисунок 5 – Парные (частные) зависимости выхода по току (*W*) от параметров эксперимента

С их ростом он несколько убывает. Концентрация электролита и разность потенциалов между электродами разрядного устройства практически не влияют на величину W.В то же время изменение последнего фактора в сторону увеличения в значительной мере воздействует на размер частиц порошка меди. Расчет показывает, что в данных условиях наибольшее значение выхода по току (W_p), равное 89,45 %, может быть получено при D_k = 8000 А/м^2, τ = 12 мин, $C_к$ = 80 г/дм^3, U = 12 кВ. Размеры частиц выделенного порошка меди находятся в пределах от 25-68 нм.

Выводы. Разработан новый электрохимический метод синтеза наноразмерных порошков меди. Специальная лабораторная высоковольтно-импульсная установка позволяет проводить процесс при одновременном воздействии постоянного электрического тока и высоковольтного импульсного разряда.Методика многофакторного планирования эксперимента позволила получить вероятностно – детерминированную модель процесса. По этой модели определены оптимальные параметры проведения процесса. Наибольшее значение выхода по току, равное 89,45%, может быть получено при плотности тока, равной 8000 А/м^2, продолжительности процесса - 12 мин, концентрации серной кислоты - 80 г/дм^3, величине высоковольтного напряжения - 12 кВ. Содержание меди в конечном продукте составило 99,7%. Размер частиц порошка меди варьирует в интервале от 25 до 68 нм.

ЛИТЕРАТУРА

1 Артемов А.В. Новые высокоэффективные катализаторы жидкофазных окислительных процессов //Катализ в промышленности - 2001.- №2.- С. 18-23

2 Гусев А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. - Екатеринбург: УрО РАН, 1998. - 198с.

3 Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии.- М.:Физматлит, 2007. - 416 с.

4 Предварит. пат. 18275 РК. Способ получения медного порошка электролизом /Кобжанов А.С., Курбатов А.П., Романов Г.А.; опубл. 15.02.2007. Бюл.№ 2.

5 Инновац. пат. 22922 РК Способ получения порошка меди / Баешов А.Б., Иванов Н.С., Жарменов А.А.; опубл. 15.09.2010. Бюл.№ 9.

6 Инновац. пат 22669 РК Электрохимический способ получения медного порошка /Баешов А.Б., Даулетбаев А.С., Баешова А.К.; опубл. 15.07.2010. Бюл.№7.

7 Инновац. пат. 14927 РК. Способ получения медного порошка электролизом из сульфатных электролитов /Жарменов А.А., Романов Г.А., Курбатов А.П. и др.; опубл. 16.07.2007. Бюл. № 7.

8 Номберг М.И. Производство медного порошка электролитическим способом. - М.: Металлургия, 1971.-134с.

9 Инновац. пат 23019 РК. Устройство для электрохимического восстановления металлов /Ибишев К.С., Бектурганов Н.С., Беляев С.В. и др; опубл. 15.10.2010. Бюл. № 10.

10 Беляев С.В,. Малышев В.П. Пути развития вероятностного детерминированного планирования эксперимента. //Комплексная переработка минерального сырья Казахстана. Состояние. Проблемы. Решения. Информацинные технологии в минерально - сырьевом комплексе:Сборн. трудов, Алматы, 2008.-Т.9.Гл. 8.- С 599-633.

REFERENCES

1 Artemov A.V. *Kataliz v promyshlennosti,* **2001**, *2*. 18-23

2 Gusev A. I. *Nanokristallicheskie materialy: metody polucheniya i svojstva. Ekaterinburg: UrO RAN*, **1998**, 198 p.

3 Gusev A.I. *M.: Nanomaterialy, nanostruktury, nanotehnologii. Fizmatlit*, **2007**, 416 p.

4. Predvarit. Pat. 18275A. KZ. Kobzhanov A.S., Kurbatov A.P., Romanov G.A., **15.02.2007,** *bul. 2*.

5 Innov. Pat. 22922 KZ Baeshov A.B., Ivanov N.S., Zharmenov A.A. **15.09.2010,** *bul. 9*.

6 Innov. Pat. 22669 KZ Baeshov A.B., Dauletbaev A.S., Baeshova A.K. **15.07.2010,** *bul. 7*.

7 Innov. Pat. 14927 KZ. Zharmenov A.A., Romanov G.A., Kurbatov A.P. **16.07.2007,** *bul. 2*.

8 Nomberg M.I. *Proizvodstvo mednogo poroshka ehlektroliticheskim sposobom. M.: Metallurgija*, **1971**. 134 p.

9 Innov. Pat. 23019 KZ. Ibishev K.S., Bekturganov N.S., Beljaev S.V. **15.10.2010,** *bul. 10*.

10 Belyaev S.V. Malyshev V.P. *Kompleksnaja pererabotka mineral'nogo syr'ja Kazahstana. Sostojanie. Problemy. Reshenija. Informacinnye tehnologii v mineral'no - syr'evom komplekse:Sborn. trudov, Almaty*, **2008,** *9,* 599-633.

Түйіндеме

Мыстың наноөлшемді ұнтақтарын синтездеудің жаңа электрхимиялық әдісі жасалды. Әдісті іске асыру мақсатында, арнайы зертханалық жоғары импульстік қондырғы құрастыры

лып, дайындалды. Ол тұрақты электр тоғы мен жоғарывольтты импульстік разрядтаудың бірге әсер етуінде үрдісті жүргізуді мүмкін етеді. Зерттеулер тәжірибені көп факторлы жоспарлау әдісімен жүргізілді. Ток тығыздығының, күкірт қышқылының концентрациясының, электрыдыратудың ұзақтығы мен жоғары вольтты кернеудің шамасының мыстың наноөлшемді ұнтақтарын электрхимиялық шөктіру үрдісінің ток бойынша шығымына ықпал етуі анықталды. Эксперименттерден алынған мәліметтер әрбір зерттеу факторы бойынша жеке тәуелділіктер алу арқылы математикалық өндеуден өткізілді. Жеке тәуелділіктер негізінде үрдістің ықтималды-детерминденген үлгісі алынды, ол электрыдыратудың тиімді параметрлерін анықтау үшін қолданылды. Осы шарттарда тоқ тығыздығының 8000 А/м^2, үрдіс ұзақтығының - 12 мин, күкірт қышқылының концентрациясының - 80 г/дм^3, жоғарывольтты кернеудің шамасының - 12 кВ болуында ток бойынша ең жоғарғы шығымның 89,45 %-ға тең мәні алынатыны көрсетілді.Алынған мыс ұнтағы химиялық, рентгенфазалық және электронды микроскоптық талдауларымен сәйкестіріле анықталынды. Ұнтақтағы мыстың мөлшері 99,7%. Мыс ұнтағы бөлшектерінің өлшемі 25 -тен 68 нм аралығында.

Түйін сөздер:жоғары вольттық импульстік разряд, электр ыдырату, көп факторлы эксперимент, ток бойынша шығым, наноөлшемді ұнтақ, мыс, электролит

Summary

A fundamentally new electrochemical method for the synthesis of nano-sized powders of copper was developed. For the implementation of the method the special laboratory high-voltage impulse apparatus was designed and constructed, which allows to carry out the process at the simultaneous action of a constant electric current and high-voltage impulse discharge. The study was performed by the method of multi-factorial planning of experiment. The influence of current density, concentration of sulfuric acid, electrolysis time and the magnitude of the high voltage current on the value of nano-sized copper powder output at electrochemical deposition were studied. The experimental data were mathematically processed to obtain partial dependences for every studied factor. On the basis of private dependences, the probabilistic-deterministic model of the process was obtained, which was used to determine the optimal parameters of electrolysis. It was shown that under these conditions the highest value of the current output equal to 89.45% can be obtained at a current density of 8000 mA/cm^2, the duration of process - 12 min, the concentration of sulfuric acid - 80 g/l, the value of the voltage - 12 kV. The resulting copper powder was identified by the methods of chemical analysis and X-ray diffraction, and electron microscopy. The copper content in the powder was 99.7%. The particle size of the copper powder ranges between 25 and 68 nm.

Keywords: high-voltage pulsed discharge, electrolysis, multifactorial experiment, current efficiency, nanoscale powder, copper, electrolyte.

Поступила 02. 02. 2013.