

free particles are revealed and new methods of increase of efficiency atomization, selective ionization and excitation of atoms in systems "flame", "rod-flame", in atomizer "graphite-furnace" are offered. The new data on Rydberg and autoionization states of investigated atoms is obtained. For the first time new parameters of aerosols on physical and chemical properties of aerosol plumes from solid surfaces and aerosols of salt of metals and organic aerosols are revealed.

Keywords: aerosols, high sensitive laser spectroscopy, atomization, ionization.

УДК 544.65

Б.Б.Демеев, Р.А. Нурманова, Н.А.Калтаев, М.К.Наурызбаев

Центр физико-химических методов исследования и анализа КазНУ им. аль-Фараби, Казахстан,
г. Алматы

E-mail: bdemeev123@mail.ru

Получение ультрадисперсных порошков меди электролизом в присутствии ПАВ в электролите

В работе показана возможность получения ультрадисперсных порошков меди методом электролиза в водно-изопропанольных растворах нитрата меди в присутствии добавок поливинилового спирта и катионного аминокислотного полиэлектролита АПК. Показано, что в присутствии изученных ПАВ размер частиц медного порошка уменьшается, а однородность по фракционному составу возрастает.

Ключевые слова: ультрадисперсные порошки меди, электролитические порошки, водно-спиртовые электролиты, поверхностно-активные вещества

Введение

Изучение параметров электрокристаллизации меди для выявления условий образования ультрадисперсных медных порошков, и влияния природы электролита в присутствии ПАВ на электроосаждение, является областью малоизученной. Известно [1-3] получение медных порошков из неорганических водных электролитов на основе «простых» солей меди, содержащих одноатомные органические спирты, позволяющих синтезировать тонкодисперсные порошки. Одноатомные органические спирты (этиловый, пропиловый и др.), подобранные эмпирически в составе электролита, изменяют диэлектрическую проницаемость, вязкость, адсорбцию на границе раздела фаз электрод-раствор и другие физико-химические свойства электролитов. Адсорбция же поверхностно-активных веществ изменяет скорость нуклеации и электрокристаллизации на поверхности металла [4], что приводит к изменению свойств получаемых порошков металлов.

Объектом исследований является электрохимическое поведение ионов меди в водно-спиртовых растворах нитрата меди в присутствии ПАВ, электроосаждение ультрадисперсных медных порошков на медных и стальных катодах.

Экспериментальная часть

Применены следующие методы исследования: потенциодинамическая вольтамперометрия на потенциостате-гальваностате "IPC-Pro" НТФ «Вольта» (ВольтаПРОМ), НИИ «ХИМНАЛИТ», с использованием ЭВМ-контроля; микроскопические исследования на растровом электронном микроскопе «Quanta 3D 200i SEM» при увеличении 1800 раз; гальваностатический электролиз, микрофотография.

В качестве объектов исследования были взяты 0,1 М растворы нитрата меди в водно-спиртовых средах в присутствии и в отсутствие ПАВ в электролите.

Для потенциодинамических исследований была приготовлена серия водно-этанольных и водно-изопропанольных растворов в следующих соотношениях:

Состав, Н ₂ О:спирт, масс.%	100:0	99:1	95:5	75:25	50:50
--	-------	------	------	-------	-------

Электродом сравнения при потенциодинамических исследованиях служил термостатируемый хлорсеребряный электрод, потенциал которого +0,202 В(отн.н.в.э.) Рабочий электрод – медный

цилиндр (Cu+Ag 99,997% масс., марка меди МОО_к) впрессованный в тефлон, вспомогательный – электродный графит.

Измерения проводили в потенциодинамическом режиме при различных температурах в покое и перемешиваемом (300 об/мин) электролитах. Скорость развертки потенциала - 10 мВ/с

Электроосаждение медных порошков вели в гальваностатическом режиме в термостатируемой ячейке, при постоянном перемешивании электролита. В качестве катода при электролизе был использован стальной электрод, в качестве анода - медная пластина цилиндрической формы.

В качестве ПАВ использовались: поливиниловый спирт (ПВС) формулы $[-CH_2-CH(OH)-]_n$ и катионоактивный аминоксодержащий полиэлектролит АПК-101 формулы $[-CH_2-CH-C_6H_4-CH_2N^+(CH_3)_2]_nCl^-$ ($n=100-500$) [5], используемый в качестве коагулянта при очистке природных вод.

Растворы готовили из реактивов марки «х.ч.» на бидистиллированной воде.

Результаты и их обсуждение

В процессе формирования рыхлых катодных осадков рост кристаллов меди осложняется побочными факторами и особенно влиянием ПАВ, адсорбирующихся на катоде. Обычно в роли ПАВ выступают гидроксиды и основные соли осаждаемых металлов, образующиеся в прикатодном слое электролита в результате протекающего на катоде процесса совместного разряда ионов металла и водорода. ПАВ могут попадать в раствор в виде примесей, находящихся в составе компонентов электролита или поступать от анодов. Наконец, их часто вводят в электролит специально. В зависимости от природы и концентрации их в растворе, ПАВ могут способствовать образованию частиц с развитой дендритной структурой, либо наоборот, затруднять их рост, диспергируя осадок.

Согласно динамической модели развития дисперсного осадка в гальваностатических условиях, влияние добавок органических веществ на электроосаждение рыхлых осадков меди можно объяснить, используя основные закономерности смешанной кинетики. Кинетика развития катодного осадка определяется, в основном, диффузионным режимом процесса, характеризующегося коэффициентом истощения $K_{и}=i_k/i_{пр}$ и электрохимическими параметрами электродной реакции, в т.ч. током обмена, i_0 и α_k – коэффициентом переноса. При введении в электролит добавок, воздействующих на диффузию разряжающихся ионов, увеличивающих $K_{и}$, происходит диспергирование частиц порошка, возрастает его дендритность, уменьшается его насыпная плотность и текучесть. Добавки, тормозящие разряд ионов меди, уменьшающие $K_{и}$, i_0 и α , способствуют получению более мелких и менее дендритных частиц порошка с повышенной насыпной плотностью и текучестью.

Таблица 1 – Зависимости выхода по току от состава электролита. Система: 0,1 М Cu(NO₃)₂ + спирт при 35 °С

Состав, H ₂ O:спирт, мас. %	100:0	99:1	95:5	75:25	50:50
(C ₂ H ₅ OH) ВТ, %	47	72,5	61,3	60,1	65,2
(C ₃ H ₇ OH) ВТ, %	47	61,5	50,8	59,8	66,8

Значения выходов по току (ВТ) неодинаковы (таблица 1) для различных составов электролитов. Максимальное значение ВТ для водно-этанольного электролита приходится на состав 99:1, а для изопропанольного – на состав 50:50, увеличение выхода по току в присутствии спиртов по-видимому связано с увеличением электропроводности раствора.

Таблица 2 – Зависимости коэффициентов переноса α от температуры и состава электролита

Температура	T = 25 ⁰ С				T = 35 ⁰ С			
Составы, H ₂ O:спирт масс. %	99:1	99:5	75:25	50:50	99:1	99:5	75:25	50:50
α (Cu(NO ₃) ₂ +	0,527	0,468	0,281	0,305	0,401	0,474	0,339	0,295

C ₂ H ₅ OH)								
α (Cu(NO ₃) ₂ + C ₃ H ₇ OH)	0,404	0,386	0,292	0,252	0,391	0,462	0,586	0,275

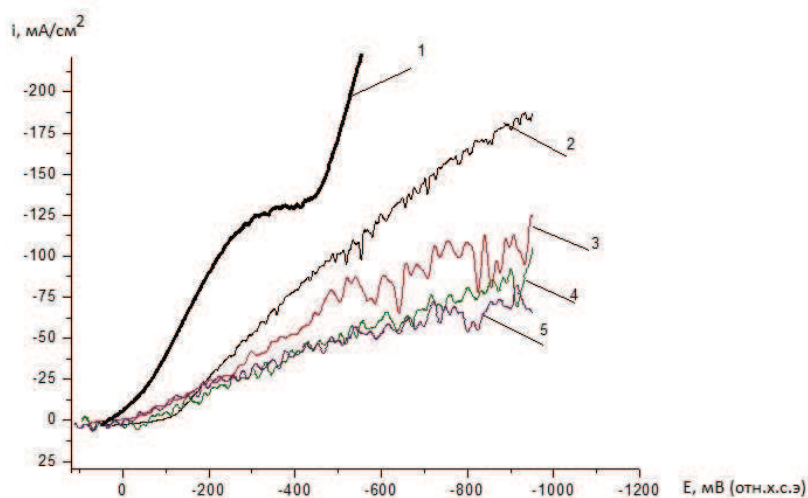
Коэффициенты переноса α в общем случае, закономерно уменьшаются с возрастанием концентрации спирта в электролите, что свидетельствует об ингибировании реакции переноса электронов. Ингибирование реакции разряда ионов Cu²⁺ на электроде в присутствии обоих спиртов особенно выражено при соотношениях 99:5 (Токи обмена в этом случае наименьшие). Понижение величины α более существенно для системы с изопропанолом и при сравнительно небольших концентрациях спирта свидетельствует об адсорбционной природе ингибирования реакции.

Таблица 3 – Зависимости токов обмена i_0 от температуры и состава электролита

Температура	T = 25 ⁰ C				T = 35 ⁰ C			
Составы, H ₂ O:спирт масс. %	99:1	99:5	75:25	50:50	99:1	99:5	75:25	50:50
i_0 (Cu(NO ₃) ₂ + C ₂ H ₅ OH), A/m ²	9,527	1,166	7,69	5,48	25,6	2,41	4,66	-
i_0 (Cu(NO ₃) ₂ + C ₃ H ₇ OH), A/m ²	22,85	2,5	8,1	6,45	38,81	4,46	4,25	14,42

Токи обмена i_0 выше для систем с изопропанолом, чем с этанолом той же концентрации при температурах до 35⁰C. С ростом концентрации спирта ток обмена уменьшается, более высокие токи обмена с изопропанолом, чем с этанолом по-видимому связаны с более высокой электропроводностью раствора (диэлектрическая проницаемость ϵ ниже).

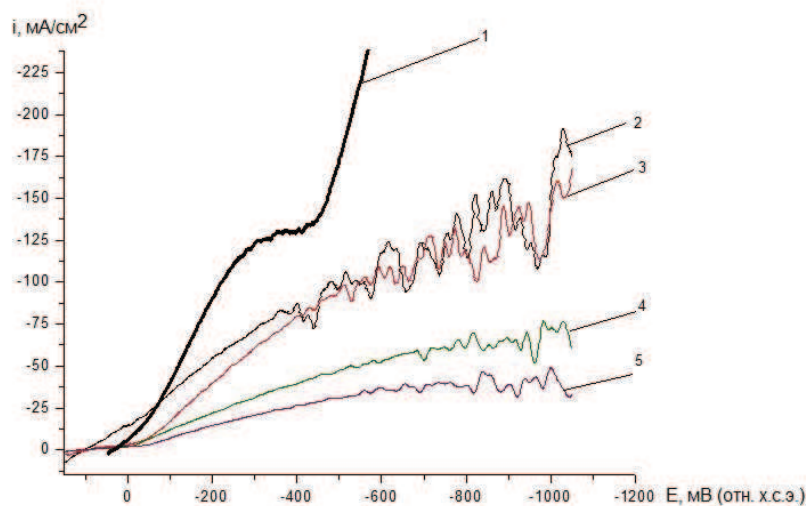
Результаты проведенных вольтамперометрических исследований: на рисунках 1-4 представлены потенциодинамические поляризационные кривые снятые в 0,1 М растворах нитрата меди при различных концентрациях этанола и изопропанола при температурах 25 и 35⁰C.



0,1 М раствор нитрата меди, соотношение вода:спирт, равно, соответственно: 1 – 1:0, 2 – 99:1, 3 – 95:5, 4 – 75:25, 5 – 50:50. $t=35^{\circ}\text{C}$, при перемешивании электролита.

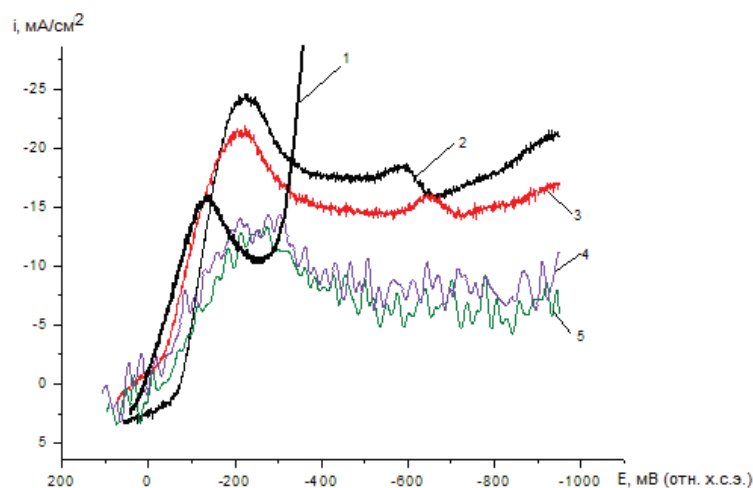
Рисунок 1 – Поляризационные кривые электровосстановления ионов меди в водно-этанольных растворах.

При перемешивании электролита предельный диффузионный ток i_d снижается с ростом концентрации спирта в электролите и наименьшее его значение соответствует составу 50:50, что связано с увеличением адсорбции спиртов и повышением вязкости электролита и связанным с этим диффузионными ограничениями. В покоящемся электролите, в целом, величина предельного тока в присутствии спиртов выше, чем в «чистом» электролите, так как электропроводность раствора в присутствии спиртов выше, но с ростом концентрации спиртов в растворе величина предельного тока падает по тем же причинам, что и при перемешивании электролита.



0,1 М раствор нитрата меди, соотношение вода:спирт, равно, соответственно: 1 – 1:0, 2 – 99:1, 3 – 95:5, 4 – 75:25, 5 – 50:50. $t=35\text{ }^{\circ}\text{C}$, при перемешивании электролита.

Рисунок 2 – Поляризационные кривые электровосстановления ионов меди в водно-изопропанольных растворах



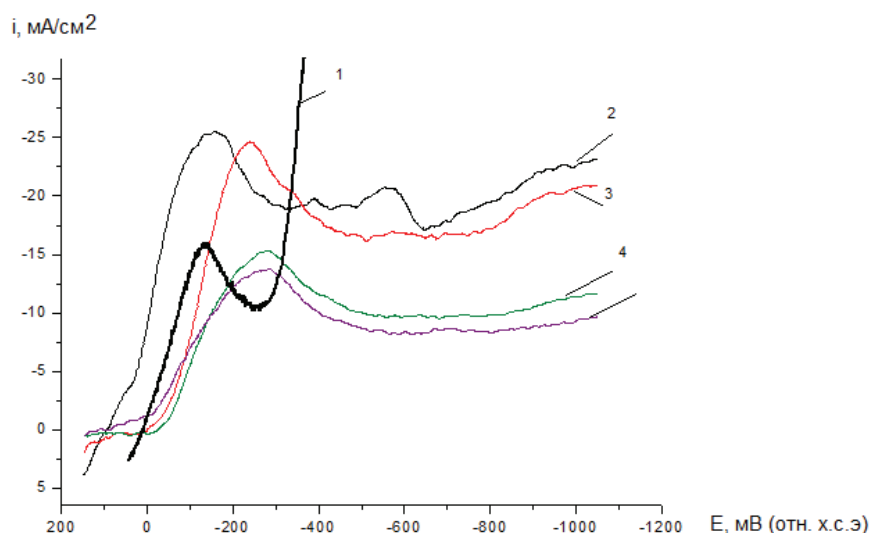
0,1 М раствор нитрата меди, соотношение вода:спирт, равно, соответственно: 1 – 1:0, 2 – 99:1, 3 – 95:5, 4 – 75:25, 5 – 50:50. $t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, в неподвижном электролите.

Рисунок 3 – Поляризационные кривые электровосстановления ионов меди в водно-этанольных растворах

Поливиниловый спирт (ПВС) – при малых концентрациях почти не действует на кинетику разряда ионов меди и на условия диффузий их к катоду (рисунок 5). Ингибирующее действие ПВС на катодную реакцию и на доставку разряжающихся ионов к электроду – проявляется лишь при концентрациях ПВС более 5 г/л.

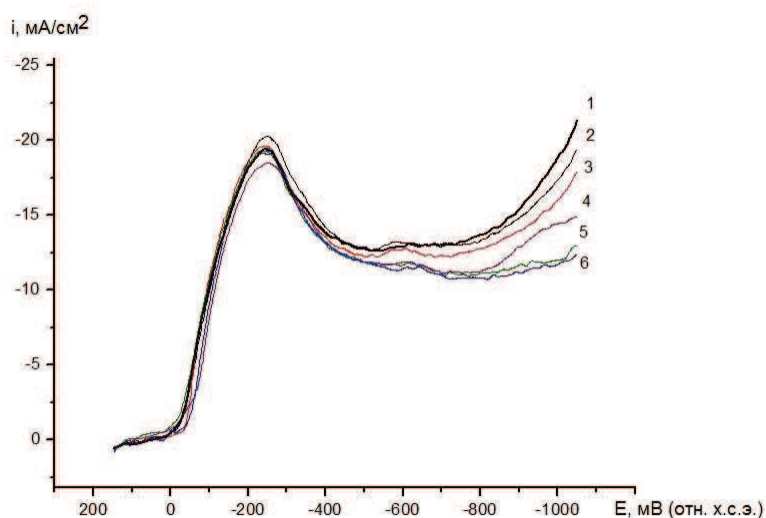
Из потенциодинамических кривых, приведенных на рисунке 6, видно, что ПАВ (кр. 2, 3) повышают величину предельного диффузионного тока, что, по-видимому, связано с ингибированием реакции разряда ионов гидроксония H_3O^+ и разрядом ионов NO_3^- , предельная катодная плотность тока которых выше, чем ионов гидроксония общей электрохимической реакции [6].

При введении в электролит АПК (кр. 3) наблюдается сдвиг области начала восстановления в сторону более отрицательных значений потенциала, что свидетельствует о торможении реакции электровосстановления в кинетической области потенциалов.



0,1 М раствор нитрата меди, соотношение вода:спирт, равно, соответственно: 1 – 1:0, 2 -99:1, 3 – 95:5, 4 – 75:25, 5 – 50:50. $t=25^{\circ}\text{C}$, в неподвижном электролите.

Рисунок 4 – Поляризационные кривые электровосстановления ионов меди в водно-изопропанольных растворах

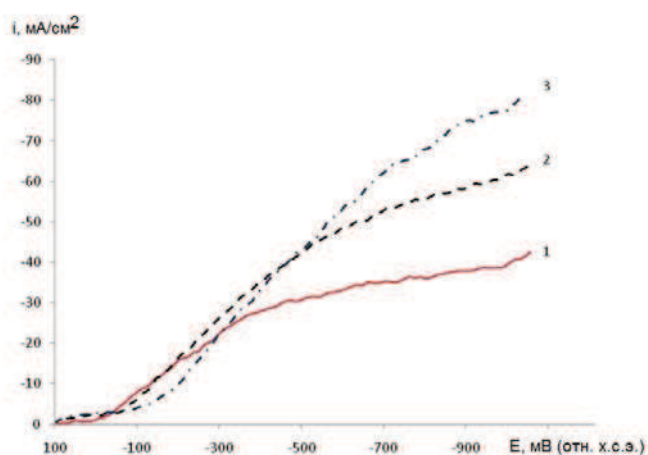


0,1 М раствор нитрата меди, соотношение вода:спирт– 75:25, $t=35^{\circ}\text{C}$, без перемешивания электролита. Добавки ПВС, г/л: 1 – , 2 - 10^{-4} , 3 - $5\cdot 10^{-4}$, 4 - 10^{-3} , 5 – $5\cdot 10^{-3}$, 6 - 10^{-2} .

Рисунок 5 – Поляризационные кривые электровосстановления ионов меди в водно-изопропанольных растворах с добавками ПВС

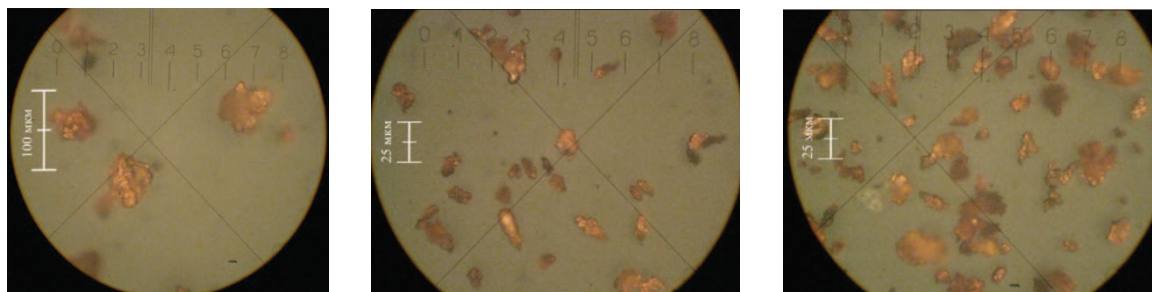
Из результатов электролиза нами показано, что ПВС позволяет получать порошки одной размерности в широком диапазоне концентраций данного реагента.

Добавление АПК (рисунок 6, кр.3) в систему повышает величину предельного диффузионного тока по сравнению с системой при отсутствии ПАВ. Повышение предельного диффузионного тока в присутствии ПАВ позволяет проводить электролиз длительное время (0,5- 1 час) при ступенчатом повышении плотности тока в широком диапазоне плотностей тока от 300 до 1200 А/м². В результате электролиза были получены порошки меди в присутствии ПВС (рисунок 7) и в присутствии ПВС+АПК (рисунок 8).



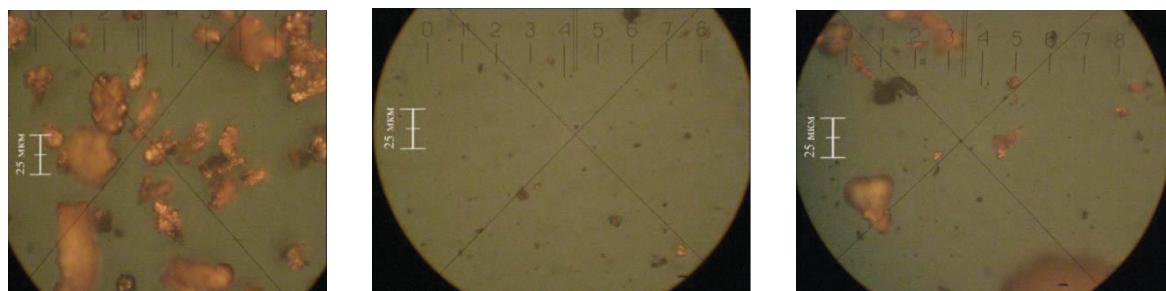
1 – электролит без добавок, 2 - $(1)+10^{-2}$ г/л ПВС, 3 – $(1)+5\cdot 10^{-2}$ г/л АПК.

Рисунок 6 – Потенциодинамические кривые для системы: нитрат меди - изопропиловый спирт в соотношении 75:25 (по массе) при $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ и перемешивании электролита



(увеличение 1000 раз)

Рисунок 7 – Микрофотографии медных порошков, полученных из водно-изопропанольных электролитов с добавкой 10^{-2} г/л ПВС при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$



(увеличение 1500 раз)

(увеличение 1000 раз)

(увеличение 1000 раз)

Рисунок 8 – Микрофотографии медных порошков, полученных из водно-изопропанольных электролитов с добавкой 10^{-2} г/л ПВС + $5\cdot 10^{-2}$ г/л АПК при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Как видно из микрофотографий, в присутствии ПВС получаются порошки, равномерно распределенные по фракционному составу с размерностью частиц 1-6 мкм, а в присутствии АПК (рисунок 8) размерность частиц достигает нанометрового диапазона порядка 200-300 нм.

Закключение

Увеличение содержания спирта в растворе приводит к торможению процесса электрохимического восстановления (уменьшение величины тока обмена, увеличение величины наклона поляризационных кривых и понижение предельного диффузионного тока).

Порошки меди, полученные в водно-изопропанольных растворах, имеют размеры около 25-40 мкм и ниже. Наиболее мелкие частицы с ПВС имеют размеры порядка 0,4-1 мкм.

Наилучшие результаты по мелкодисперсности образующегося медного порошка показали электролиты состава $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{АПК} + \text{ПВС}$ с содержанием изопропанола 25 % масс. Из

этих электролитов осаждены наиболее мелкодисперсные порошки меди; частицы порошка имеют округлую сферическую форму. Наиболее мелкие частицы меди вплотную приближаются по своим размерам (около 200 нм) к наночастицам.

Проведенная серия экспериментов с добавками поливинилового спирта показала, что однородность по фракционному составу медного порошка возрастает, ПВС увеличивает процентное содержание частиц одного размера. Системы с разветвленными спиртами (изопропиловый и поливиниловый) дают порошки с более узким диапазоном дисперсности (однородные частицы примерно одного размера). ПАВ позволяют получать порошки с наименьшими размерами частиц при длительном электролизе 0,5- 1 час.

Результаты исследования показывают, что такие параметры процесса как температура, рабочая плотность тока, состав электролита с добавками ПАВ являются важными факторами, влияющими на дисперсность медного порошка.

Литература

- 1 Чуловская С. А., Балмасов А. В., Лилан С. А., Парфенюк В. И. Электрохимическое получение ультрадисперсных медьсодержащих частиц из водно-органических растворов электролитов // Защита металлов. – 2006. – Т. 42, №4. – С. 430-433.
- 2 Чуловская С. А., Парфенюк В. И. Физико-химические свойства наноразмерных медьсодержащих порошков, полученных из водноизопропанольных растворов дихлорида меди // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 2007. – Т. 50, №11. – С. 49-54.
- 3 Холкин О.С., Демеев Б.Б. Изучение электроосаждения меди на одноименном электроде из водно-этанольных электролитов // Мир науки . Тезисы докл. Межд. конф. – Алматы, Изд-во КазНУ, 201 – с.153.
- 4 Данилов А.И., Молодкина Е.Б., Полукаров Ю.М. Начальные стадии электрокристаллизации меди из сульфатных электролитов. Циклическая вольтамперометрия на платиновом дисковом электроде с кольцом // Электрохимия. – 2000. – № 9. – С.1118-1129.
- 5 Абрамзон А.А., Гаевой Г.М. Поверхностно-активные вещества (справочник) – Л.: Химия, 1979. – 376с.
- 6 Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия. – Л.: Химия, 1981. – 424с.

Б.Б.Демеев, Р.А.Нұрманова, Н.А.Қалтаев, М.Қ.Наурызбаев

Электролиз арқылы баз-дың қатысуында мыстың ультрадисперсті ұнтақтарын алу

Бұл жұмыста сулы-изопропанолды ерітінділерден поливинил спиртінң және катионактивті реагент «АПК» қатысуында мыстың ультрадисперсті ұнтақтарын алу мүмкіндігі зерттелген. Электролитке БАЗ қосылғанда мыс ұнтақтары бөлшектерінің өлшемі азайып, фракциялық құрамы бойынша біркелкілігі түзеле түсетіндігі көрсетілген.

Кілттік сөздер: ультрадисперсті мыс ұнтақтары, электролиттік ұнтақтар, сулы-спирттік электролиттер, беттік-активті заттар.

B.B.Demeev , R.A. Nurmanova , N.A. Kaltayev, M.K.Nauryzbaev

Production of ultrafine powders of copper by the electrolysis in the presence of surfactants in the electrolyte

The possibility of obtaining of ultradisperse copper powders by electrolysis from aqueous-isopropanol solutions of copper nitrate in the presence of additives of polyvinyl alcohol and cation-active reagent «APK» were investigated. It was shown that in the presence of surfactants the size of copper powder particle decreases, and the homogeneity of the fractional composition of the copper powder increases.

Keywords: ultradisperse copper powders, electrolytic powders, aqueous-alcoholic electrolytes, surfactants.