

Ходикін А. О., магістр, Макєєва І. С., доцент

Київський національний університет технологій та дизайну

СИНТЕЗ КУПРУМ ОКСИДІВ ЕЛЕКТРОЛІЗОМ

Анотація. Електролізом металічної міді показана можливість отримання наноструктурованих купрум оксидів. Електролітичний продукт має розвинену площину питомої поверхні. Дослідженні параметри впливу на швидкість утворення оксидів. Визначені хімічний склад та характеристики продукту електросинтезу в залежності від режимів проведення процесу.

Ключові слова: оксиди міді; електроліз; густина струму; окислення.

Khodykin A. O., Makyeyeva I. S.

Kyiv National University of Technologies and Design

THE SYNTHESIS OF COPPER OXIDES BY ELECTROLYSIS

Abstract. Electrolysis of metallic copper shows the possibility of obtaining nanostructured copper oxides. The electrolytic product has a developed specific surface area. Research parameters of influence on the rate of formation of oxides. The chemical composition and characteristics of the product of electrosynthesis are determined, depending on the modes of the process.

Keywords: copper oxides; electrolysis; current density; oxidation.

Вступ. Оксиди металів мають широке застосування завдяки своїм фізико-хімічним та нетоксичним властивостям [1]. Покриття з наночастинками оксидів металів виявляють високу ефективність проти резистентних бактерій за рахунок пригнічення життєдіяльності збудника інфекції у результаті уповільнення специфічного для мікроорганізмів метаболічного процесу. Наприклад, нанорозмірні оксиди купруму, цинку, нікелю, титану, магнію, кальцію [2] були продемонстровані для отримання протимікробних та фотокаталітичних властивостей [3–5]. Фотокаталітичні властивості наночасток оксидів металів, також є важливими для очищення стічних вод та для зниження забруднення навколишнього середовища.

Купрум оксиди широко використовуються не тільки як антибактеріальний продукт [6], а і в різних приладах, наприклад, друкованій електроніці, захисту деревини, перетворювачів сонячної енергії, високошвидкого транспорту, у каталізі [7], для надання медичним матеріалам біоцидних властивостей. Крім того, наноструктуровані CuO були дослідженні у якості нового класу анодних матеріалів для акумуляторних літій-іонних батарей та у якості електродних матеріалів для суперконденсаторів [8].

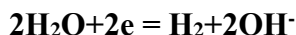
Наявність розвиненої поверхні грає визначну роль, так як від цього показника залежить антибактеріальна та каталітична активність. У зв'язку з цим актуальною задачею є розробка способів синтезу оксидів міді, які дозволяють отримувати дисперсні матеріали з розвиненою активною поверхнею.

Існує достатньо велика кількість методів отримання купрум оксидів: високотемпературний процес окислення, електричний вибух провідників, синтез у високошвидкісному імпульсному потоці щільної електроерозійної плазми. При електрохімічному синтезі на змінному струмі ряду оксидів металів, завдяки проведенню процесу в умовах, які далекі від стану рівноваги, утворюються дисперсні порошки з розвиненою поверхнею та значним об'ємом пор.

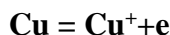
Постановка завдання. У роботі ставили завдання розробити синтез купрум оксидів електролізом, узагальнити напрям електросинтезу матеріалу та охопити усі ланки послідовності параметрів синтезу – склад/будова – властивості – галузь застосування. Метою роботи було встановлення впливу режимних параметрів

електрохімічного окислення міді на властивості (фазовій склад, пористу структуру) продукту.

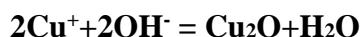
Результати досліджень. При електролізі на катоді електролізера відбувається реакція виділення водню:



на аноді проходить процес розчинення міді:

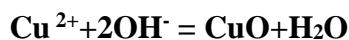


Іони Cu^+ , які утворюються, реагують з іонами OH^- , які накопичуються поблизу катода:

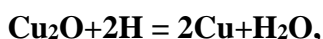


Утворений продукт випадає в осад у вигляді дисперсного порошку червоно-кармінного кольору. Чистота одержуваного продукту та вихід його за струмом залежать від умов електролізу: складу електроліту, його температури, густини струму.

Поряд із утворенням іонів одновалентної міді на аноді можливе утворення іонів двовалентної міді. Це призводить до випадання в осад нерозчинного оксиду міді чорного кольору:



При зниженні температури електроліту зростає забруднення продукту. За температури, нижчій 70°C спостерігається випадання в осад гідратованих оксидів. За більш високих температур в осаді зростає вміст металевої міді, яка появляється за рахунок відновлення частинок закису міді воднем поблизу катода:



а також у результаті механічного руйнування анода при його нерівномірному розчиненні, що спостерігається при високій густині струму.

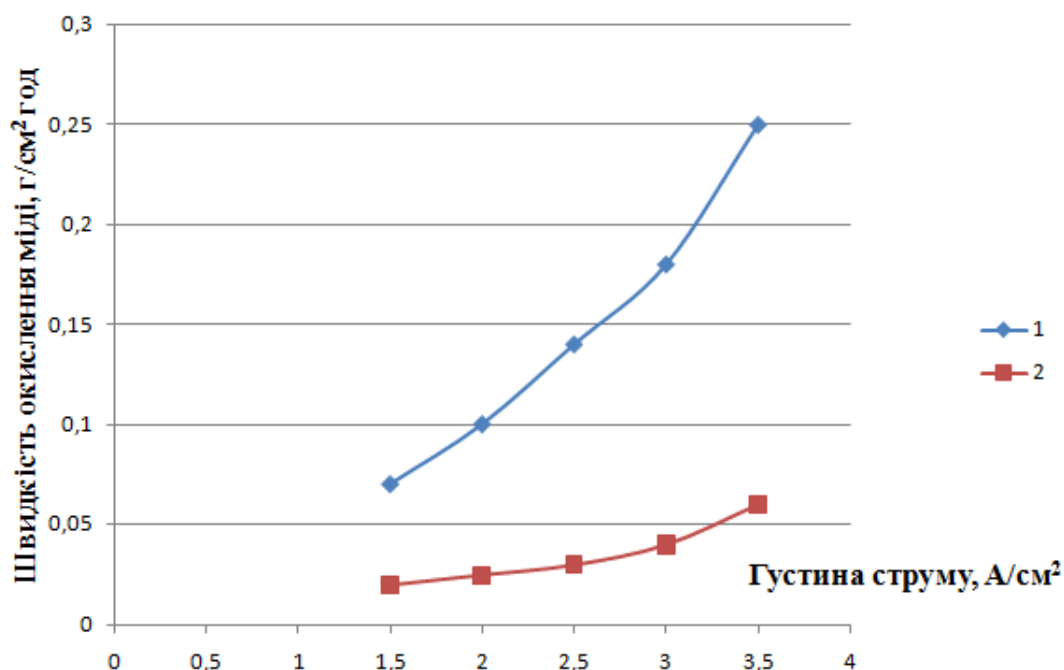
На процес електролізу значний вплив виявляє концентрація розчину хлористого натрію. При використанні розбавлених розчинів продукт забруднюється і знижується вихід за струмом продукту.

Сприятливо діє на процес утворення продукту перемішування електроліту. На практиці з цією метою проводять зміну полярності електродів в електролізері через визначені проміжки часу.

Застосування періодичних струмів (реверсивного, асиметричного, імпульсного та ін.) замість постійного дозволяє в декілька разів підвищити продуктивність процесу і покращити властивості продукту електролізу. Фізична сутність способу полягає в тому, що струм, змінюючись за певним законом, періодично змінює свій напрямок. Повторення таких циклів при правильному виборі співвідношення кількостей електрики катодного і анодного періодів знижує катодну поляризацію. У цьому випадку катодна щільність струму може бути вибрана більш високою, ніж під час процесу на постійному струмі при інших однакових умовах.

Найбільш простою формою періодичного струму вважають реверсивний струм, який одержують шляхом зміни напрямку постійного струму. Випробуваннями встановлено, що з підвищенням частоти зміни напрямку реверсивного струму зростає ефективність його впливу на процес електролітичного синтезу. Під час електролізу використовують звичайний змінний струм промислової частоти, регулюючи незалежно одну відносно іншої амплітуди його прямої і зворотної складових. Інколи такий струм називають асиметричним, змінним.

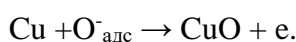
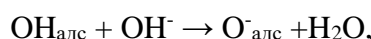
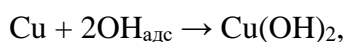
При дослідженнях встановлені деякі закономірності електрохімічного окиснення міді. Залежність швидкості окиснення мідних електродів від густини струму представлено на рис. 1. З графіку видно, що швидкість процесу збільшується з збільшенням густини струму та зменшується з підвищенням температури.



Позначки: 1) 20°C; 2) 70°C.

Рис. 1. Залежність швидкості окиснення міді від густини струму при різних температурах

Окиснення міді при електролізі може відбуватися за наступними реакціями:



Виходячи з аналізу продукту при зміні потенціалу електроду проходять паралельні реакції утворення Cu_2O та CuO . Результати хімічного аналізу показують, що у склад синтезованого продукту входять купрум оксиди (I), (II) та металева мідь (табл. 1).

Таблиця 1

Результати хімічного аналізу

№ зразка	Температура, °С	Фазовий склад продукту, %		
		CuO	Cu ₂ O	Cu
1	20	31,95	32,95	35,10
2	70	43,85	27,30	28,85

При синтезі утворюється Cu₂O з дефектною структурою решітки, яка характеризується надлишком іонів кисню. У цьому випадку частину місць у решітці, вільних від Cu⁺, компенсують іони Cu²⁺. Дифузія іонів Cu⁺ до зовнішньої поверхні оксиду та обмін електронами між Cu⁺ та Cu²⁺ створюють умови для утворення суміші оксидів міді (I) та (II), що підтверджується результатами хімічного аналізу. Присутність металеві міді пояснюється тим, що при електролізі використовують мідні електроди. В залежності від умов електролізу співвідношення оксидів змінюється. З підвищенням густини змінного струму при електросинтезі зсув потенціалу у позитивну сторону сприяє протіканню нових електродних процесів. При таких процесах утворюються іони більш високої валентності та підвищується рухомість поверхневих атомів металу. Це знижує дифузійне затримання та полегшує обмін іонів у решітці та перехід їх у розчин.

Електросинтез зразків проводили як при різних температурах електролізу, так і при зміні густини струму. Вони мали різний фазовий склад та питому площу поверхні S_{пит.} Залежність питомої площі поверхні від складу синтезованих зразків наведено у таблиці 2 та 3.

Таблиця 2

Склад та питома площа поверхні продуктів, синтезованих
при різних густинах струму при температурі 20°C

Густина струму, А/см ²	Склад		Питома площа поверхні, м ² /г
	CuO	Cu ₂ O	
1,0	30,05	28,10	3
1,5	31,10	33,25	8
2,0	31,95	32,95	20
2,5	31,95	32,95	28

Таблиця 3

Склад та питома площа поверхні продуктів, синтезованих
при різних густинах струму при температурі 70°C

Густина струму, А/см ²	Склад		Питома площа поверхні, м ² /г
	CuO	Cu ₂ O	
1,0	34,0	20,21	11
1,5	39,10	25,10	18
2,0	43,85	27,30	24
2,5	54,60	36,44	30

З таблиць видно, що питома площа поверхні залежить від складу утворених продуктів, який визначається умовами синтезу. Питома площа поверхні оксидів металів збільшується з збільшенням густини струму. Це можливо рахувати правильним, так як при підвищенні густини струму створюються більш нерівноважні умови проходження процесу та структура продуктів починає мати більшу дефектність та більш високі значення поверхневої енергії.

Одною з важливих експлуатаційних характеристик оксидів металів є розподіл пор за умовними діаметрами. За даними адсорбційних досліджень максимальний внесок у значення $S_{\text{пит}}$ вносять пори з умовними діаметрами в межах 27...95 нм, мезопори. Для продукту окислення міді має місце наявність пор з умовним діаметром 4...5 нм. Частилки продукту мають різну форму: одні з них округлої форми та зібрані у агрегати, інші представляють голки.

Розмір округлих часток суттєво менше, ніж голок та складає 300...500 нм. Форма часток визначається їх складом: частки округлої форми належать оксиду міді (I), а голки – CuO . Останні мають більші розміри, їх сумарна поверхня вища, тому питома поверхня продуктів з високим вмістом CuO має високі значення.

Використання наноструктурованих купрум оксидів призводить до значного збільшення фотокаталітичної активності. Безперечною перевагою наночастинок у порівнянні з мікрочастинками є велика ймовірність виходу зарядів на поверхню каталізатора. У зв'язку з тим, що глибина проникнення УФ-світла в частинки оксидів обмежена (~100 нм), то активно є тільки зовнішня поверхня [9]. Зменшення розмірів частинок до нанорозмірних значень сприяє поглинанню світла у всьому об'ємі купрум діоксиду. Тому використання купрум оксидів у процесах гетерогенного фотокаталізу пов'язано з необхідністю отримання нанорозмірних частинок.

Висновки. Метод анодного окиснення металічної міді є одним з найперспективніших методів створення наноструктурованих купрум оксидів. Перевагами цього методу є його простота виконання, менші енергетичні затрати, мінімальний вплив на навколишнє середовище та можливість регулювати дисперсність одержаних продуктів, змінюючи час анодування, температуру та інші параметри процесу.

Список використаної літератури

1. Gupta, V., Jain, R., Nayak, A., Agarwal, S., Shrivastava, M. (2011). Removal of the hazardous dye – Tartrazine by photodegradation on titanium dioxide surface. *Mater Sci Eng C.*, 31(5): 1062–1067.
2. Kadiyalaa, U., Kotov, N. A., Epps, J. S. V. (2018). Antibacterial Metal Oxide Nanoparticles. *Challenges in Interpreting the Literature Curr Pharm Des.*, 24(8): 896–903.
3. Djuricic, A. B., Leung, Y. H., Ng, A. M., Xu, X. Y., Lee, P. K., Degger, N. et al. (2015). Toxicity of Metal Oxide Nanoparticles: Mechanisms, Characterization, and Avoiding Experimental Artefacts Nano. *Micro. Small*, 11(1): 10–17.
4. Aswini Rangayasami, Karthik Kannan, Murugesan Subban, Devi Radhika (2021). Review of Photocatalytic and Antimicrobial Properties of Metal Oxide Nanoparticles. *Physics and Chemistry of Solid State*, 22(1): 5–15.
5. Pyanko, A. V., Makarova, I. V., Kharitonov, D. S., Makeeva, I. S., Sergievich, D. S., Chernik A. A. (2021). Physicochemical and Biocidal Properties of Nickel-Tin and Nickel-Tin-Titania Coatings. *Protection of metals and physical chemistry of surfaces*, 57(1): 88–96.
6. Ramskova, T., Croteaub, M.-N., Forbesc, V. E., Selck, H. (2015). Biokinetics of different-shaped copper oxide nanoparticles in the freshwater gastro-pod, *Potamopyrgus antipodarum*. *Aquatic Toxicology*, 163: 71–80.
7. Jing, X., Park, J. H., Peters, T. M., Thorne, P. S. (2015). Toxicity of copper oxide nanoparticles in lung epithelial cells exposed at the air–liquid inter- face compared with in vivo assessment. *Toxicology in Vitro*, 29: 502–511.
8. Ananth, A., Dharaneedharan, S., Heo, M.-S., Mok, Y. S. (2015). Copper oxide nanomaterials: Synthesis, characterization and structure-specific an-tibacterial performance. *Chem. Eng. Jour.*, 262: 179–188.
9. Mills, A., Hunte, S. L. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108(1): 1–35.