

Ә. Б. БАЕШОВ, А. С. ДӘУЛЕТБАЕВ, А. К. БАЕШОВА

ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ӘДІСПЕН МЫСТЫҢ ӨТЕ МАЙДА ҰНТАҚТАРЫН АЛУ

Электрод кеністіктері бөлінбеген электролизerde, құрамында титан(IV) иондары бар күкірт қышқылы ерітіндісінде, мыс анодын қолданып электролиз жүргізгенде ерітінді көлемінде мөлшері 50-100нм мыс ұнтақтары түзілетіндігі көрсетілді.

Қазіргі таңда металлургия саласында металл ұнтақтарын алу тәсілдеріне көптеп көніл бөлінуде. Сан түрлі технологияларды қолданып алғынған металл ұнтақтары металлургия және де басқа әр түрлі өндіріс орындарында жоғары сұраныска ие болып отыр.

Ультрадисперсті және наноөлшемді өте майда мыс ұнтақтарын алу саласында жүргізілген ғылыми зерттеулер, нанотехнология саласының дамуында қажетті бағыттардың бірі болып отыр. Бұғынғы күні ультрадисперсті субмикронды мыс ұнтағының “Aldrich” халықаралық анықтамасы бойынша нарықтағы бағасы 1 кг-на 3465\$ АҚШ долларын құрап отыр[1]. Соңықтан химиялық өндіріс салаларындағы наноөлшемді мыс ұнтағына деген сұраныстың күрт жоғарылауы, нано-өлшемді мыс ұнтағын алудың қарапайым жаңа жолдарын қарастыруға көптеген ғалымдар ерекше назар аударуда.

Өндірілген майда мыс ұнтақтарын көптеген өндіріс орындарында – бояу пигменттері,

катализаторлар ретінде, сонымен қатар соңғы кездері үйкеліс күшін азайту мақсатында, мотор майларына қоспа заттар ретінде пайдаланып жүр [2,4].

Әдette мыс ұнтағын алудың физикалық, химиялық, механикалық әдістері белгілі. Қатты металдар механикалық әсер ету жолымен майда металл ұнтақтарының бөлшектерін алу механикалық әдістер қатарына негізделеді. Физика-химиялық әдістерге – цементация, металл тұздарын термиялық ыдырату, электролиз т.б. әдістер жататыны белгілі [5,6].

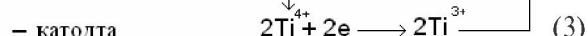
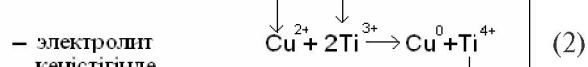
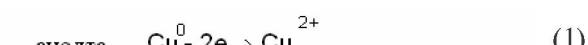
Алайда көбінесе өндіріс орындарында мыс ұнтақтарын алу электрохимиялық жолмен жүзеге асырылып келеді. Электрохимиялық жолмен компакты металды ұнтақ тәрізді түріне өтуі, өте жоғары ток тығыздықтарында катод бетінде разрядталатын иондардың концентрациясының аз кезінде бір-бірімен өлсіз байланысқан майда металл ұнтақтарының түзілу мүмкіншіліктеріне негізделген[7,8]. Бұл әдіспен алғынған мыс ұнтақ-

тарын, казіргі заманның жетілген технологияла-рында қолдану мүмкіншіліктері қазіргі күні онша көп емес, себебі, бұл әдістердің көптеген техни-калық қызыншылықтары мен кемшіліктеріне бай-ланысты мүндай өте майда металл ұнтақтарын алу өте киын болып отыр. Сондыктan дамыған өндіріс орындарының сұраныстарын қанағаттандыратын, қажетті стандартты ультрадисперсті мыс ұнтақ-тарын алудың қарапайым әдістерін жасау қазіргі заманның ең маңызды талаптарының бірі болып отыр.

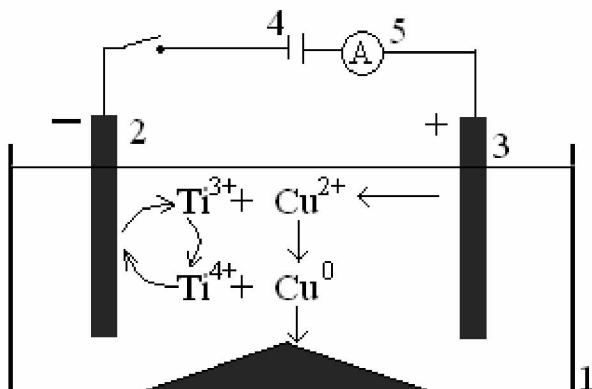
Біздің қарастырып отырған жұмысымызда біркелкі ультрадисперсті мыс ұнтақын электрохимиялық жолмен алудың өте қарапайым әдісі ұсынылып отыр. Зерттеу барысында бұл жұмыс-тың экономикалық тиімді, экологиялық қауіпсіз және қарапайым қондырғылармен шектелетініне көз жеткізілді.

Наноөлшемді мыс ұнтағын алу қарапайым электролизerde тотығу-тотықсыздану жүйесін енгізу арқылы жүзеге асырылды. Электролиз әдісін қолдана отырып майда мыс ұнтағын алудың жан-жақты аспектілері қарастырылды. Электролит ретінде кұрамында титан (IV) және мыс (II) иондары бар күкірт қышқылы ерітіндісі қолданылды. Тотығу-тотықсыздану жүйесін іске асыратын төрт валентті титан тұзы лабораториялық жағдайда өндірістік айнымалы токпен поляризациялау арқылы алынды [9].

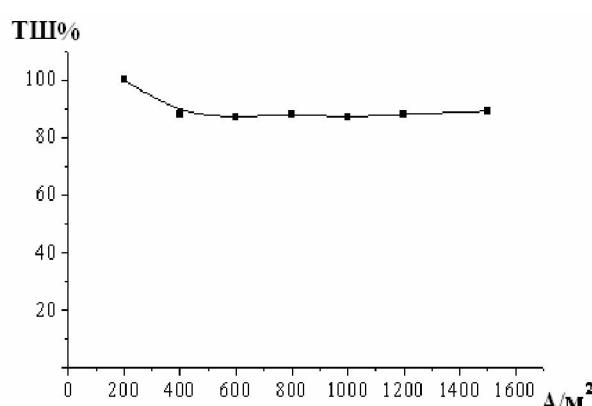
Катод ретінде титан, ал анод ретінде мыс пластинкасы қолданылды. Электролиз кезінде, мыс ұнтақтарының түзілуін қысқаша тәмендегі реакциялар бойынша көрсетуге болады:



Егер бұл жүріп жатқан процестерді рет-ретімен түсіндіретін болсақ, ол былай: мыс ано-ды электрохимиялық жолмен мыс(II) иондарын түзе еріп ($\text{Cu}^0 - 2e \rightarrow \text{Cu}^{2+}$), сәйкесінше катодта түзілген тәменгі валентті титан(III) иондары ($2\text{Ti}^{4+} + 2e \rightarrow 2\text{Ti}^{3+}$) ерітінді көлемінде химиялық тотығу-тотықсыздану реакциясы нәтижесінде ($2\text{Ti}^{3+} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0 + 2\text{Ti}^{4+}$) екі электрод арасын-дағы кеністікте өте майда мыс ұнтақтарын түзеді. Электролиз жүргізген қондырғының түпкі сыйбасы 1-суретте келтірілген.



1-сурет. Өте майда мыс ұнтақтарын электрохимиялық жолмен алу қондырғысының сыйбанұсқасы

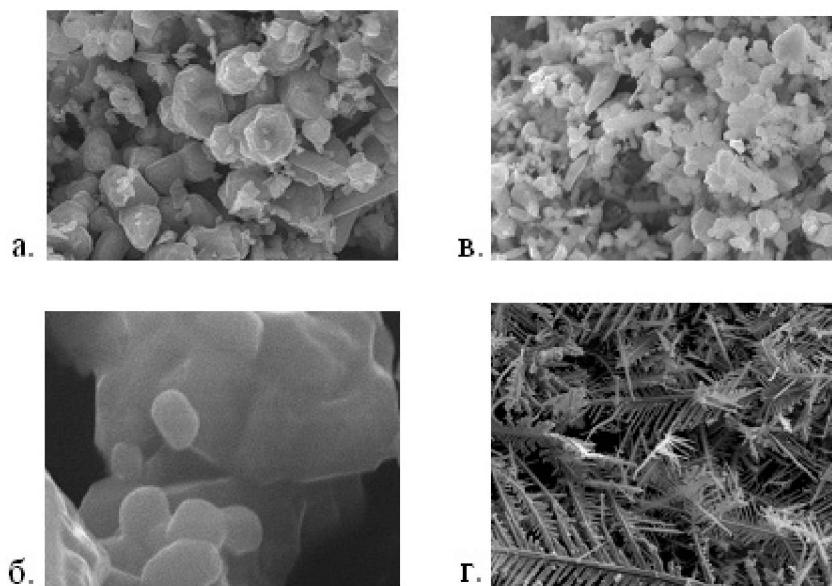


$\text{H}_2\text{SO}_4 = 100\text{г/л}, \tau = 0.5 \text{ сар.}, \text{Ti(IV)} = 10 \text{ г/л}$

2-сурет. Мыс ұнтақтары түзілуінің ток бойынша шығымына катодтағы ток тығыздығының әсері

Эксперимент электродтар арасы бөлінбеген электролизerde жүргізілді. Мыс ұнтақтарының түзілуінің ток бойынша шығымы түзілген мыс ұнтақтарының мөлшерін өлшеу арқылы есептелді. Ерітіндідегі мыс (II) иондарын анықтау фотокалориметрлік әдіспен жүзеге асырылды [10]. Электролиз аяғында алынған мыс ұнтақтарын фильтрмен сүзіп, 0,05% сабын суымен бірекі қайтара шайылып салмағы өлшеніп отырды.

2-суретте өте майда мыс ұнтағының түзіл-луінің ток бойынша шығымына ток тығыздығының әсері қарастырылған. Мыс ұнтағының түзіл-луінің ток бойынша шығымының мәні тәменгі ток тығыздықтарында – 100 % жақын, ал жоғары ток тығыздықтарында ток бойынша шығы-мының аздап тәмендейтінді байқалады. Ток бойынша шығымының тәмендеуін катод бетінде ти-



а – H_2SO_4 – 100г/л, $\tau = 0.5$ сағ., $i_k = 200 \text{ A/m}^2$; б – H_2SO_4 – 100г/л, $\tau = 0.5$ сағ., $i_k = 350 \text{ A/m}^2$;
в – H_2SO_4 – 100г/л, $\tau = 0.5$ сағ., $i_k = 100 \text{ A/m}^2$; г – H_2SO_4 – 100г/л, $\tau = 0.5$ сағ., $i_k = 2000 \text{ A/m}^2$;

3-сурет. Құрамында 10 г/л титан(IV) иондары бар ерітінді қолданып
электролиз арқылы алынған мыс ұнтақтарының электронды микрофотографиялары

тан (IV) иондарының тотықсыздануымен катар сутек газының бөлінуімен ($2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$) түсіндіруге болады. Тәменгі ток тығыздықтарында катодта тек қана титан (IV), титан (III) иондарына дейін тотықсызданып, электродтар аралығында 2-реакция негізінде мыс(II) иондарымен әрекеттесіп, мыс ұнтақтарын түзеді.

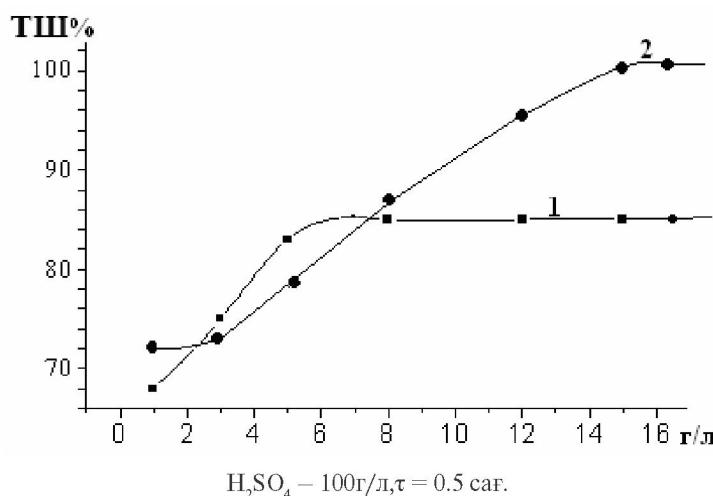
Электронды микроскопта түсірілген мыс ұнтақтарының түр келбеті 3-суреттерде көлтірілген. Тәменгі ток тығыздықтарында өте майда және біркелкі мыс ұнтақтарының түзілетінін байқауға болады (За, б, в-суреттер). Ал ток тығыздығы 2000 A/m^2 болғанда мыс ұнтақтарының өлшемі біркелкілік жағдайынан ауытқып, дендридті формалардың пайда болуы байқалады. Тәменгі ток тығыздықтарында катод бетінде тек қана титан (IV) иондары тотықсызданып, электролитте тәменгі валентті титан(III) иондары анодтан келе жатқан мыс(II) иондарымен реакцияға түсіп 50–100 нм мөлшеріндегі мыс ұнтақтарының түзілуі химиялық жолмен жүзеге асады. Ал жоғары ток тығыздықтарында титан (IV) иондарымен катар катод бетінде сутек иондары және мыс(II) иондары тотықсыздана алады. Нәтижесінде мөлшері 1000 нм жоғары дендридті формадағы мыс ұнтақтары түзіледі (3г-сурет).

Бұдан кейінгі зерттеу жұмыстарымыз ток тығыздықтарында, яғни мыс ұнтақтарының біркелкі түрінің түзілу параметрлерінде жүргізілді.

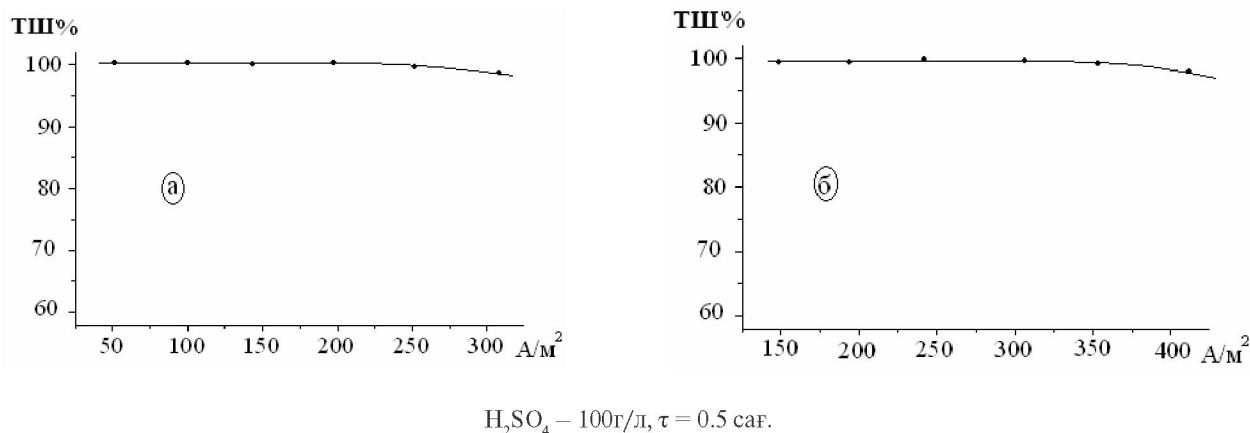
4-суретте мыс ұнтақтары түзілуінің ток бойынша шығымына, титан (IV) иондарының концентрациясының өсері көлтірілген. Суреттен (1-қисық) көрініп түрғандай катодтағы ток тығыздығы 1000 A/m^2 болғанда, титан (IV) иондары концентрациясы 6 г/л дейін өскенде, мыс ұнтақтары түзілуінің ток бойынша шығымы 85% дейін көтеріліп, одан әрі өспейді. Ал 200 A/m^2 катодтағы ток тығыздығында, титан (IV) иондарының концентрациясының 15 г/л дейін өсуі мыс ұнтақтары түзілуінің ток бойынша шығымын біртіндеп өсіреді (4-сурет 2-қисық). Титан (IV) иондарының концентрациясы 15 г/л дейін және одан әрі жоғарылатқанда мыс ұнтақтары түзілуінің ток бойынша шығымы 100% жетіп, электролиз кезінде электролитте тотықсызданған титан (III) иондарының артық концентрациясы пайда болып, электролит түсі көгілдірено бастайды.

Күкірт қышқылды ерітіндіде титан(IV) иондарының концентрациясы 20 г/л және 30 г/л болғанда мыс ұнтақтарының түзілуінің ток бойынша шығымына катодтағы ток тығыздығының өсері $50-400 \text{ A/m}^2$ қарастырылды. Мыс ұнтақтарының түзілуінің ток бойынша шығымы – 100%. Ток тығыздығын одан әрі жоғарылату кезінде ток бойынша шығым аздал тәмендеуі байқалады (5-сурет).

Сонымен бұл жұмыста күкірт қышқылы ерітіндісінде титан(IV) иондарын енгізу арқылы



4-сурет. Мыс ұнтақтары түзілуінің ток бойынша шығымына төрт валентті титан концентрациясының әсері 1) $i=1000 \text{ A/m}^2$; 2) $i=200 \text{ A/m}^2$



5-сурет. Мыс ұнтақтары түзілуінің ток бойынша шығымына ток тұғыздығының әсері а). $Ti(IV) - 20 \text{ г/л}$ б). $Ti(IV) - 30 \text{ г/л}$

электрохимиялық жолмен мыстың өте майда ұнтақтарын алудың жолдары алғаш рет қарастырылды. Наноөлшемді мыс ұнтағы түзілуінің ток бойынша шығымына және мыс ұнтағының өлшемдеріне катодтағы ток тұғыздығының, төрт валентті титан иондары концентрацияларының әсерлері зерттелді. Зерттеу нәтижелері өте майда, мөлшері 50-100нм мыс ұнтағын алу мүмкіншіліктерінің жаңа тәсілдерін жасауға болатындығын көрсетті.

Зерттеу нәтижесінде алынған нәтижелерді қорытындылай келе ұсынылып отырған мыс ұнтағын алу тәсілі басқа белгілі әдістермен салыстырғанда өте майда металл ұнтақтарын алу мүмкіншіліктерін туғызыатындығын көрсетілді.

ӘДЕБИЕТ

1. Крестьянников А.Т., Данилов Н.В., Шполатков А.П. Порошковая металлургия – рост и перспективы // Цвет. металлы, 2004. № 6. С.19-23.
2. Чуловская С.А. Электрохимическое кристаллизация и физико-химическое свойства ультрадисперсных медьсодержащих порошков, полученных из водно-изопропанольных растворов электролитов: Автореф. дис. кан. Иваново, 2006. 156 с.
3. Гаркунов Д.Н., Крагельский И.В. Эффект безызносности. Открытие. №41. от 12. 11. 66.
4. Конюшай Ю. П. Открытия советских ученых. М.: изд. Московского университета, 1988. 478 с.
5. Либенсон Г.А. Основы порошковой металлургии. М.: Металлургия, 1975. 200 с.
6. Соболь С.И., Виноградов Г.А., Кононов А.В., Оганян Р.Л. Производство медных порошков и проката. М.: Цветметинформация, 1976. -83 с.

7. Баевов А. Электрохимические методы извлечение меди, халькогенов и синтеза их соединений. – Алма-Ата: Наука, 1990. 108 с.
8. Кудра О. К., Гитман Е. Б. Электролитическое получение металлических порошков. Киев, 1952. -144с.
9. Положит. реш. о выдаче иннов. патента №2009/0677 РК Способ получения сульфата четырехвалентного титана / Баевов А., Баевова А. К., Даuletbaev А. С.; 30.01.10.
10. Коростелев П.П. Фотометрические и комплексометрические анализ в металлургии. М.: Металлургия, 1984. 272 с.

Резюме

Показано, что при проведении электролиза в электролизере с неразделенными электродами пространства-

ми с применением сернокислого раствора титана (IV) и медного анода между электродами в объеме раствора формируется наноразмерный 50-100нм порошок меди.

Summary

It has been shown that at electrolysis in electrolytic cell with undivided electrodes spaces with use of sulfuric solution of titanium (IV) and copper anode nanosized 50-100 nm copper powder was formed between electrodes in solution volume.

*Д. В. Сокольский атындағы Органикалық
катализ және электрохимия институты,
Әл-Фараби атындағы Қазақ үлттық
университеті, Алматы қ.*

15.07.2010 ж. түсті