

*Д.М. ДОСПАЕВ<sup>1</sup>, И.В. ФИГУРИНЕНЕ<sup>2</sup>, М.М. ДОСПАЕВ<sup>3</sup>, С.С. КВОН<sup>1</sup>*

(<sup>1</sup>Карагандинский государственный технический университет; <sup>2</sup>Карагандинский государственный медицинский университет; <sup>3</sup>Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева;

<sup>1</sup>Карагандинский государственный технический университет)

**ИЗУЧЕНИЕ ОКИСЛЕНИЯ МЕДИ МЕТОДОМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ  
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ И СИНТЕЗ ОКСИДА МЕДИ(II)  
ПЕРЕМЕННОТОКОВЫМ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ  
В НЕЙТРАЛЬНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ**

**Аннотация**

Целью данной работы является определение механизма образования оксида меди(II) в нейтральной среде в условиях поляризации медного электрода переменным током для получения порошка оксида меди нужной дисперсности.

Анодное поведение меди в растворах сульфата натрия исследовали методом снятия циклических поляризационных кривых. В результате исследований установлен механизм электроокисления-восстановления меди и показано, что эффективное воздействие на процесс ионизации меди оказывают скорость развертки потенциала и температура электролита. При низких температурах медь растворяется с образованием гидроксида меди, а при более высоких температурах с образованием оксидов металла. Рассчитаны значения кажущейся энергии активации которые свидетельствует о протекании процесса при низкой температуре в кинетическом, при более высокой - в диффузионном режимах.

Результаты потенциодинамических исследований были использованы для получения оксида меди(II) переменнотокowym электролизом. Электролиз проводили с применением проволочных титановых и пластинчатых медных электродов. Методом Зейделя-Гаусса-Мальшева исследовано влияние плотности тока, концентрации  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , температуры электролита, частоты переменного тока на выход по току оксида меди(II).

В результате исследований получена математическая модель выхода по току оксида меди(II). С использованием полученной модели процесса были построены номограммы для выхода по току оксида меди и определены оптимальные области ведения процесса.

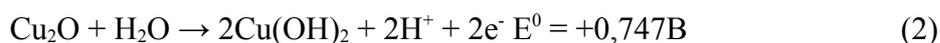
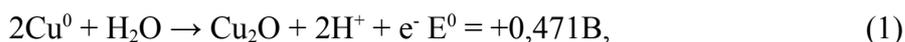
**Ключевые слова:** вольтамперометрия, электролиз, оксид меди (II).

**Тірек сөздер:** вольтамперометр, электролиз, мыс (I) тотығы.

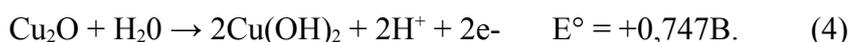
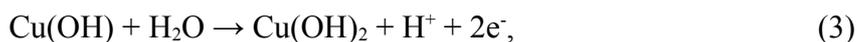
**Keywords:** voltamperometriya, electrolysis, copper (I) oxide.

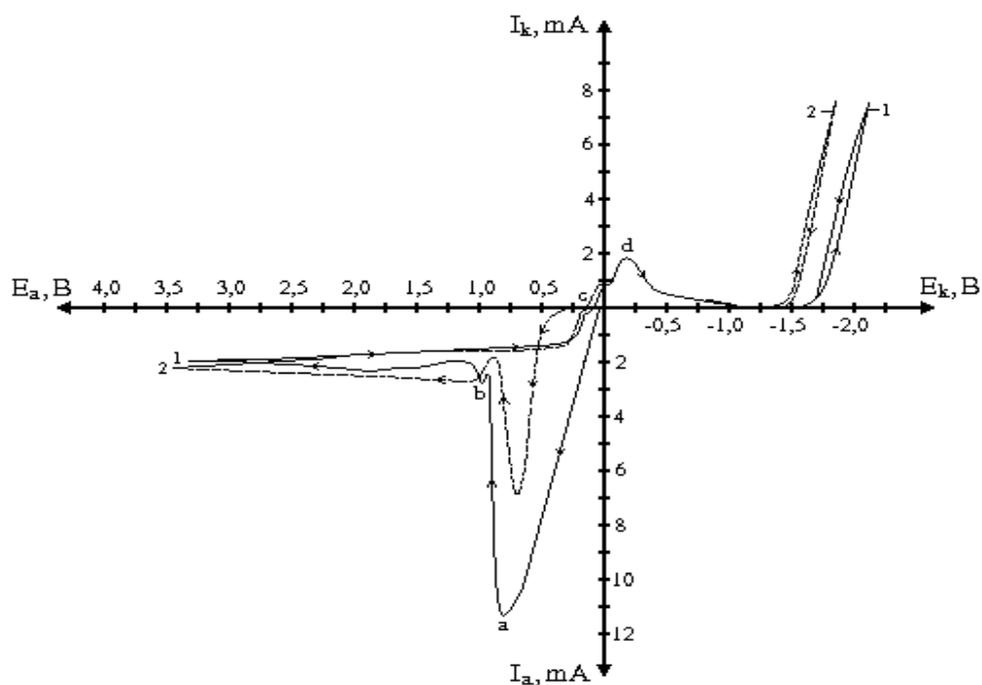
Существует большое количество методов получения оксидов металлов, базирующихся на газофазном, плазмохимическом, термическом и других процессах [1]. Развиваются детонационный синтез и электровзрыв. Наиболее хорошо изученными являются методы, основанные на осаждении из растворов солей и последующего гидролиза, позволяющие получать гидратированные оксиды металлов в виде гелей, обладающие высокой дисперсностью и развитой пористой структурой. В последнее время получили развитие новые перспективные направления синтеза порошков оксидов металлов, одним из которых является электрохимический способ. Основное преимущество данного способа - возможность получения очень чистых оксидов, а регулирование электрических параметров процесса электролиза позволяет формировать порошки с заданной дисперсностью, что еще более повышает его практическую ценность.

Для выяснения механизма образования оксида двухвалентной меди была снята циклическая вольтамперограмма медного электрода в растворе сульфата натрия, представленная на рисунке 1. При анодной развертке потенциала наблюдаются ярко выраженные и малозаметные токи окисления в виде максимумов при потенциалах +0,05 и +0,95В соответственно. Согласно значениям стандартных электродных потенциалов первый анодный максимум тока (рисунок 1, кривая 1, максимум а) соответствует образованию гидроксида и оксида меди(I) по реакциям (1, 2).



Вторая волна при потенциале + 0,95В (рисунок 1, кривая 1, максимум b) соответствует окислению гидроксидов и оксидов меди(I) до оксида меди(II) (так как оксид меди(I) неустойчив в сульфатном растворе) по реакции (3) или реакции превращения оксида меди(I) в гидроксид меди(II) по реакции (4):



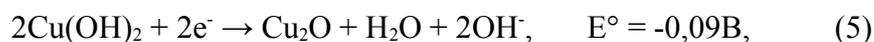


$\text{Na}_2\text{SO}_4 - 100\text{г/л}; t = 20^\circ\text{C}, V = 10\text{мВ/с}$

Рисунок 1 – Анодно-катодные (1) и катодно-анодные (2) циклические потенциодинамические поляризационные кривые медного электрода в растворе сульфата натрия

Следует отметить, что при смещении анодного потенциала в более положительную область, в результате образовавшихся оксидных или гидроксидных пленок, выделение кислорода на электроде не наблюдается.

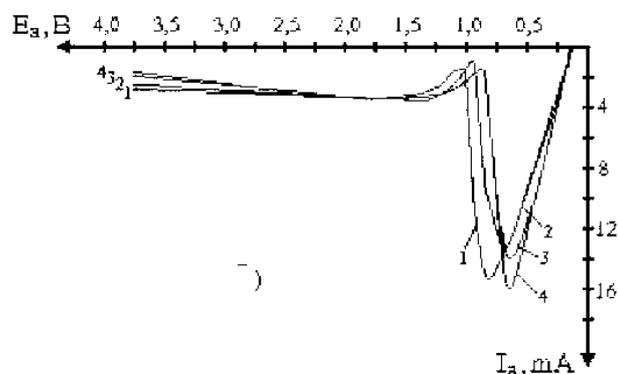
При обратной катодной поляризации на циклической полярограмме наблюдаются волны восстановления  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  до  $\text{Cu}_2\text{O}$  (5) и далее оксида меди(I) до металлической меди (6) соответственно в области потенциалов +0,05 и -0,4В (рисунок 1, кривая 1, максимумы с, d), а затем ток восстановления водорода:



При катодно-анодной развертке потенциала в катодной области поляризационной кривой (рисунок 1, кривая 2) наблюдается ток восстановления ионов водорода, в обратном анодном направлении фиксируется повторение основных анодных процессов. При этом полная пассивация электрода не происходит.

Как показывает вольтамперограмма, при анодно-катодной развертке потенциала водород выделяется с более высоким перенапряжением. Это объясняется тем, что после анодной поляризации на поверхности меди остается кислородсодержащий слой.

С повышением концентрации электролита (рисунок 2) потенциал максимума тока окисления меди смещается в более отрицательную сторону и максимальный ток окисления практически не меняется.



$\text{Na}_2\text{SO}_4$ , г/л: 1 - 50; 2- 75; 3 -100; 4-150 г/л;  $V=10$  мВ/с;  $t=20$  °С

Рисунок 2 – Анодные поляризационные кривые медного электрода при различных концентрациях сульфата натрия

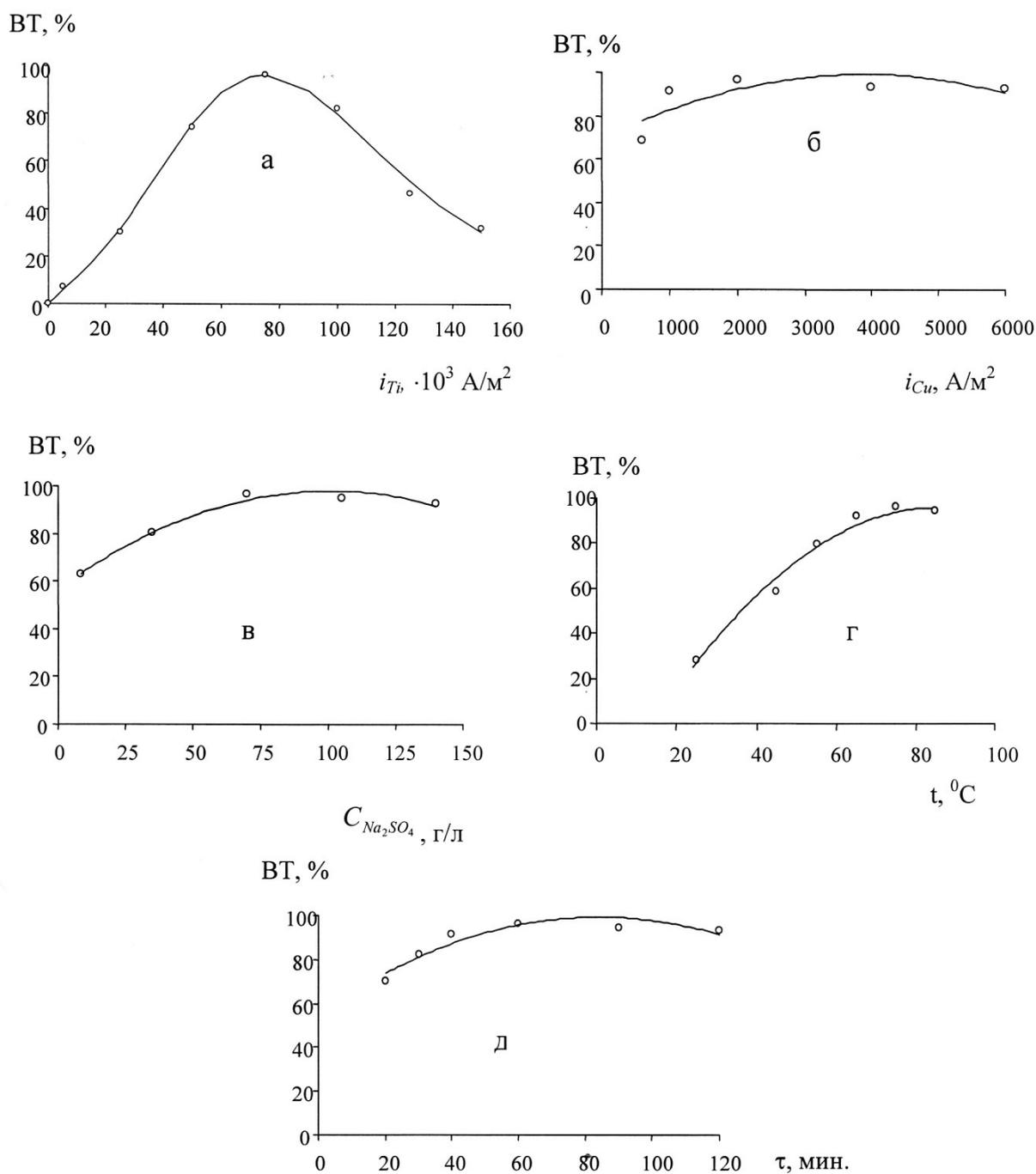
Полученная зависимость  $\lg I - 1/\Gamma$  имеет перелом, что свидетельствует об изменении механизма электродных процессов в зависимости от температуры электролита. При низких температурах медь растворяется с образованием гидроксида меди, а при более высоких температурах (выше  $40^\circ\text{C}$ ) с образованием оксидов металла. Рассчитанная величина кажущейся энергии активации для ионов  $\text{Cu}^{2+}$  составляет соответственно 27,7 и 9,5 кДж/моль и свидетельствует о протекании процесса при низких температурах в кинетическом, далее в диффузионном режимах [2].

Как известно, оксид меди(II) может быть получен пропусканием постоянного тока между вертикально расположенными медными электродами в растворе сульфата натрия при плотности тока  $200\text{-}350\text{ А/м}^2$  [3]. Основным недостатком электрохимических методов является относительно низкая плотность тока на растворимом медном аноде, которая ограничивается из-за образования на поверхности электрода пассивирующих пленок, приводящих к прекращению процесса электролиза.

В данной работе изучены условия образования оксида меди(II) при электролизе переменным током промышленной частоты [4]. Электролиз проводили в нейтральной среде в растворе сульфата натрия с применением проволочных титановых и пластинчатых медных электродов. Титановый электрод был использован нами, исходя из способности титана образовывать вентильные оксидные пленки.

После окончания опыта полученный порошок оксида двухвалентной меди фильтровали, тщательно отмывали от электролита дистиллированной водой и для предотвращения окисления обрабатывали 0,5%-ным раствором мыла.

При последовательном изучении факторов методом Зейделя-Гаусса-Малышева изучено влияние плотности тока на титановом и медном электродах, концентрации сульфата натрия, температуры электролита, продолжительности электролиза на выход по току оксида меди(II). Полученные экспериментальные данные приведены на рисунке 3.



Точки – экспериментальные данные; линии – по уравнениям (см. таблица 2);

а – влияние плотности тока на титановом электроде; б – влияние плотности тока на медном электроде; в – влияние концентрации сульфата натрия; г – влияние температуры; д – продолжительности электролиза

Рисунок 3 – Зависимости выхода по току оксида меди(II) от заданных факторов

Повышение плотности тока на титановом электроде (рисунок 3, а) способствует увеличению выхода по току оксида меди(II), особенно в интервале плотностей тока 5000-75000 А/м<sup>2</sup>, что объясняется параллельным возрастанием скорости формирования полупроводниковых оксидных пленок на поверхности титанового электрода в анодном полупериоде.

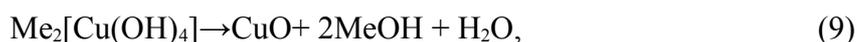
При плотности тока на титановом электроде 75000 А/м<sup>2</sup> выход по току достигает максимального значения 96,5%. Дальнейшее повышение плотности тока приводит к снижению выхода по току оксида меди(II).

Результаты проведенных исследований показывают, что в интервале плотностей тока на медном электроде 500-2000 А/м<sup>2</sup> (рисунок 3, б) выход по току оксида меди(II) повышается примерно на 25%, составляя при плотности тока 2000 А/м<sup>2</sup> 96,5%. Увеличение плотности тока выше 2000 А/м<sup>2</sup> практически не влияет на выход по току. Незначительное снижение выхода по току при 4000 А/м<sup>2</sup> объясняется частичной пассивацией медного электрода [5].

Образование оксида меди(II) при пропускании синусоидального переменного тока через медный и титановый электроды можно объяснить следующим образом [6]. В анодном полупериоде на титановом электроде образуется оксидная пленка, препятствующая протеканию электрохимического процесса. В катодном полупериоде на титановом электроде выделяется газообразный водород:



а также частично восстанавливается оксидная пленка титана, при этом медный электрод будет находиться в анодном полупериоде, т.е. происходит его растворение. В объеме раствора гидроксид-ион взаимодействует с ионами меди(II) с образованием гидроксида меди, который в зависимости от условий дегидратируется с образованием оксида меди(II):



Существенное влияние на выход по току оказывает концентрация раствора – электролита сульфата натрия (рисунок 3, в). С увеличением концентрации электролита до 70 г/л выход по току оксида меди(II) растет, дальнейшее повышение концентрации практически не влияет на выход по току.

В исследуемом интервале температура раствора электролита значительно влияет на выход по току оксида меди(II) (рисунок 3, г). В условиях электролиза при температурах

25-60°C формируется осадок голубого цвета, то есть основной сульфат меди  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ , который при 70°C переходит в оксид меди(II) и окрашивается в темно-коричневый цвет. Эти данные подтверждаются результатами химического и рентгенофазового анализов.

Продолжительность электролиза в интервале 20-60 минут соответствует выходу по току  $\text{CuO}$  68,6-96,5 % (рисунок 3, д). Снижение выхода по току можно объяснить низкой скоростью процесса дегидратации соединений основных сульфатов меди, то есть перехода их в оксид меди(II). Увеличение продолжительности выше 60 минут не приводит к изменению выхода по току [7].

Таблица 1 – Коэффициент корреляции  $R$  и его значимость  $t_R$  для частных функций выхода по току оксида меди(II)

Функция выхода по току, %	$R$	Условие $t_R > 2$	Значимость
$BT = 96,50(i_{Ti}^{e/\ln 75000} e^{-i_{Ti}^{1/\ln 75000}})^{-1,0 \cdot 10^{-8} i_{Ti}^2 + 0,0028 i_{Ti} + 25,259}$	0,997	458,50 > 2	значима
$BT = -2,0 \cdot 10^{-6} i_{Cu}^2 + 0,0154 i_{Cu} + 69,36$	0,670	2,108 > 2	значима
$BT = -0,0041 C_{Na_2SO_4}^2 + 0,8195 C_{Na_2SO_4} + 56,637$	0,986	61,670 > 2	значима
$BT = -0,0187 t^2 + 3,2454 t - 43,221$	0,988	85,45 > 2	значима
$BT = -0,0062 \tau^2 + 1,0499 \tau + 55,196$	0,921	12,12 > 2	значима

Адекватность частных зависимостей определяли по коэффициенту корреляции  $R$  и его значимости  $t_R$  (таблица 1). Полученные уравнения для выхода по току оксида меди(II) (таблица 1) с учетом значимых функций для описания совокупности действующих факторов обобщаются [8, 9] для общих по всем функциям условий ( $i_{Ti} - 75000 \text{ А/м}^2$ ,  $i_{Cu} - 2000 \text{ А/м}^2$ ,  $C_{Na_2SO_4} - 70 \text{ г/л}$ ,  $t - 75 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau - 60 \text{ мин.}$ ) значение  $BT_{\text{ц}} = 94,688\%$ . При этом обобщенное уравнение выразится как:

$$BT = \frac{96,5(i_{Ti}^{e/\ln 75000} e^{-i_{Ti}^{1/\ln 75000}})^{-1,0 \cdot 10^{-8} i_{Ti}^2 + 0,0028 i_{Ti} + 25,259} (-2,0 \cdot 10^{-6} i_{Cu}^2 + 0,0154 i_{Cu} + 69,36)}{94,688^4 [0,8195 C - 0,0041 C^2 + 56,637] (3,2454 t - 0,0187 t^2 - 43,221) (1,0499 \tau - 0,0062 \tau^2 + 55,196)} \quad (11)$$

При сопоставлении результатов эксперимента и расчета определим значения  $R=0,6479$  и  $t_R=5,909 > 2$ , доверительный интервал, вычисленный через  $t_R$  [10], равен 16,33%, что подтверждает адекватность описания данных эксперимента настоящим уравнением.

С использованием полученной модели процесса (11) была построена номограмма для выхода по току оксида меди(II) (таблица 2). С использованием номограммы можно определить оптимальные области ведения процесса.



90	4,02	4,47	4,68	4,9	22,7	25,2	26,4	27,6	69,7	77,4	81,1	84,8	37,2	41,4	43,4	45,3
120	3,72	4,13	4,33	4,52	21	23,3	24,4	25,5	64,4	71,5	74,9	78,4	34,4	38,2	40,1	41,9

Методами циклической вольтамперометрии изучено электрохимическое поведение меди в водном растворе сульфата натрия. В результате исследований установлен механизм электроокисления-восстановления меди и показано, что эффективное воздействие на процесс ионизации меди оказывает температура электролита. При низких температурах медь растворяется с образованием гидроксида меди, а при более высоких температурах с образованием оксидов металла. Рассчитана величина кажущейся энергии активации, которая свидетельствует о протекании процесса при низкой температуре в кинетическом, при более высокой - в диффузионном режимах.

Установлена возможность получения оксида меди(II) электролизом с использованием переменного тока промышленной частоты. Методом Зейделя-Гаусса-Малышева изучены зависимости выхода по току от плотности тока на титановом и медном электродах, концентрации электролита, температуры раствора и продолжительности электролиза. В результате исследований получена математическая модель выхода по току оксида меди(II). С использованием полученной модели процесса были построены номограммы для выхода по току оксида меди(II). С использованием номограммы определены оптимальные области ведения процесса.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Коробочкин В.В. Процессы получения нанодисперсных оксидов с использованием электрохимического окисления металлов при действии переменного тока: автореф. дисс. ... докт.хим.наук. –Томск, 2004. -45с.

2 Горбачев С.В. Влияние температуры на электролиз как кинетический метод исследования природы электрохимических процессов // Труды 4-го совещания по электрохимии. – М.: АН СССР, 1959. – С. 61-71.

3 Доспаев М.М., Малышев В.П., Каримова Л.М. Образование оксида меди(I) при электролизе переменным током промышленной частоты // Вестник Карагандинского университета (КарГУ), сер. хим. – 2009. – №4(56). – С. 4-11.

4 А.с. № 1060707 (СССР). Способ получения оксида меди // Бакеев М.И., Милицин В.В., Букетов Е.А. и др. Опубл. в Б.И., 1983. – № 46.

5 Пред. патент РК № 20739 от 25.11.2006 г. Способ получения оксида одновалентной меди // Доспаев М.М.

6 Доспаев М.М., Каримова Л.М., Баяшов А. Осаждение оксида меди(II) из основных сульфатов меди в условиях переменного тока // Тез. докл. II Межд. научно-техн. конф. «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». – Плес, Ивановская обл., 2010. – С. 129.

7 Доспаев М.М., Лисова И.В., Лу Н.Ю. Исследование влияния переменного тока на процессы образования оксидов меди // Сб. тр. Межд. научной конф. «Наука и образование – ведущий фактор стратегии Казахстан-2030». – Караганда, 1998. – С. 97-99.

8 Доспаев М.М., Баяшов А., Малышев В.П., Ибишев К.С. Электрохимический способ получения ультрадисперсного медного порошка // Международная школа семинар «Проблемы электрохимии XXI века». – Алматы, 2007. – С. 131.

9 Малышев В.П. Математическое описание результатов многофакторного эксперимента, проведенного по методу Зейделя-Гаусса // Вестник АН Каз ССР. – 1978. – № 4. – С. 31-38.

10 Доспаев М.М., Каримова Л.М., Малышев В.П., Баяшов А. Электролитическое образование наноразмерных частиц меди с участием каталитических систем // Тез. докл. II Межд. научно-техн. конф. «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». – Плес, Ивановская обл., 2010. – С. 130.

## REFERENCES

1 Korobochkin V.V. Processy poluchenija nanodispersnyh oksidov s ispol'zovaniem jelektrohimicheskogo okislenija metallov pri dejstvii peremennogo toka: avtoref. diss. ... dokt.him.nauk. Tomsk, **2004**. 45s. (in Russ.).

2 Gorbachev S.V. *Trudy 4-go soveshhanija po jelektrohimii*. – M.: AN SSSR, **1959**. S. 61-71. (in Russ.).

3 Dospaev M.M., Malyshev V.P., Karimova L.M. *Vestnik Karagandinskogo universiteta (KarGU), ser. him.* **2009**. №4(56). S. 4-11. (in Russ.).

4 A.s. № 1060707 (SSSR). *Sposob poluchenija oksida medi* // Bakeev M.I., Milicin V.V., Buketov E.A. i dr. *Opubl. v B.I.*, **1983**. № 46. (in Russ.).

5 Pred. patent RK № 20739 ot 25.11.**2006**. *Sposob poluchenija oksida odnovalentnoj medi* // Dospaev M.M. (in Russ.).

6 Dospaev M.M., Karimova L.M., Baeshov A. *Tez. dokl. II Mezhd. nauchno-tehn. konf. «Sovremennye metody v teoreticheskoy i jeksperimental'noj jelektrohimii»*. – Ples, Ivanovskaja obl., **2010**. S. 129. (in Russ.).

7 Dospaev M.M., Lisova I.V., Lu N.Ju. *Sb. tr. Mezhd. nauchnoj konf. «Nauka i obrazovanie – vedushhij faktor strategii Kazahstan-2030»*. – Karaganda, **1998**. S. 97-99. (in Russ.).

8 Dospaev M.M., Baeshov A., Malyshev V.P., Ibishev K.S. *Mezhdunarodnaja shkola seminar «Problemy jelektrohimii XXI veka»*. – Almaty, **2007**. S. 131. (in Russ.).

9 Malyshev V.P. *Vestnik AN Kaz SSR*. 1978. № 4. S. 31-38. (in Russ.).

10 Dospaev M.M., Karimova L.M., Malyshev V.P., Baeshov A. *Tez. dokl. II Mezhd. nauchno-tehn. konf. «Sovremennye metody v teoreticheskoy i jeksperimental'noj jelektrohimii»*. Ples, Ivanovskaja obl. **2010**. S. 130. (in Russ.).

## Резюме

*Доспаев Д.М., Фигуринене И.В., Доспаев М.М., Квон С.С.*

(<sup>1</sup>Қарағанды мемлекеттік техникалық университеті; <sup>2</sup> Қарағанды мемлекеттік медициналық университеті;

<sup>3</sup> Ж.Әбішев атындағы Химия-металлургия институты; <sup>1</sup>Қарағанды мемлекеттік техникалық университеті)

МЫС ТОТЫҒУЫН ЦИКЛДЫ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТР ӘДІСІМЕН ЗЕРТТЕУ ЖӘНЕ  
БЕЙТАРАП ЭЛЕКТРОЛИТТЕ АЙНЫМАЛЫ ТОҚТЫ ЭЛЕКТРОЛИЗБЕН ЕКІВАЛЕНТТІ

МЫС ТОТЫҒЫН СИНТЕЗДЕУ

Натрий сульфаты ерітінділеріндегі мыстың анодтағы іс- әрекеті циклды поляризациялық қисықтар түсіру әдісімен зерттелді. Зерттеулер нәтижелерінде мыстың электрлі тотығу – тотықсыздануының механизмі анықталды және мыстың иондану үрдісіне электролиттің температурасы мен әлеуеттің (потенциалдың) өрістеу жылдамдығының тиімді әсер беретіні көрсетілді.

Потенциал-динамикалық зерттеулердің нәтижелері ауыспалы токпен электролиздеу арқылы мыс (II) тотығын алу үшін қолданылды. Электролиздеу титанды сым және пластинкалы мыс электродтарды қолданумен жүргізілді.

Зерттеулер нәтижесінде мыс(II) тотығының ток бойынша шығымының математикалық үлгісі алынды. Үрдістің алынған үлгісін қолдану арқылы мыс тотығының ток бойынша шығымы үшін номограммалар тұрғызылды және үрдісті жүргізудің тиімді аймақтары анықталды.

**Тірек сөздер:** вольтамперометр, электролиз, мыс (I) тотығы.

## Summary

*Dospaev D.M., Figurinene I.V., Dospaev M.M., Kwon S.S.*

(<sup>1</sup>Karaganda State Technical University; <sup>2</sup>Karaganda State Medical University;

<sup>3</sup>Chemistry and Metallurgy Institute of name Zh.Abisheva; <sup>1</sup>Karaganda State Technical University)

### STUDY OF COPPER OXIDATION USING CYCLIC VOLTAMMETRY AND SYNTHESIS OF COPPER OXIDE (II) AC-ELECTROLYSIS IN NEUTRAL ELECTROLYTE

Anodic behavior of copper in solutions of sodium sulfate was studied by removing the cyclic polarization curves. The studies established the mechanism of electro-reduction of copper and it is shown that the effective impact on the process of ionization of copper have a potential sweep rate and temperature of the electrolyte.

The results of the potentiodynamic studies were used to obtain copper oxide (II) ac-electrolysis. Electrolysis was carried out using titanium wire and the copper plate electrodes.

As a result of researches the mathematical model of the current efficiency of cupric oxide (II). With the use of the resulting process models were constructed a nomogram for the current efficiency of copper oxide and the optimal management of the process.

**Keywords:** voltamperometriya, electrolysis, copper (I) oxide.

*Поступила 7.11.2013 г.*