

УДК 541.13:546.19

М.М. ДОСПАЕВ, А.К. БАЕШОВА, И.В. ФИГУРИНЕНЕ,
Д.М. ДОСПАЕВ, Е.И. МАЛАШКЕВИЧУТЕ

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПЕРЕМЕННОТОКОВОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОРОШКОВОГО ОКСИДА МЕДИ (I)

Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева;
Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби;
Карагандинский Государственный Технический Университет

Показана возможность получения оксида меди(I) промышленным переменным током. Получена математическая модель выхода по току оксида меди(I) при последовательном изучении влияния факторов методом Зейделя-Гаусса. Описана наиболее сложная форма экстремальной экспериментальной зависимости с фиксированным максимумом.

Порошок оксида меди(I) является основным компонентом в пасте ППВС, которую используют для пайки стальных деталей серийного производства на предприятиях автомобилестроения и специального машиностроения [1].

Порошки оксида меди(I) применяют в технике полупроводников в качестве катализатора для кислородного электрода топливного элемента с твердым электролитом химического реактива [2], для изготовления противоизносных присадок в качестве основного компонента, создающего эффект безызносности при трении.

Известны следующие способы получения оксида меди(I): пирометаллургический, химический, гидротермальный, электрохимический.

Пирометаллургический способ получения оксида меди(I) предусматривает обработку порошка меди в атмосфере технического азота при температуре 1273 К, нагрев и охлаждение проводят в атмосфере чистого азота [3].

Недостатками пирометаллургических методов является периодичность и низкая производительность метода, высокая себестоимость продукта, применение ручного труда. Низкая дисперсность порошка требует дополнительной стадии измельчения готовой продукции.

Химические методы основаны на восстановлении солей меди(II) из растворов сульфитом натрия, оксидом углерода, водородом, глюкозой или диоксидом серы. Недостатками химических методов являются низкая скорость и периодичность процессов, отсутствие автоматизации и механизации, повышенное содержание примесей и необходимость доизмельчения осадка.

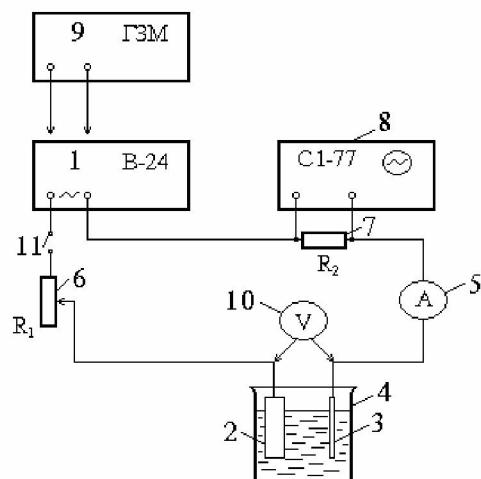
Гидротермальный способ основан на обработке медно-ацетатных пульп газообразным водородом при повышенном давлении и температуре в замкнутом цикле «выщелачивание – автоклавное осаждение» с количественной регенерацией растворителя [4, 5]. Однако данная технология отличается периодичностью процесса, использованием дефицитных исходных продуктов, повышенной взрывоопасностью в связи с применением газообразного водорода.

Электрохимические методы получения оксида меди(I) базируются на анодном окислении металлической меди в щелочном хлоридсодержащем растворе при плотности тока 100-1500 А/м². Основным преимуществом электрохимического метода является возможность получения осадка высокого качества с меньшим размером частиц, что исключает дополнительную стадию его обработки – доизмельчение. Однако недостаточная изученность электрохимических процессов, протекающих на электродах, механизма образования порошка, причин возникновения и методов устранения металлической меди и оксида меди(II) сдерживают промышленное развитие электрохимического метода получения оксида меди(I). Особое значение приобретает поиск режима процесса получения чистого порошка оксида меди(I), не содержащего металлическую медь

и оксид меди(II), и разработка технологии синтеза препарата с целью организации его промышленного производства.

Таким образом, с начала развития электрохимической технологии все пути совершенствования ее процессов сводились к изменению физико-химических условий электролиза, тогда как его основа – питающий ванну постоянный ток – долгое время остается неизменной. Использование постоянного тока ведет к большим материальным затратам из-за применения дорогостоящего и дефицитного оборудования – выпрямителя тока, а также дополнительным расходам на содержание обслуживающего персонала. В этой связи наибольший интерес представляют работы по исследованию электродных процессов при нестационарных электрохимических режимах. При электролизе с применением различных форм тока, отличных от постоянного, становится возможным проведение ряда электрохимических процессов с лучшими показателями [6, 7].

В настоящей работе изучено образование оксида меди(I) в определенных условиях при электролизе переменным током промышленной частоты. Электролиз проводили с применением проволочных титановых и пластинчатых медных электродов. Титановый электрод был использован исходя из способности титана образовывать вентильные оксидные пленки [8]. Схема установки электролизера, предназначенного для получения оксидов одновалентной меди промышленным переменным током, приведена на рисунке 1.



1 – источник переменного тока; 2 – медный электрод; 3 – титановый электрод; 4 – стеклянный электролизер; 5 – амперметр; 6 – переменное сопротивление – 6 Ом; 7 – сопротивление – 1 Ом; 8 – осциллограф; 9 – генератор переменного тока звуковой частоты; 10 – вольтметр; 11 – ключ;

Рис. 1. Электрическая схема установки электролизера для получения оксида меди(I) промышленным переменным током

При последовательном изучении влияния факторов методом Зейделя-Гаусса исследовано влияние плотности тока на титановом, медном электродах, концентрации смеси хлорида и гидроксида натрия, температуры электролита, частоты переменного тока на выход по току оксида меди(I). Были построены точечные графики частных зависимостей, которые приведены в таблице 1 и на рисунке 1.

На рисунке 1 а показаны данные, характеризующие влияние плотности тока на титановом электроде на выход по току оксида меди(I). По мере увеличения плотности тока в интервале 5000–16000 A/m² выход по току оксида меди(I) растет с 68,62 до 93,51% соответственно. Незначительное повышение плотности тока выше 16000 A/m² приводит к резкому снижению выхода по току оксида меди(I). По-видимому, при относительно высоких плотностях тока на титановом электроде образуется более рыхлая оксидная пленка, обладающая более низкими полупроводниковыми свойствами. Общий вид подобных зависимостей предлагается в форме с фиксированным положением максимума, x_0 , y_0 .

$$y = y_0 (x^{e/\ln x_0} e^{-x^{1/\ln x_0}})^n \quad (1)$$

где остается неизвестным показатель n .

При $n=1$ это уравнение приобретает некоторую каноническую форму, однако она не может быть универсальной для различного распределения экспериментальных данных – плавного с пологим максимумом при $0 < n \leq 1$ и резкого с острым максимумом при $n >> 1$. Поэтому рекомендуется обработка экспериментальных данных x_i, y_i путем линеаризации зависимости (1) с обозначением

$$X_i = x_i^{e/\ln x_0} e^{-x_i^{1/\ln x_0}} \quad (2)$$

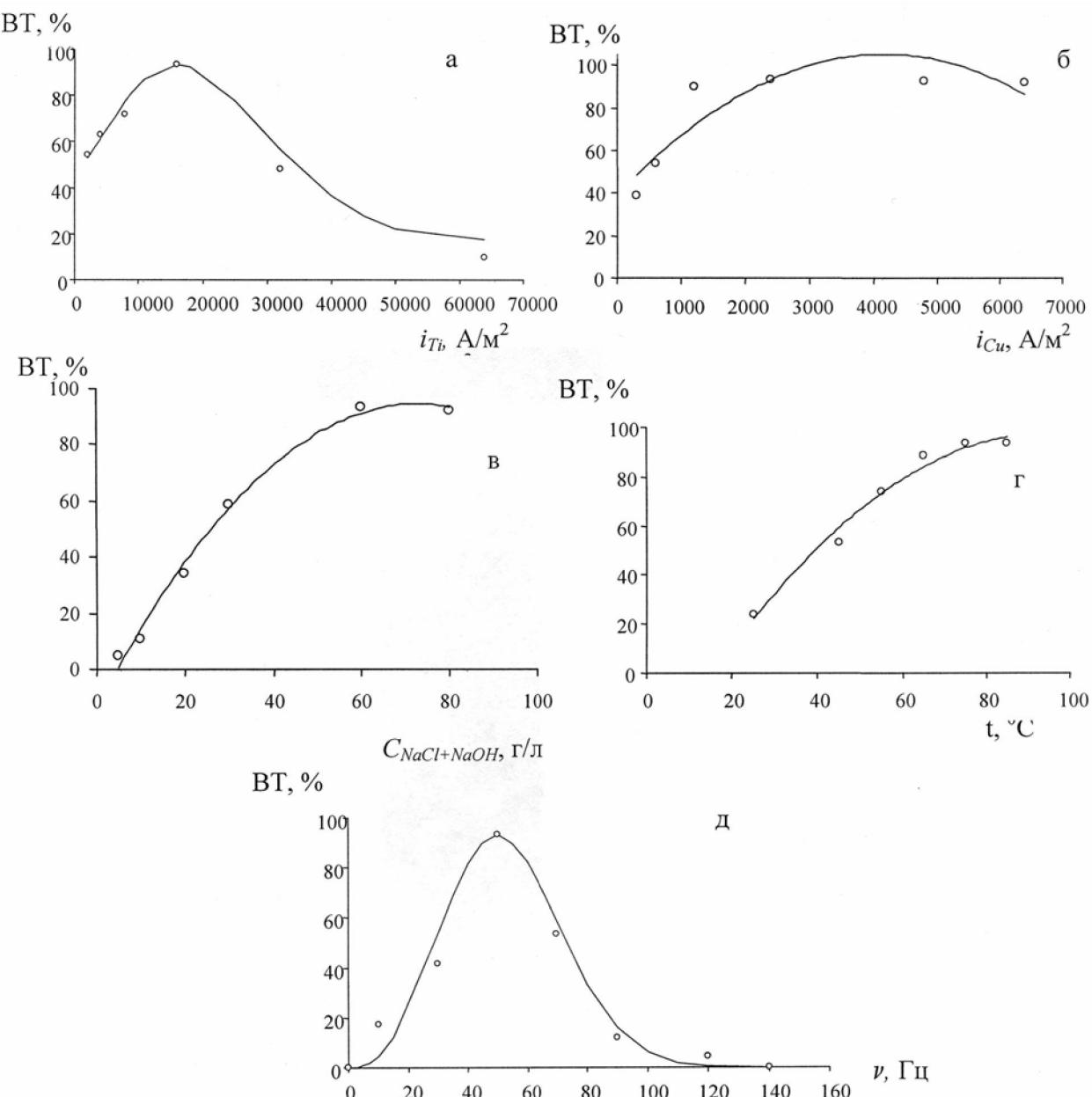
и ее логарифмированием

$$\ln y_i = \ln y_0 + n \ln X_i, \quad (3)$$

откуда находятся значения n_i для всех точек, кроме $x=0, y=0$ и x_0, y_0 . В результате получена зависимость BT от i_{Tb} (см. табл. 2).

Таблица 1. Зависимость экспериментальных (Э) и расчетных (Р) значений выхода по току (BT) оксида меди(I) от плотности тока на титановом (i_{Tb}), медном электродах (i_{Cu}), концентрации смеси хлорида и гидроксида натрия ($C_{NaCl+NaOH}$), температуры (t), частоты переменного тока (v)

Фактор		BT _Э , %	BT _Р , % из табл. 2	BT _Р , % (9)
i_{Tb} , А/м ² (i_{Cu} – 2400А/м ² , t -75 °C, $C_{NaCl+NaOH}$ – 60г/л, τ - 60 мин, v – 50 Гц)	2000	54,32	52,77	52,06
	4000	62,83	60,93	60,11
	8000	71,74	77,40	76,35
	16000	93,51	93,51	92,25
	32000	48,3	56,34	55,58
	64000	9,95	17,69	17,45
i_{Cu} , А/м ² (i_{Tb} – 16000А/м ² , $C_{NaCl+NaOH}$ – 60г/л, t -75 °C, τ - 60 мин, v – 50 Гц)	300	38,43	47,40	47,89
	600	51,72	55,83	56,41
	1200	92,78	70,53	71,27
	2400	93,51	91,29	92,25
	4800	93,27	98,25	99,28
	6400	92,78	77,29	78,10
$C_{NaCl+NaOH}$ г/л (i_{Tb} – 16000А/м ² , i_{Cu} – 2400А/м ² , t -75 °C, τ - 60 мин, v – 50 Гц)	5:1	4,87	0,715	0,72
	10:1	10,96	14,06	14,19
	20:1	34,11	37,69	38,03
	30:1	58,75	57,25	57,76
	60:1	93,51	91,43	92,25
	80:1	92,46	93,813	94,66
t , °C, (i_{Tb} – 16000А/м ² , i_{Cu} – 2400А/м ² , $C_{NaCl+NaOH}$ – 60г/л, τ – 60 мин, v – 50 Гц)	25	24,11	22,05	1,00
	45	53,31	59,43	22,23
	55	74,18	73,33	59,91
	65	88,32	84,02	84,69
	75	93,51	91,51	92,25
	85	93,38	95,81	96,58
v , Гц (i_{Tb} – 16000А/м ² , i_{Cu} – 2400А/м ² , $C_{NaCl+NaOH}$ – 60г/л, t – 75 °C, τ - 60 мин)	0	0	0	0
	10	17,3	4,6	4,54
	30	41,7	53,7	52,97
	50	93,51	93,51	92,25
	70	53,6	58,7	57,91
	90	11,8	15,8	15,58
	120	4,4	0,6	0,59
	140	0	0,02	0,019



Точки – экспериментальные данные; линии – по уравнениям (см.табл2);
 а – влияние плотности тока на титановом электроде; б – влияние плотности тока на медном электроде;
 в – влияние концентрации; г – влияние температуры; д – влияние частоты переменного тока

Рис. 1. Зависимости выхода по току оксида меди(I) от заданных факторов

Исследовано влияние плотности тока на медном электроде на выход по току оксида меди(I) (рис.1, б), при этом плотность тока на титановом электроде при получении оксида меди(I) поддерживалась на уровне 16000 A/m^2 .

Результаты проведенных исследований показывают, что в интервале плотностей тока на медном электроде $500\text{--}2400 \text{ A/m}^2$ выход по току оксида одновалентной меди повышается примерно на 60%, составляя при плотности тока 2400 A/m^2 – 93,51%. Увеличение плотности тока до 6000 A/m^2 практически не влияет на выход по току.

Образование оксида меди(I) при пропускании синусоидального переменного тока через медный и титановый электроды можно объяснить следующим образом. 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 с образованием ионов одновалентной меди:



Возможно образование комплексов меди(I) типа CuCl_4^{3-} и CuCl_3^{2-} , в водном растворе хлорид меди гидролизуется:



Кроме того, хлорид меди(I) в объеме раствора взаимодействует с OH^- ионами, образовавшимися в катодном полупериоде на титановом электроде:



В твердой фазе CuOH неустойчив и переходит в оксид одновалентной меди



На выход по току существенное влияние оказывает исходная концентрация смеси раствора хлорида и гидроксида натрия (рис.1, в). Невысокий выход по току оксида меди(I) (45%) в интервале концентрации $C_{\text{NaCl}+\text{NaOH}}$ от 5 до 40 г/л, по-видимому, можно объяснить одновременным образованием на поверхности электрода, наряду с оксидом меди(II) также и труднорастворимых соединений меди с хлором, которые приводят к частичной пассивации электрода. При высоких концентрациях хлорида натрия в приэлектродном слое образуются комплексы типа CuCl_3^{2-} и CuCl_2^- , поэтому пассивация медного электрода исключена. Выход по току оксида меди(I) при этом увеличивается до 93,51%. Дальнейшее повышение концентрации гидроксида натрия приводит к некоторому снижению выхода по току. Это, вероятно, связано с тем, что при увеличении концентрации гидроксида натрия в растворе образуется избыточное количество гидроксид-ионов, возрастает устойчивость гидроксокомплексов двухвалентной меди и происходит частичное образование оксида меди(II).

Температура раствора (рис. 1, г) смеси хлорида и гидроксида натрия существенно влияет на выход по току оксида меди(I). Так, при температурах до 40 °C скорость реакций (4) и (5) сравнительно низки, поэтому выход по току оксида меди(I) составляет лишь 49,85%. При температуре выше 75 °C выход по току достигает 93,8%. Таким образом, повышение температуры раствора хлорида и гидроксида натрия приводит к значительному ускорению реакции перехода неустойчивых хлоридных комплексов меди в оксид меди(I).

Характер зависимости от частоты переменного тока на выход по току оксида меди(I) описывается уравнением типа (1). Как показали исследования, самые высокие значения выхода по току достигаются при частоте переменного тока 50 Гц.

При низкой частоте переменного тока (от 0 до 30 Гц) выход по току составляет всего лишь 17,3-41,7%. По-видимому, при низких частотах на поверхности титанового электрода образуются оксидные пленки рыхлой структуры, которые не обеспечивают вентильные свойства титанового электрода. Это обеспечение реализуется при 50 Гц. При более высоких частотах (выше 50 Гц) выход по току уменьшается, что связано со снижением растворимости медного электрода в анодном полупериоде. Кроме того, низкий выход по току при высоких значениях частоты объясняется образованием оксидных пленок на титане, толщина которых значительно ниже тех, которые образуются в оптимальных условиях, что также приводит к ухудшению вентильных свойств электрода.

Адекватность частных зависимостей определяли по коэффициенту корреляции R и его значимости t_R (таблица 2).

2. Nakamura O., Adachi M. and others. Copper(I) oxide as oxygen electrode catalyst in a Solid electrolyte, fuel. cell. // Materials Research Bulletin, 1985.-V-20.-№3. -P.293-297.
3. Брауэр Г. Руководство по препаратной неорганической химии. – Л.: ИЛ, 1956, – 895с.
4. А.с. № 891565 СССР. Способ получения закиси меди. / Лебедь А.Б. Набойченко С.С. и др. // Опубл. в БИ, 1981.
5. Лебедь А.Б., Набойченко С.С. и др. Гидротермальное получение закиси меди // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. Орджоникидзе, 1982. – №5.-С.21-23.
6. Озеров А.М., Кривцов А.К., Хамаев В.А. Нестационарный электролиз. Волгоград.: Нижневолжская. 1972. 159 с.
7. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. -М.:Химия. -1977. -263 с.
8. Угай Я. А. Введение в химию полупроводников. -М.: Высшая школа. -1965. -334 с.
9. Малышев В.П. Математическое описание результатов многофакторного эксперимента, проведенного по методу Зейделя-Гаусса// Вестник АН Каз ССР.-1978.-№4.-С.31-38.
10. Малышев В.П. Кинетический и технологический анализ обобщающих математических моделей химико-металлургических процессов// Доклады Национальной академии наук РК.- 2008.-№2.-С.13-18.
11. Малышев В.П. К определению ошибки эксперимента, адекватности и доверительного интервала аппроксимирующих функций //Вестник МОН РК, НАН РК.- 2000.-№4.- С.22-30.
12. Предварительный патент РК № 20739 от 25.11.2006 . Доспаев М.М./ Способ получения оксида одновалентной меди.

*Доспаев М.М., Баешова А.К., Фигуринене И.В.,
Доспаев Д.М., Малашкевичуте Е.И.*

**МЫС(I) ТОТЫҒЫ ҰТАҒЫНЫҢ ТҮЗІЛУІНЕ ӘРТҮРЛІ АЙНЫМАЛЫТОҚТЫ
ЭЛЕКТРОЛИЗ ПАРАМЕТРЛЕРІНІҢ ӘСЕРІ**

Өндірістік айнымалы тоқпен мыс (I) тотығын алу мүмкіндігі көрсетілген. Зейдель-Гаусс әдісімен әртүрлі факторларды зерттей отырып мыс(I) тотығының тоқ шығымының математикалық үлгісі алынды. Анықталған максимумы бар қызылтаяң тәжірибелік тәуелділіктің аса күрделі формуласы өрнектелді.

*Dospaev M.M., Baechova A.K., Figurinene I.V.,
Dospaev D.M., Malachkeviche E.I.*

**EDUCATION COPPER OXIDE(I) AT ELECTROLYSIS BY
AN ALTERNATING CURRENT OF INDUSTRIAL FREQUENCY**

The opportunity of copper oxide (I) reception by an industrial variable current is shown. The mathematical model of an output on a current of copper oxide (I) is received at consecutive study of influence of the factors by a method Zeidele-Gausse. The most complex form of extreme experimental dependence with the fixed maximum is described.