

Сергеева О. В.,
Пивоваров А. А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ОБРАБОТКЕ РАСТВОРОВ CuSO_4 КОНТАКТНОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМОЙ

Представлены результаты исследования частиц из синтезированных катодных сухих осадков. Выявлено преобладание октаэдрических и кубоктаэдрических форм частиц при размерности, характерной для тонких и ультратонких порошков. Отмечено преобладание в них Cu_2O . Возможно управление в процессе синтеза размером частиц путем коррекции параметров процесса плазмохимической обработки, что является преимуществом данного метода.

Ключевые слова: ультратонкие порошки, плазмохимический синтез, частицы, октаэдры, кубоктаэдры.

1. Введение

В последнее время существенно увеличился спрос на порошкообразные оксиды одновалентной и двухвалентной меди. При этом интерес к их микро- и наноразмерным частицам обусловлен, прежде всего, широким спектром возможностей их практического применения. На сегодняшний день возможно использование Cu_2O , CuO при создании новых катализаторов для различных промышленных процессов, в качестве наполнителя для лаков и красок, Cu_2O применяется в производстве гальванических элементов, других областях техники и т. д. [1]. При этом характеристики и варианты их практического применения в значительной степени зависят от способа получения, который обычно определяет их структуру, размеры, физические и химические свойства и т. п. [2]. Таким образом, возникает необходимость в дополнительных исследованиях при разработке нового способа или метода получения порошкообразных оксидов, что является актуальным для данной работы.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Среди способов получения микро- и наночастиц большие группы образуют методы химического [3], электрохимического [4], электроимпульсного [5, 6], и плазмохимического [7, 8] синтеза, основанные на восстановлении ионов металла в растворах, в условиях, благоприятствующих последующей агрегации атомов и ионов с образованием наночастиц.

Каждая из этих групп имеет свои достоинства и недостатки, но использование плазмоэлектрохимического метода (с использованием обработки водных сред контактной низкотемпературной неравновесной плазмой (ННТП) пониженного давления [9]) позволяет использовать преимущества каждой из групп. Однако при этом возникает необходимость в получении дополнительных данных, характеризующих частицы, полученные вышеназванным способом.

3. Объект, цель и задачи исследования

В качестве объекта исследования рассматривались частицы, полученные при плазмохимической обработке растворов CuSO_4 в дистиллированной воде. Концентрация по Cu^{2+} не превышала 1 г/л.

Целью данной работы являлось определение характеристик частиц в процессе получения и после сушки. Для достижения поставленной цели:

- исследовался процесс получения осадка, образующегося на катоде, заглубленном в жидкость;
- проводилась оценка полученного осадка;
- определен состав и размеры полученных частиц.

4. Материалы и оборудование, использованные в ходе экспериментов

Структурные исследования проводились методом порошковой рентгеновской дифракции (ДРОН-2.0, $\text{Cu-K}\alpha$ излучение) при $T = 298$ К в соответствии с методикой.

Для получения изображений осадков при увеличении (до $\times 15000$ раз) использовался растровый электронный микроскоп РЭМ-106И. Изображение получали в режиме работы во вторичных электронах. Предельное остаточное давление в колонне микроскопа (в области пушки) не более $6,7 \cdot 10^{-4}$ Па ($5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.). Ток пушки 115 мА.

5. Результаты исследований характеристик осадка, образующегося при плазмохимической обработке раствора CuSO_4

Исследования проводились с использованием плазмохимического реактора [10]. Процесс протекал при давлении $P = 20$ кПа. Расстояние между поверхностью жидкости и анодом составляло 3 мм. В результате обработки получены частицы (рис. 1, 2), состоящие, как показывают результаты рентгеноструктурного анализа (рис. 3), преимущественно из Cu_2O , CuO и Cu .

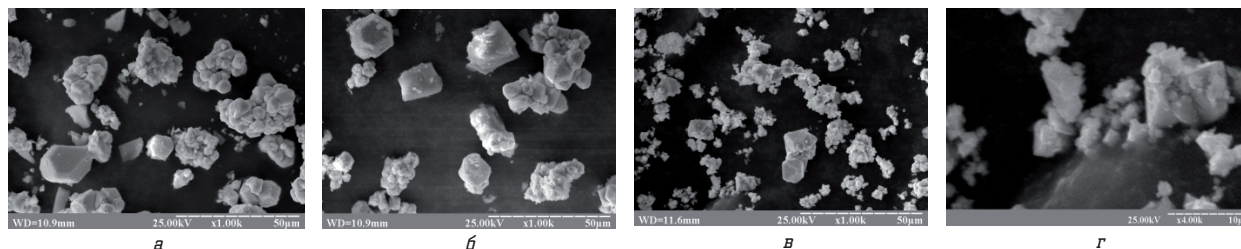


Рис. 1. Частицы, полученные при различных параметрах силы тока, I , А: а — $I = 200\text{--}250$ мА; б — $I = 140\text{--}200$ мА; в, г — $I = 80\text{--}140$ мА

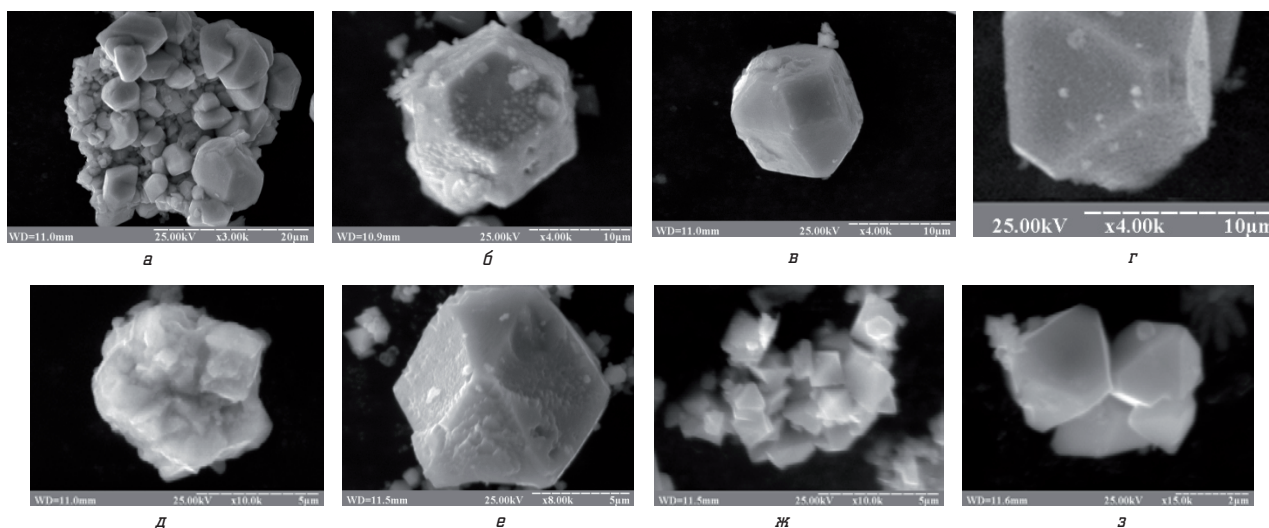


Рис. 2. Основные формы частиц, полученных в виде осадка катодного осадка: а — поликристаллический сrostок; б — усеченный кубоктаэдр; в — кубоктаэдр; г — усеченный октаэдр; д — сrostок кристаллический; е — кубоктаэдр; ж — октаэдры; з — усеченные октаэдры

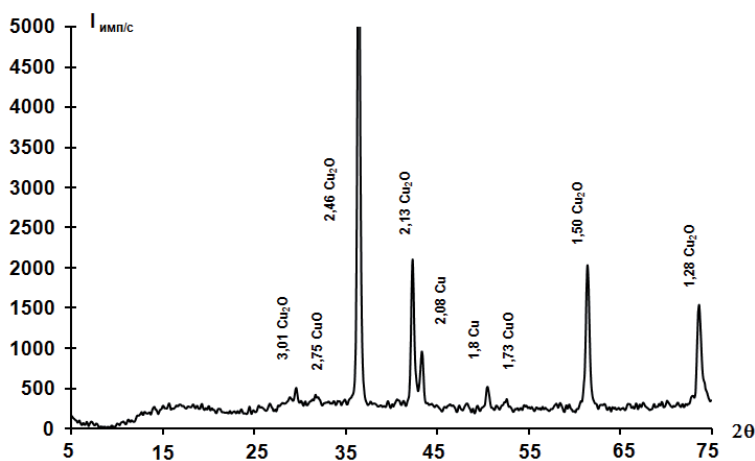


Рис. 3. Рентгеноструктурная дифрактограмма полученного осадка

В зависимости от силы тока процесса при одинаковой начальной концентрации Cu^{2+} в водном растворе получали осадки с различными размерными характеристиками частиц. После сушки при комнатной температуре были проведен рентгеноструктурный анализ и получены изображения с увеличением до 15000, что позволило оценить состав и размерные характеристики сухих осадков. Так при токе процесса $I = 200\text{--}250$ мА получали частицы, состоящие из сrostков кристаллов, размеры которых не превышали 30 мкм, при $I = 140\text{--}200$ мА получали кристаллы до 15 мкм, при $I = 80\text{--}140$ мА средний размер кристаллов не превышал 5 мкм.

6. Обсуждение характеристик полученных частиц

Рассмотрим структуру частиц, представленных на рис. 1, где самые крупные частицы, представлены преимущественно в виде сrostков более мелких кристаллов (наиболее характерные из которых представлены на рис. 2, а, д). Очевидно, что образование многочисленных центров кристаллизации при одновременном интенсивном выделении водорода на катоде способствует тому, что ходит снижение скорости роста кристалликов на катоде. При более высоких параметрах силы тока наблюдается рост отдельных кристаллов (преимущественно в виде октаэдров и кубоктаэдров (рис. 2, б, в, з, е), величина которых доходит до 10–15 мкм. Снижение величины силы тока приводит к уменьшению размеров частиц — как отдельных кристаллов, так и их сrostков, которые в этом случае представляют собой преимущественно октаэдрические структуры, самые крупные из которых 1–2 мкм, более мелкие — 100–200 нм (рис. 2, ж, з).

Результаты рентгеноструктурного анализа (рис. 3) показывают, что при данных условиях получения осадка, поверхность образующихся частиц состоит преимущественно из Cu_2O .

7. Выводы

На основании проведенных исследований можно отметить, что:

— Величина полученных частиц осадка может изменяться в достаточно широких пределах.

— При этом изменение параметров процесса, особенно снижение силы тока процесса и соответственно, снижение плотности тока на катоде, приводит к уменьшению размеров образующихся частиц и повышению однородности осадка, что подтверждается результатами электронно-микроскопических исследований синтезированных катодных осадков.

— Это позволяет управлять процессом синтеза частиц путем корректирования параметров процесса плазмохимической обработки, что благодаря его конструктивному оформлению не вызывает затруднений и является наряду с возможностью использования сильно разбавленных растворов преимуществом данного метода.

Литература

1. Ершов, Б. Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства [Текст] / Б. Г. Ершов // Российский химический журнал. — 2001. — Т. XLV, № 3. — С. 20–30.
2. Dhas, N. A. Synthesis, characterization, and properties of metallic copper nanoparticles [Text] / N. A. Dhas, C. P. Raj, A. Gedanken // Chemistry of Materials. — 1998. — Vol. 10, № 5. — P. 1446–1452. doi:10.1021/cm9708269
3. Kear, B. H. Chemical processing and applications for nanostructured materials [Text] / B. H. Kear, P. R. Strutt // Nano-Structured Materials. — 1995. — Vol. 6, № 1–4. — P. 227–236. doi:10.1016/0965-9773(95)00046-1
4. He, W. Characterization of ultrafine copper powder prepared by novel electrodeposition method [Text] / W. He, X. Duan, L. Zhu // Journal of Central South University of Technology. — 2009. — Vol. 16, № 5. — P. 708–712. doi:10.1007/s11771-009-0117-0
5. Lee, W. M. Metal/Water chemical reaction coupled pulsed electrical discharge [Text] / W. M. Lee // Journal of Applied Physics. — 1991. — Vol. 69, № 10. — P. 6945–6951. doi:10.1063/1.348931
6. Рутберг, Ф. Г. Исследование физико-химических свойств наночастиц, полученных с помощью импульсных электрических разрядов в воде [Текст] / Ф. Г. Рутберг, В. В. Гусаров, В. А. Коликов и др. // Журнал технической физики. — 2012. — Т. 82, № 12. — С. 33–36.
7. Лепешев, А. А. Плазмохимический синтез нанодispersных порошков и полимерных нанокомпозитов [Текст] / А. А. Лепешев, А. В. Ушаков, И. В. Карпов. — Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2012. — 328 с.
8. Samukawa, S. The 2012 Plasma Roadmap [Text] / S. Samukawa, M. Hori, S. Rauf, K. Tachibana, P. Bruggeman, G. Kroesen // Journal of Physics D: Applied Physics. — 2012. — Vol. 45, № 25. — P. 253001. doi:10.1088/0022-3727/45/25/253001
9. Сергеева, О. В. Получение микро- и наноразмерных соединений меди путем плазмохимической обработки растворов [Текст] / О. В. Сергеева // Технологический аудит и резервы производства. — 2014. — № 5/3(19). — С. 19–22. doi:10.15587/2312-8372.2014.27943
10. Сергеева, О. В. Факторы, влияющие на характер плазменного разряда с электролитным катодом при фиксированном давлении [Текст] / О. В. Сергеева, А. А. Пивоваров // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. — 2015. — № 3/6(75). — С. 31–35. doi:10.15587/1729-4061.2015.44243

ДОСЛІДЖЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ЧАСТИНОК, ЯКІ ОТРИМАНО ОБРОБКОЮ РОЗЧИНІВ $CuSO_4$ КОНТАКТНОЮ НЕРІВНОВАЖНОЮ ПЛАЗМОЮ

Представлені результати дослідження часток з синтезованих катодних сухих осадів. Виявлено переважаючі форми частинок у вигляді октаєдрів і кубоктаєдрів при розмірності, характерною для тонких і ультратонких порошків. Відзначено переважаючі в них Cu_2O . Можливо управління в процесі синтезу розміром частинок шляхом корекції параметрів процесу плазмохімічної обробки, що є перевагою даного методу.

Ключові слова: ультратонкі порошки, плазмохімічний синтез, частки, октаєдри, кубоктаєдри.

Сергеева Ольга Вячеславовна, кандидат технических наук, доцент, кафедра технологии неорганических веществ и экологии, Украинский государственный химико-технологический университет, Днепрпетровск, Украина, e-mail: ov.sergeeva@mail.ru.

Пивоваров Александр Андреевич, доктор технических наук, профессор, кафедра технологии неорганических веществ и экологии, Украинский государственный химико-технологический университет, Днепрпетровск, Украина.

Сергеева Ольга Вячеславовна, кандидат технічних наук, доцент, кафедра технології неорганічних речовин та екології, Український державний хіміко-технологічний університет, Дніпропетровськ, Україна.

Пивоваров Олександр Андрійович, доктор технічних наук, професор, кафедра технології неорганічних речовин та екології, Український державний хіміко-технологічний університет, Дніпропетровськ, Україна.

Sergeyeva Olga, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipropetrovsk, Ukraine, e-mail: ov.sergeeva@mail.ru.

Pivovarov Alexander, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipropetrovsk, Ukraine