

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ МЕДИ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОДНОЙ ПАРЫ МЕДЬ–ТИТАН ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ

© А. Баешов<sup>1</sup>, А. К. Баешова<sup>2</sup>, А. Н. Жылысбаева<sup>3</sup>,  
А. С. Кадирбаева<sup>2</sup>, Р. Н. Нурдиллаева<sup>4,\*</sup>

<sup>1</sup> Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского,  
050010, Казахстан, г. Алматы, ул. Кунаева, д. 142

<sup>2</sup> Казахский Национальный университет им. аль-Фараби,  
050040, Казахстан, г. Алматы, пр. аль-Фараби, д. 71

<sup>3</sup> Южно-Казахстанский государственный педагогический университет,  
160012, Казахстан, г. Шымкент, ул. А. Байтурсынова, д. 13

<sup>4</sup> Международный казахско-турецкий университет им. Ходжи Ахмеда Ясави,  
161200, Казахстан, г. Туркестан, пр. Б. Саттарханова, д. 29

\* E-mail: raushan.nurdillayeva@ayu.edu.kz

Поступила в Редакцию 26 января 2022 г.

После доработки 12 июля 2022 г.

Принята к публикации 12 июля 2022 г.

*Показана возможность получения порошков меди при использовании переменного тока промышленной частоты. Электрохимическая цепь состояла из двух электролизеров, параллельно соединенных между собой. В каждом электролизере была установлена электродная пара медь–титан. Электролитом служил водный раствор, содержащий сульфат меди(II). В электролизере 1 в процессе электролиза медный электрод растворяется в положительном полупериоде с образованием  $\text{Cu}^{2+}$ , которые восстанавливаются на титановом электроде до  $\text{Cu}^0$  в виде дисперсного порошка. В электролизере 2 в этом полупериоде процесс электролиза не протекает. При изменении направления тока электролиз осуществляется только в электролизере 2. Установлено, что при изменении плотности тока в интервале  $10\text{--}75 \text{ кА}\cdot\text{м}^{-2}$  выход по току  $\text{Cu}^0$  в каждом электролизере увеличивается от 31 до 85.2%. При изменении концентрации  $\text{Cu}^{2+}$  в пределах  $5\text{--}10 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$  выход по току  $\text{Cu}^0$  в каждом электролизере повышается до 84.2%. В результате процесса формируются ультрадисперсные порошки меди. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что средние размеры частиц порошков меди не превышают 1 мкм.*

Ключевые слова: переменный ток; поляризация; полупериоды; медный электрод; титановый электрод; ультрадисперсные медные порошки

DOI: 10.31857/S0044461822050085, EDN: DJASJJ

Ультрадисперсные порошки меди, которые широко применяются при изготовлении деталей сложной

конфигурации, в основном получают электрохимическими способами [1, 2]. В условиях поляризации по-

стоянным током получение порошков меди с высокой дисперсностью затруднено, так как происходит агломерация частиц. Данную проблему можно решить, используя поляризацию нестационарными токами, в частности, переменным током [3–7].

Цель работы — изучение процесса образования медных порошков в условиях поляризации электродной пары медь–титан промышленным переменным током частотой 50 Гц с использованием процессов, протекающих в двух полупериодах.

### Экспериментальная часть

Электрохимические исследования проводили в двух электролизерах, соединенных параллельно. Схема установки для получения порошков меди представлена на рис. 1. Установка состоит из двух электролизеров 1, 2, двух медных пластин 3 и титановых электродов в виде проволоки 4. Электролитом служил раствор, содержащий  $\text{Cu}^{2+}$  с концентрацией 5–30 г·л<sup>-1</sup> и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — 100 г·л<sup>-1</sup>. В работе применяли  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а, АО «ЛенРеактив»),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (х.ч., ООО «Сигма Тек») без дополнительной очистки. В качестве электродов использованы Cu (99.99%) и Ti (99.70%) (LD Didactic GmbH). Для приготовления растворов применяли дистиллированную воду, полученную с помощью электрического аквадистиллятора ДЭ-М (ООО «Завод «Электромедеоборудование»). Поляризацию проводили в интервале плотностей тока на титановом электроде  $i_{\text{Ti}} = 10\text{--}125 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-2}$ , на медном электроде  $i_{\text{Cu}} = 150 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ .

Переменный ток от сети к электрохимическим ячейкам подается через лабораторный автотрансформатор TDGC29-2KVA (Matrix Technology INC), с

помощью которого регулируются напряжение и ток, значение тока измеряется амперметрами переменного тока Э 538 (ООО «Эталон Прибор»).

Следует отметить, что в том случае, когда медный электрод в первом электролизере является анодом (положительный полупериод переменного тока), он растворяется с образованием  $\text{Cu}^{2+}$ . На титановом электроде, служащем катодом, в этом полупериоде  $\text{Cu}^{2+}$  восстанавливается с образованием частиц порошков меди.

При смене направления тока медный электрод становится катодом, а титановый электрод, расположенный напротив, анодом. Поверхность титана покрыта пленкой  $\text{Ti}_x\text{O}_x$ , обладающей полупроводниковыми свойствами, поэтому изменение направления тока способствует прекращению потока электронов через электрохимическую цепь. Ток в общей электрохимической цепи начинает протекать через электролизер 2, в нем процессы повторяются. В данных условиях титан является вторым электродом, а также благодаря образованию на его поверхности оксидной пленки выполняет и роль диода.

Таким образом, в результате проведения процесса под воздействием переменного тока дисперсные частицы меди образуются на титановых катодах в обоих электролизерах.

По окончании экспериментов медные порошки, образовавшиеся в двух электролизерах, были отделены от электролита фильтрацией, подвергались сушке в среде аргона (аргон газообразный для лабораторий, 99.993%, ТОО «Техгазсервис-ТАУ»). Порошки анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа (JSM-6610 LV, JEOL Ltd) для определения размеров и формы частиц.

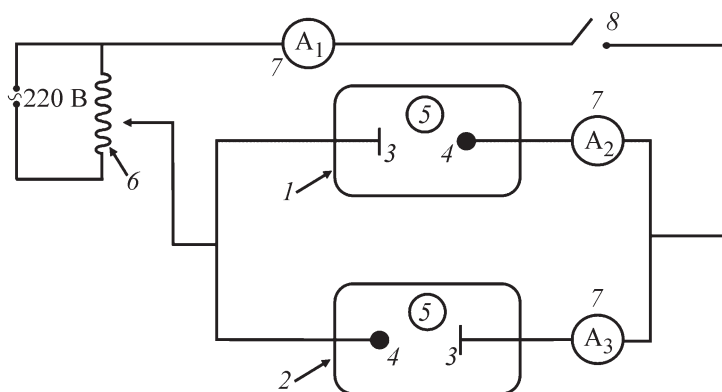


Рис. 1. Принципиальная схема установки для получения медного порошка.

1 — электролизер 1, 2 — электролизер 2, 3 — медные электроды, 4 — титановые электроды, 5 — электролит, 6 — лабораторный автотрансформатор, 7 — амперметры, 8 — ключ.

### Обсуждение результатов

Обнаружено, что выход по току порошка меди зависит от плотности тока. Зависимость выхода по току порошка меди от плотности тока на титано-

вом электроде в каждом электролизере в интервале 10–125  $\text{кА}\cdot\text{м}^{-2}$  в двух полупериодах переменного тока показана в табл. 1. При плотностях тока 10–75  $\text{кА}\cdot\text{м}^{-2}$  выход по току порошка меди увеличивается от 31.0 до 85.2%. При значениях плотности тока вы-

**Таблица 1**

Влияние плотности тока на титановом электроде на выход по току порошка меди при поляризации электродной пары медь–титан переменным током ( $i_{\text{Cu}} = 150 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 100 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ ,  $\text{Cu}^{2+} = 15 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ ,  $\tau = 30 \text{ мин}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Плотность тока на титановом электроде, $\text{кА}\cdot\text{м}^{-2}$	Выход по току порошка меди, %	
	в электролизере 1	в электролизере 2
10	31.0	33.0
25	58.0	52.2
50	74.2	71.0
75	85.2	85.0
100	71.4	71.0
125	63.8	64.5

**Таблица 2**

Влияние концентрации  $\text{Cu}^{2+}$  в электролите на выход по току порошка меди при поляризации электродной пары медь–титан переменным током ( $\text{H}_2\text{SO}_4 = 100 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ ,  $i_{\text{Cu}} = 150 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$ ,  $i_{\text{Ti}} = 75 \text{ кА}\cdot\text{м}^{-2}$ ,  $\tau = 30 \text{ мин}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Концентрация $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$	Выход по току порошка меди, %	
	в электролизере 1	в электролизере 2
5	66.0	59.0
10	84.2	80.0
15	78.0	72.0
20	55.0	52.0
25	46.0	45.0
30	40.0	35.0

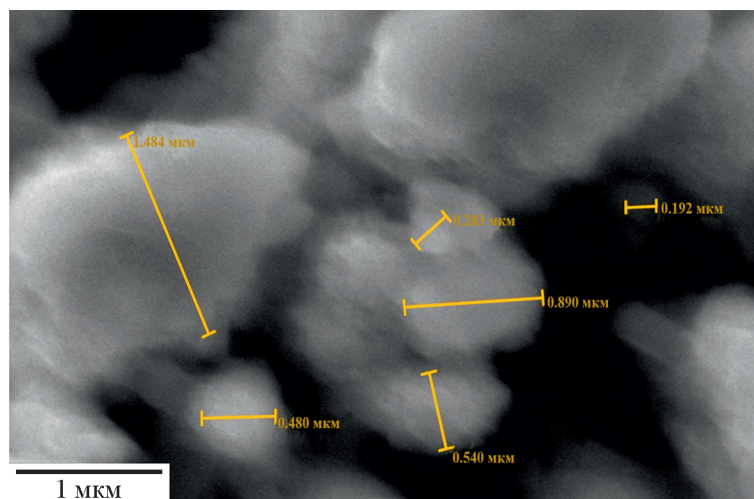


Рис. 2. Микрофотография порошков меди, полученных в результате электролиза под действием переменного тока.

ше  $75 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-2}$  (табл. 1) выход по току порошка меди снижается.

Значения выхода по току порошка меди, полученные во втором электролизере, увеличиваются в пределах 33–85% в зависимости от плотности тока, т. е. незначительно отличаются от таких же значений, полученных в электролизере 1.

При увеличении концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в интервале  $5\text{--}10 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$  выход по току порошка меди увеличивается в электролизере 1 в интервале 66.0–84.2% (табл. 2). Однако при дальнейшем увеличении концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  до  $30 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$  выход по току порошка меди уменьшается, что связано с образованием компактных осадков меди. Значения выхода по току порошка меди в электролизере 2 сопоставимы со значениями выхода по току порошка меди в электролизере 1.

В результате электролиза образуются сферические частицы размером менее 1 мкм (рис. 2). Следует отметить, что порошки меди, полученные в условиях электролиза переменным током, характеризуются значительно большей дисперсностью (более чем на 2 порядка) по сравнению с порошками, полученными в условиях классического электролиза постоянным током.\*

### Выводы

Результаты исследования позволяют сделать вывод о возможности получения ультрадисперсных порошков меди электролизом при поляризации переменным током с достаточно высокими выходами по току. Использование электродной пары медь–титан и проведение электролиза в двух параллельно соединенных электролизерах способствует формированию порошка в обоих полупериодах (в положительном и отрицательном) переменного тока. Применение предлагаемой схемы электрохимической цепи позволяет повысить выход порошка практически в 2 раза по сравнению с электролизом, проведенным только в одном электролизере. Поляризация переменным током способствует формированию порошков с размером частиц, не превышающим 1 мкм.

### Благодарности

Исследования методом сканирующей электронной микроскопии проведены с использованием оборудования ресурсных центров Института топлива,

\* Номберг М. И. Производство медного порошка электролитическим способом. М.: Металлургия, 1971. 134 с.

катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского. Выражаем благодарность руководителю лаборатории физических методов исследования ИТКЭ им. Д. В. Сокольского кандидату химических наук, старшему научному сотруднику А. Р. Бродскому и его сотрудникам за оказанную помощь.

### Финансирование работы

Исследования проведены в соответствии с календарным планом проекта AP 08856929 при финансовой поддержке Министерства науки и образования РК.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация о вкладе авторов

А. Баешов и А. К. Баешова определили цель исследования, основную концепцию работы, теоретически обосновали возможность образования порошков меди при поляризации переменным током; А. Баешов разработал электрохимическую схему для получения порошка меди в двух полупериодах переменного тока; А. К. Баешова занималась подбором методики эксперимента, материалов электродов; А. Н. Жылысбаева проводила предварительные исследования, в которых было изучено влияние природы и концентрации электролита на выход по току порошка меди; А. С. Кадирбаева готовила электродные материалы, изучала влияние исходной концентрации ионов меди на выход по току порошка; Р. Н. Нурдиллаева изучала влияние плотности тока на выход по току порошка меди, участвовала в обработке и интерпретации результатов экспериментов.

### Информация об авторах

Баешов Абдуали, д.х.н., проф., академик Национальной академии наук Республики Казахстан  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0745-039X>

Баешова Ажар Коспановна, д.т.н., проф., академик Международной академии информатизации  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9076-8130>

Жылысбаева Акжолдыр Нурдиллаевна, к.х.н., доцент  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9114-7582>

Кадирбаева Алтынай Сарсеновна, PhD по специальности «химическая технология неорганических веществ»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0702-1114>

Нурдиллаева Раушан Нурдиллакызы, к.х.н., проф.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9444-737X>

### Список литературы

- [1] Либенсон Г. А., Лопатин В. Ю., Комарницкий Г. В. Процессы порошковой металлургии. Т. 1. Производство металлических порошков. М.: МИСИС, 2001. С. 191–256.
- [2] Герман Р. Порошковая металлургия от А до Я. Долгопрудный: ИД Интеллект, 2009. С. 293–306.
- [3] Shafiei Fatemeh K. T., Jafarzadeh K., Madram A. R., Nikolic N. D. A Novel route for electrolytic production of very branchy copper dendrites under extreme conditions // J. Electrochem. Soc. 2021. V. 168. N 4. ID 043502. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abf064>
- [4] Nekouei R. K., Rashchi F., Ravanbakhsh A. Copper nanopowder synthesis by electrolysis method in nitrate and sulfate solutions // Powder Technol. 2013. V. 250. P. 91–96. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.10.012>
- [5] Pavlovic M. G., Pavlovic Lj. J., Maksimovic V. M., Nikolic N. D., Popov K. I. Characterization and morphology of copper powder particles as a function of different electrolytic regimes // Int. J. Electrochem. Sci. 2010. V. 5. N 12. P. 1862–1878.
- [6] А. с. 1441830 СССР. Способ получения медного порошка по методу Баешова–Журинова.
- [7] Bayeshov A., Bayeshova A. K., Abizhanova D. A. Formation of copper powders in the half period of alternating current // Orient. J. Chem. 2019. V. 35. N 2. P. 689–693. <http://dx.doi.org/10.13005/ojc/350225>
-