

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ МИКРОЧАСТИЦ ОКСИДА МЕДИ(II) С МОРФОЛОГИЕЙ ПРЯМОУГОЛЬНЫХ ШЕСТИГРАННИКОВ

© 2021 г. Е. О. Андрийченко*, В. И. Зеленов, В. Е. Бовыка, Н. Н. Буков

Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская 149, Краснодар, 350040 Россия

*e-mail: leka91@mail.ru

Поступило в Редакцию 27 февраля 2021 г.

После доработки 27 февраля 2021 г.

Принято к печати 11 марта 2021 г.

Термическим разложением оксалата меди(II), синтезированного электролизом раствора щавелевой кислоты с растворимым медным анодом в импульсном режиме, получены микрочастицы оксида меди(II). По данным растровой электронной микроскопии, частицы имеют форму прямоугольных шестигранников длиной 0.2–5 мкм, которые образуют сростки сложной нерегулярной формы и обладают пористой структурой. Для достижения желаемой морфологии микрочастиц оксида меди(II) оптимально использование системы растворителей вода–диметилформамид с объемным соотношением компонентов 1:1.

Ключевые слова: электрохимический синтез, оксалат меди(II), оксид меди(II), микроструктура, растровая электронная микроскопия

DOI: 10.31857/S0044460X2104020X

Нано- и микрочастицы на основе соединений *d*-металлов широко используются в качестве функциональных материалов. Микро-/наночастицы оксида меди(II) находят применение в медицине при изготовлении биологических сенсоров, в технике – как ценный материал для литий-ионных и солнечных батарей; хорошо известны их каталитические, антиоксидантные и противомикробные свойства [1–5]. Морфология микро-/наночастиц во многом определяет их свойства [1, 4, 6]. В последние годы активно ведутся исследования по выявлению факторов, оказывающих влияние на размер частиц и форму иерархических структур на их основе [1–2, 4–8].

Частицы оксида меди, полученные термолитом оксалата, по форме и размеру мало отличаются от частиц оксалата, следовательно, морфология конечного продукта напрямую зависит от структур-

ных особенностей прекурсора и способа его получения. Использование оксалата меди(II) в качестве исходного для получения CuO обусловлено простотой и доступностью метода термолитиза [2–3, 9].

На морфологию получаемых структур влияют такие параметры электрохимического синтеза, как температура, время осаждения, состав раствора электролита, интенсивность перемешивания, а также напряжение и плотность электрического тока [10–13].

Метод электрохимического синтеза предоставляет возможность тонкой настройки параметров процесса [14–15] и поэтому перспективен для получения прекурсоров нано- и микроразмерных материалов с заданной структурой. При электрохимическом синтезе нано-/микрочастиц используются, как правило, водные системы, в то время как от растворителей, обладающих высокой координ-

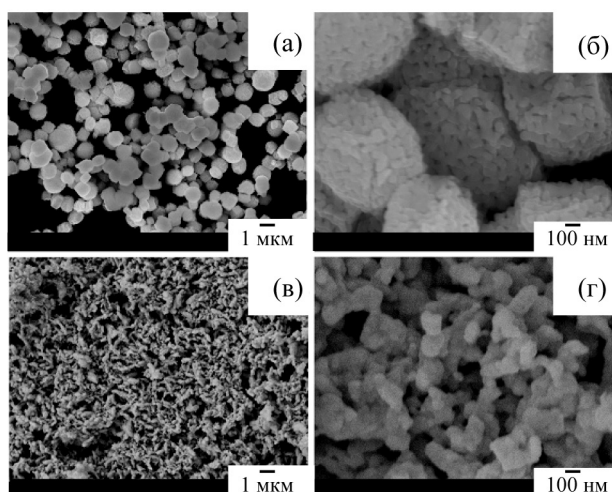


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения частиц CuO, полученных с применением метода осаждения в водном растворе (а, б) и в смеси растворителей вода–ДМФА (в, г).

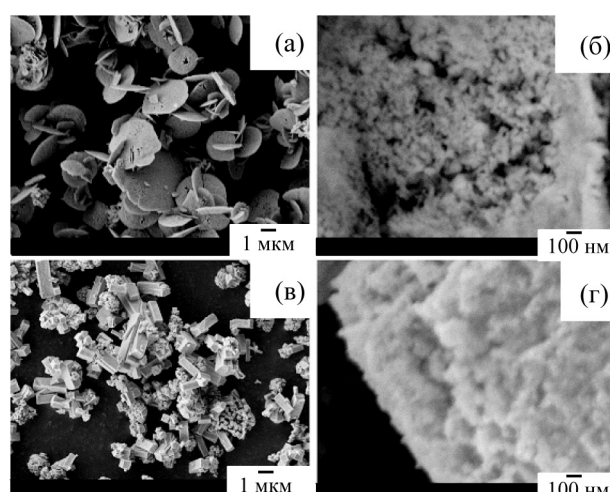


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения частиц CuO, полученных электрохимическим синтезом в водном растворе (а, б) и в смеси растворителей вода–ДМФА (в, г).

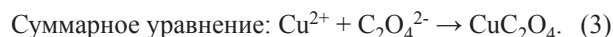
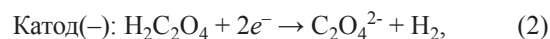
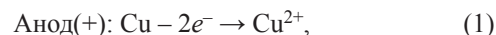
нирующей способностью, можно ожидать существенного влияния на механизм нуклеации, роста и агрегирования частиц и соответственно на их размер и форму.

Нами исследовано влияние высокодонорного растворителя (ДМФА) на электрохимический синтез оксалата меди – прекурсора оксида меди(II), на морфологию конечного продукта синтеза и выявлены оптимальные условия получения полиэдральных микроструктур.

Образцы, полученные электрохимическим синтезом, сопоставлены с образцами, полученными классическим методом осаждения [9]. Частицы оксида меди(II), полученные с применением метода осаждения в водном растворе (рис. 1а, б), имеют пластинчатую форму, диаметр ~100 нм, и формируют агрегаты размером 1–2 мкм, форма которых близка к сферической. Замена воды на смесь растворителей вода–ДМФА (1:1, об.) приводит к образованию агрегированных укрупненных частиц размером ~200 нм (рис. 1в, г). Формирования регулярных микроструктур при этом не наблюдается, частицы сильно подвержены агрегации, предположительно, вследствие высокой скорости перенасыщения раствора при смешивании реагирующих компонентов [16].

Проведенный нами электрохимический синтез оксалата меди(II) может быть описан уравнения-

ми (1)–(3), возможная сольватация в уравнениях не учитывается.



Состав электролитной системы (растворитель, концентрация лиганда) подобраны таким образом, чтобы обеспечить правомерность сопоставления результатов электрохимического синтеза с результатами, полученными методом осаждения. Данные ИК спектроскопии и количественного анализа свидетельствуют о том, что все образцы оксалата меди(II) идентичны по строению и составу независимо от способа получения.

Было отмечено, что при электрохимическом синтезе ДМФА способствует образованию оксидных пленок на электродах. По этой причине использование систем с объемной долей ДМФА более 50% нерационально вследствие возможного загрязнения осадка оксалата оксидом меди.

При плотности тока, превышающей 6 мА/см², начинается эрозия электродов, что приводит к загрязнению оксалата меди порошком металла, а при меньших значениях плотности тока скорость электрохимического синтеза заметно уменьшается. Использование импульсного режима позволило избежать явления солевой поляризации элект-

рода, наблюдаемого при проведении электролиза при постоянном токе. Ранее было показано, что выбор режима электролиза (при постоянном токе или импульсного) не влияет на состав продукта синтеза [17].

Изменение состава растворителя заметно сказывается на морфологии микрочастиц. Термолизом оксалата меди, синтезированного в водном растворе, были получены пластины CuO диаметром 1–10 мкм (рис. 2а, б). В смеси растворителей вода–ДМФА (1:1) формируются частицы в виде прямоугольных шестигранников с довольно широким распределением по размерам (0.2–5 мкм), образующие сростки сложной формы (рис. 2в, г). При высоком разрешении заметно, что в обоих случаях частицы обладают пористой структурой.

Разница в морфологии микрочастиц, полученных методом электрохимического синтеза в присутствии ДМФА и без него, может быть обусловлена более высокой вязкостью ДМФА по сравнению с водой, а также его комплексообразованием с ионами меди. Эти факторы снижают скорость генерации оксалата и влияют на рост его частиц в растворе.

Вторичная пористая структура оксида меди(II) формируется на этапе термолиза в результате выделения газообразных продуктов, так как частицы оксалата в обоих случаях обладают гладкой поверхностью, что свидетельствует о их монокристаллическом строении. Можно предположить, что рост частиц оксалата меди(II) происходит преимущественно по диффузионному механизму, хотя формирование сростков указывает на одновременное протекание агрегации.

Таким образом, оксалат меди(II), полученный методом электрохимического синтеза в водно-органической среде, может быть успешно использован в качестве прекурсора пористых микрочастиц оксида меди(II) с морфологией прямоугольных шестигранников, в то время как применение метода осаждения в сопоставимых условиях не позволяет добиться такого результата. Состав растворителя, в частности, присутствие компонента с высоким донорным числом (ДМФА), оказывает заметное влияние на структуру конечного продукта синтеза, что может быть использовано для получения материалов на основе CuO с заданными свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записывали на ИК Фурье-спектрометре Bruker Vertex 70 в области 400–4000 cm^{-1} . Микрофотографии получали с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-7500F. Количество меди в синтезированных образцах определяли методом трилометрического титрования с мурексидом, количество оксалат-иона – методом кислотно-основного титрования после проведения реакции ионного обмена между соединением и катионитом КУ-2-8 в Н-форме, подготовленным по стандартной методике [18].

Использовали коммерческие реактивы: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, KCl (ЧДА), безводный ДМФА (Merck), и электроды, изготовленные из меди марки М00.

Оксалат меди(II). Метод осаждения. а. Синтез выполняли по модифицированной методике [9]. К раствору 0.9 г (7.1 ммоль) дигидрата щавелевой кислоты в 40 мл воды при перемешивании добавляли 40 мл водного раствора 1.7 г (10.0 ммоль) дигидрата хлорида меди(II). Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали 3 раза водой, 3 раза – этанолом и сушили 5 ч на воздухе при 50°C. Выход 89%. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1608 с (C=O), 1362 ср (C–O), 1317 ср (O–C=O), 820 ср (O–C=O), 488 с (Cu–O). Найдено, %: Cu^{2+} 40.96; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 57.84. C_2CuO_4 . Вычислено, %: Cu^{2+} 41.93; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 58.07.

б. Синтез проводили аналогично, но для приготовления растворов вместо воды использовали смесь растворителей вода–ДМФА (1:1, об.). Выход 83%. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1610 с (C=O), 1362 ср (C–O), 1317 ср (O–C=O), 820 ср (O–C=O), 486 с (Cu–O). Найдено, %: Cu^{2+} 41.24; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 57.35. C_2CuO_4 . Вычислено, %: Cu^{2+} 41.93; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 58.07.

Электрохимический синтез [19]. в. В двухэлектродную ячейку без диафрагмы (объем 100 мл, электроды – две медные пластины) вносили 40 мл водного раствора 0.9 г (7.1 ммоль) дигидрата щавелевой кислоты и 0.2 г (2.7 ммоль) хлорида калия в качестве токопроводящей добавки. Через ячейку в течение 5 ч пропускали импульсный электрический ток переменной полярности (плотность тока – 6 mA/cm^2 , длительность импульса – 1 мин, скважность – 2). Осадок отделяли, промывали и сушили, как описано выше. Выход 68%. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1608 ср (C=O), 1362 ср (C–O), 1317 ср (O–C=O),

820 см⁻¹ (O=C=O), 499 см⁻¹ (Cu–O). Найдено, %: Cu²⁺ 41.08; C₂O₄²⁻ 57.56. C₂CuO₄. Вычислено, %: Cu²⁺ 41.93; C₂O₄²⁻ 58.07.

з. Образец получали по той же методике с заменой воды на смесь растворителей вода–ДМФА (1:1). Выход 72%. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1599 см⁻¹ (C=O), 1362 см⁻¹ (C–O), 1317 см⁻¹ (O–C=O), 820 см⁻¹ (O–C=O), 486 см⁻¹ (Cu–O). Найдено, %: Cu²⁺ 40.99; C₂O₄²⁻ 57.92. C₂CuO₄. Вычислено, %: Cu²⁺ 41.93; C₂O₄²⁻ 58.07.

Результаты количественного анализа и данные ИК спектроскопии позволяют сделать заключение об идентичности образцов а–з.

Оксид меди(II). Термический синтез. 0.5 г образца оксалата а–з помещали в фарфоровый тигель, нагревали в муфельной печи до 400°C (программируемый нагрев со скоростью 10 град/мин) и выдерживали при этой температуре 4 ч.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования Научно-образовательного центра «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» – Центра коллективного пользования Кубанского государственного университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anu Prathap M.U., Kaur B., Srivastava R. // J. Colloid Interface Sci. 2012. Vol. 370. P. 144. doi 10.1016/j.jcis.2011.12.074
2. Cheng L., Shao M., Chen D., Zhang Y. // Mater. Res. Bull. 2010. Vol. 45. P. 235. doi 10.1016/j.materresbull.2009.08.001
3. Wan M., Jin D., Feng R., Si L., Gao M., Yue L. // Inorg. Chem. Commun. 2011. Vol. 14. P. 38. doi 10.1016/j.inoche.2010.09.025
4. Siddiqui H., Qureshi M.S., Haque F.Z. // Optik. 2016. Vol. 127. P. 2740. doi 10.1016/j.ijleo.2015.11.220
5. Ayodhya D., Veerabhadram G. // Chem. Data Collect. 2019. Vol. 23. P. 1. doi 10.1016/j.cdc.2019.100259
6. Feng L., Xuan Zh., Bai Y., Zhao H., Li L., Chen Y., Yang X., Su Ch., Guo J., Chen X. // J. Alloys Compd. 2014. Vol. 600. P. 162. doi 10.1016/j.jallcom.2014.02.132
7. Kim K.H., Kanamaru Y., Abe Y., Kawamura M., Kiba T. // Mater. Lett. 2020. Vol. 265. P. 1. doi 10.1016/j.matlet.2020.127424
8. Rao M.P., Ponnusamy V.K., Wu J.J., Asiri A.M., Anandan S. // J. Environ. Chem. Eng. 2018. Vol. 6. P. 6059. doi 10.1016/j.jece.2018.09.041
9. Zhang X., Zhang D., Ni X., Zheng H. // Solid-State Electron. 2008. Vol. 52. P. 245. doi 10.1016/j.sse.2007.08.009
10. Shamsipur M., Roushani M., Pourmortazavi S.M. // Mater. Res. Bull. 2013. Vol. 48. P. 1275. doi 10.1016/j.materresbull.2012.12.032
11. Das S., Srivastava V.Ch. // Mater. Lett. 2015. Vol. 150. P. 130. doi 10.1016/j.matlet.2015.03.018
12. Liu Y., Shu Y., Sun B., Zeng X., Zhu J., Yi J., He J. // Ceram. Int. 2019. Vol. 45. P. 19068. doi 10.1016/j.ceramint.2019.06.151
13. Машенцева А.А., Козловский А.Л., Здоровец М.В. // ЖОХ. 2019. Т. 89. Вып. 5. С. 805; Mashentseva A.A., Kozlovskiy A.L., Zdorovets M.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. Vol. 89. N 5. P. 988. doi 10.1134/S1070363219050189
14. Rodríguez A., García-Vázquez J. A. // Coord. Chem. Rev. 2015. Vol. 303. P. 42. doi 10.1016/j.ccr.2015.05.006
15. Саргисян С.А., Саргсян Т.С., Агаджанян И.Г. Хузаниян К.М., Саркисян А.С., Маргарян К.С. // ЖОХ. 2020. Т. 90. Вып. 6. С. 906; Sargsyan S.H., Sargsyan T.S., Agadjanyan I.G., Khizantsyan K.M., Sargsyan A.S., Margaryan K.S. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 6. P. 906. doi 10.31857/S0044460X20060108
16. Cao Y., Wang Y.-j., Zhou K.-g., Bi Zh. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2010. Vol. 20. P. s216. doi 10.1016/S1003-6326(10)60042-8
17. Зеленов В.И., Шабанова И.В., Цокур М.Н. // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 11. С. 1930; Zelenov V.I., Shabanova I.V., Tsokur M.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2008. Vol. 78. N 11. P. 2166. doi 10.1134/S1070363208110352
18. ГОСТ 10896-78. Иониты. Подготовка к испытанию. М.: ИПК Изд-во стандартов, 1998. 7 с.
19. Пат. 2493161 (2013). РФ // Б. И. 2013. № 26.

Electrolysis-Assisted Synthesis of Micron-Sized Porous Copper(II) Oxide with Rectangular Hexagonal Morphology

E. O. Andriychenko*, V. I. Zelenov, V. E. Bovyka, and N. N. Bukov

Kuban State University, Krasnodar, 350040 Russia

**e-mail: leka91@mail.ru*

Received February 27, 2021; revised February 27, 2021; accepted March 11, 2021

Micron-sized CuO was obtained by thermal decomposition of copper(II) oxalate synthesized by pulse electrolysis of oxalic acid solution with a sacrificial copper anode. Scanning electron microscopy showed that the particles are rectangular hexagon-shaped with a size of 0.2–5 μm and form complex irregular aggregates, and have a porous structure. It was shown that the use of the water–dimethylformamide system with a volume ratio 1:1 is optimal to achieve the desired morphology of the product.

Keywords: electrochemical synthesis, copper(II) oxalate, copper(II) oxide, microstructure, scanning electron microscopy