

УДК 66: 533.9+004.9

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ МЕДИ ПРИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ РАСТВОРОВ CuSO_4 **О. В. СЕРГЕЕВА^{1*}, А. А. ПИВОВАРОВ²**

¹ Кафедра специализированных компьютерных систем, ГВУЗ Украинский химико-технологический университет, г. Днепрпетровск, УКРАИНА

² Кафедра технологии неорганических веществ и экологии, ГВУЗ Украинский химико-технологический университет, г. Днепрпетровск, УКРАИНА

*email: ov.sergeeva@mail.ru

АННОТАЦИЯ В данной работе проведен анализ условий для получения высокодисперсных порошков оксидов меди в разбавленных растворах. При использовании метода плазмохимической обработки раствора CuSO_4 с концентрацией не более $1,27 \times 10^{-2}$ моль/л получены расчетные данные изменения концентраций компонентов раствора в процессе обработки. Величина среднеквадратического отклонения от эксперимента 0,8, что говорит об адекватности использованной модели. Данные рентгеноструктурного анализа подтверждают образование CuO , Cu , Cu_2O . Размерные характеристик полученных осадков лежат в пределах от 8 до 110 нм. Более крупные частицы представлены в виде агломератов 0,5-5 мкм. Доказана возможность управления процессом синтеза частиц путем корректировки его параметров.

Ключевые слова: контактная неравновесная плазма, раствор, наноразмерные частицы, оксиды меди, модель

THEORETICAL ANALYSIS OF THE FINE POWDER OF THE COPPER OXIDES BY RECEIVED OF PLASMACHEMICAL BY TREATMENT OF SOLUTION CuSO_4 **O. V. SERGEYEVA^{1*}, A. A. PIVOVAROV²**

¹ Department of inorganic matter technology and ecology, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, UKRAINE

² Department of specialized computer systems, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, UKRAINE

ABSTRACT. In this study, we conducted by studying literature and experimental data analysis of the conditions for obtaining highly dispersed powders of oxides of copper in dilute solutions. When using the method of plasma-chemical processing CuSO_4 solution at a concentration not exceeding $1,27 \times 10^{-2}$ mol / l obtained estimates changes in the concentrations of solution components during processing. The value of the standard deviation of the experiment is more than 0.8, indicating that the adequacy of the model used. The X-ray analyze confirmed the formation of CuO , Cu , Cu_2O . The dimensional characteristics of the resulting precipitates are in the range from 8 to 110 nm. Larger particles are shown in the form of agglomerates 0,5-5 mm. Based on the studies it may be noted that the size of the resulting particles precipitate can vary within wide limits. At the same time the reduction of current and the decrease in the concentration of particles reduces the size of the resulting particles and improving the uniformity of sediment that is confirmed by electron microscopy studies of the synthesized cathode deposits. Consideration of additional factors reflected in the mathematical model produces estimates of rather close to the experimental data, which indicates its adequacy. Thus, we can manage the process of synthesis of particles by adjusting the process parameters of plasma-chemical processing. The constructive design allows it and along with the ability to use very dilute solutions is advantage of this method.

Keywords: nonequilibrium plasma, solution, nanosized particles, copper oxides, model

Введение

Интерес к микро- и наноразмерным частицам обусловлен, прежде всего, широким спектром возможностей их практического применения, в которых используются специфические свойства как самих частиц, так и модифицированных ими материалов. На сегодняшний день наиболее разработаны возможности использования частиц Cu_2O , CuO в различных областях [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].

Среди способов получения микро- и наночастиц большие группы образуют методы химического [3], электрохимического [4], электроимпульсного [5] и плазмохимического [6] синтеза, основанные на восстановлении ионов металла в растворах, в условиях, благоприятных для последующей агрегации атомов и ионов с образованием наночастиц. Использование растворов сульфатов также является перспективным направлением [7] для получения субмикронных и наноразмерных порошков оксидов цветных металлов.

Каждая из этих групп имеет свои достоинства и недостатки, но использование метода с использованием обработки водных сред контактной неравновесной низкотемпературной плазмой (КННП) пониженного давления позволяет использовать преимущества каждой из групп [8], но при этом возникает необходимость в дополнительных данных, характеризующих частицы, полученные этим способом.

Цель работы

В данном исследовании рассматривался процесс получения частиц, полученных при плазмохимической обработке растворов CuSO_4 в дистиллированной воде. Концентрация по Cu^{2+} не превышала $1,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Целью данной работы являлось изучение процесса получения частиц Cu , CuO , Cu_2O и определение их характеристик. Для достижения поставленной цели исследовались как литературные данные, так и изучался процесс получения осадка, образующегося на катоде, заглубленном в жидкость; проводилась оценка получившегося осадка; определялся состав и размеры полученных частиц.

Результаты исследований процесса получения и характеристик осадка

При использовании литературных данных исследовались условия, в которых целесообразно проводить синтез. С учетом того, что в процессе плазмохимической обработки раствора CuSO_4 в системе протекают как химические и электрохимические реакции, так и реакции сопряженные с плазмохимическими выходами активных частиц и радикалов рассматривались различные условия, при которых происходит образование нерастворимых осадков.

Так для нахождения условий начала образования осадка гидроксида меди (II) использовали методику [10]. Для расчетов использовались значения $K_{\text{W}}=10^{-14}$ и $K_{\text{s}}(\text{Me}(\text{OH})_2)$ для Cu - $\text{PP}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 2,2 \cdot 10^{-20}$ [9]. Результаты расчетов представлены на рис.1.

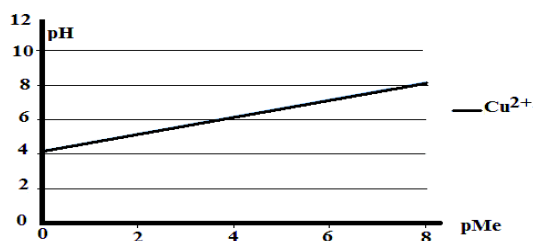
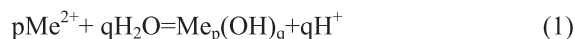


Рис. 1. – Влияние концентрации Cu^{2+} на pH начала образования осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (диаграмма Рейли)

Из представленной зависимости вытекает, что с увеличением концентрации ионов Me^{2+} , pH образования осадка будет смещаться в кислую область.

Медь(II) в водном растворе существует в виде различных гидроксокомплексов. Суммарно процесс гидролиза ионов Cu^{2+} можно представить уравнением:



Согласно данным работы [11], результаты можно представить в виде следующей зависимости (рис.2)

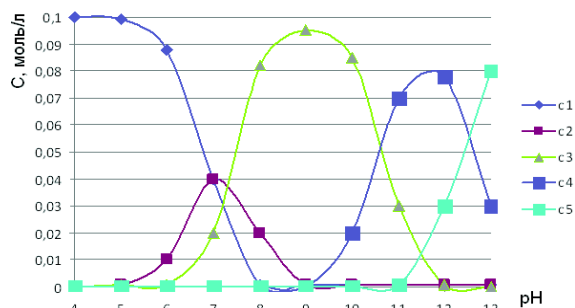


Рис. 2. – Зависимость концентрации гидроксокомплексов меди: c1 - $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; c2 - $[\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$; c3 - $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$; c4 - $[\text{Cu}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$; c5 - $[\text{Cu}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ - от pH среды при начальной концентрации ионов меди 0.1 моль/л.

В работе [12] отмечено, что область доминирования Cu^{2+} при начальной концентрации 0,1 моль/л от pH=3 при достижении $\text{C} \leq 0,01$ моль/л; pH=4,15 при $\text{C} = 0,05$ моль/л и pH=2,9 при 0,1 моль/л.

В работе [13] построена зависимость между редокс-потенциалами системы (рис.3).

В соответствии с данными рис.3. при уменьшении концентрации окисленной формы металла происходит снижение редокс-потенциала его восстановления.

При учете процессов протекающих в результате плазмохимических реакций [14], протекающих в сложных температурных условиях при участии заряженных частиц, радикалов и нейтральных компонентов использовались данные полученные нами в работе [15]. Исследование процесса включало в себя использование математической модели [16] и средств программных средств Mathcad. Результаты расчетов представлены на рис.4-5.

Дальнейший анализ полученных результатов (рис.5) свидетельствует об адекватности расчетных и экспериментальных данных. При этом величина среднеквадратического отклонения не ниже 0,8.

Данные рентгеноструктурного анализа (рис.6) подтверждают образование CuO , Cu , Cu_2O .

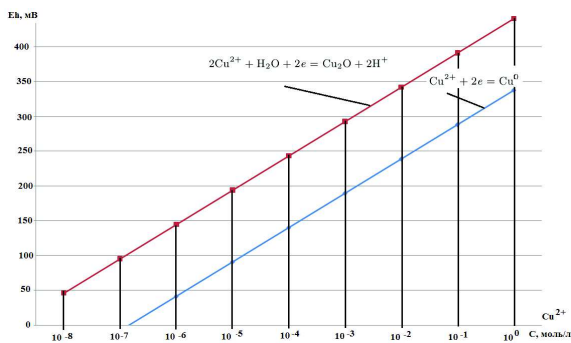


Рис. 3. – Зависимость величины редокс-потенциала Cu^{2+} от её концентрации в воде в реакциях восстановления при $pH=4$. $Eh = E_0 + 0,0985/n * \lg[Me]$, где E_0 - стандартный потенциал металла (В); n - количество электронов, принимающих участие в реакции; $[Me]$ - концентрация металла.

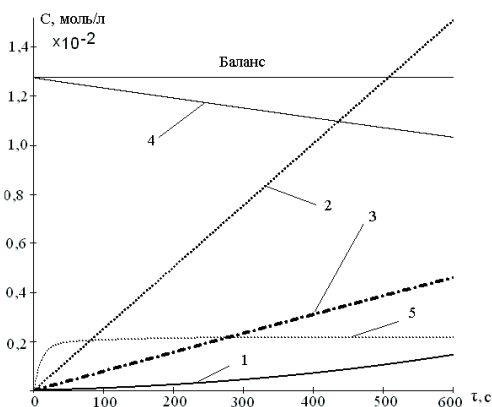


Рис.4. – Изменений концентраций $CuO, Cu, Cu_2O, Cu^{2+}, Cu^+$ при обработке контактной неравновесной плазмой модельного водного раствора $CuSO_4$ $1 - CuO \cdot 10^3, 2 - Cu \cdot 10, 3 - Cu_2O, 4 - Cu^{2+}, 5 - Cu^+ \cdot 10^2$; Баланс – условие проверки соответствия материального баланса по $Cu, CuO, Cu^{2+}, Cu^+, Cu_2O$.

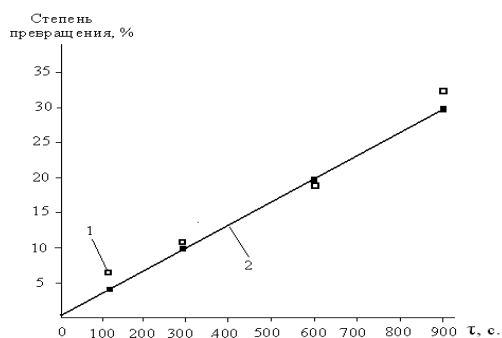


Рис.5. – Степень превращения Cu^{2+} из модельного раствора $CuSO_4$. с начальной концентрацией $Cu^{2+} = 1,27 \cdot 10^{-2}$ моль/л. 1 – экспериментальные данные; 2 – расчетные данные.

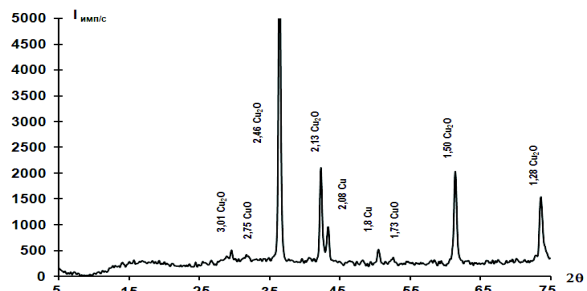


Рис. 6. – Рентгеноструктурная дифрактограмма полученного осадка

Снимки частиц осадка, представлены на рис.7

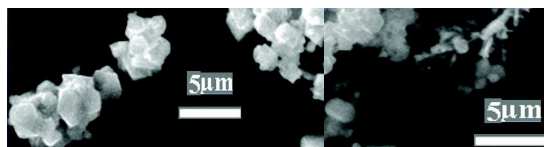


Рис. 7. – Частицы полученного осадка

Обсуждение результатов

Анализ результатов исследования литературных источников позволяют выделить как наиболее перспективный для получения максимального количества осадка CuO, Cu, Cu_2O при использовании достаточно разбавленных растворов (рис.1-3) диапазон pH от 3 до 4. При заданном давлении (P) и силе тока процесса (I), на катоде выделяются частицы, представленные на (рис.6, 7). Разработанная математическая модель позволяет рассчитать количество металла выделившегося в виде осадка, с отслеживанием концентрационных изменений в ходе процесса (рис.4, 5). Расчеты размерных характеристик частиц по данным представленным на рис.6 отображены на рис.8.

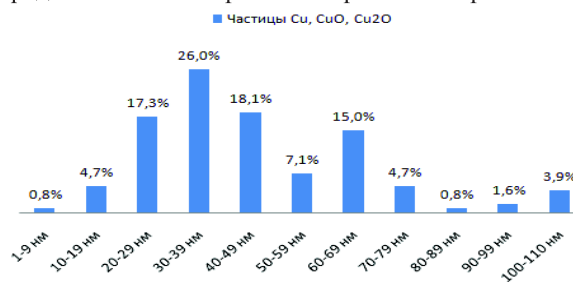


Рис. 8 – Размерные характеристики частиц осадка

В целом размерность отдельных частиц укладывается в наноразмерный диапазон, однако, учитывая снимки частиц (рис.7) можно говорить о размерах частиц большей частью входящих в более крупные агломераты величиной 0,5 - 5 мкм.

С учетом рис. 6 можно говорить о том, что при данных условиях получения осадка, поверхность образующихся частиц состоит преимущественно из Cu_2O , что подтверждается данными расчетов (в

соответствии с рис. 4) количество Cu_2O превышает суммарное количество Cu и CuO примерно в 5 раз. При этом величина среднеквадратического отклонения от данных эксперимента не менее чем 0,8.

Таким образом, можно говорить о том, что при заданных условиях в течение 900 с возможно превращение в осадок содержащий CuO , Cu , Cu_2O в пропорции 1:0,05:5 более трети ионов Cu^{2+} , содержащихся в растворе. При этом размеры частиц, согласно расчетам для: CuO находятся в диапазоне 17-110 нм, Cu – 13-45нм, Cu_2O – 8-108 нм.

Выводы

На основании проведенных исследований можно отметить, что величина полученных частиц осадка может изменяться в достаточно широких пределах. При этом существенное влияние на процесс оказывает снижение силы тока процесса и уменьшение концентрации частиц приводит к уменьшению размеров образующихся частиц и повышению однородности осадка, что подтверждается результатами исследований синтезированных катодных осадков. Учет дополнительных факторов, отраженных в математической модели позволяет получать расчетные данные достаточно близкие к экспериментальным данным, что говорит об ее адекватности. Таким образом, возможно управление процессом синтеза частиц путем корректировки параметров процесса плазмохимической обработки, что благодаря его конструктивному оформлению не вызывает затруднений и является наряду с возможностью использования сильно разбавленных растворов преимуществом данного метода.

Список литературы

1. **Ершов, Б. Г.** Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства / **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 / **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 / **B. H. Kear, P. R. Strutt** // *NanoStructured 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 / **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 / **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 / **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 нанодисперсных порошков и полимерных нанокмозитов / **А. А. Лепешев, А. В. Ушаков, И. В. Карпов**. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т. – 2012. – 328 с.
8. **Samukawa, S.** The 2012 Plasma Roadmap / **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. **Лурье, Ю. Ю.** Справочник по аналитической химии 6-ое изд. перераб. и доп. / **Ю. Ю. Лурье**. – М.: Химия. – 1989. – 448 с.
10. **Рузинов, Л. А.** Равновесные превращения металлургических реакций / **Л. А. Рузинов, Б. С. Гуляницкий**. – М.: Металлургия. – 1975. – 416 с.
11. **Теслюк, Д. А.** Теоретический анализ сульфитного синтеза прекурсора для получения высокодисперсных порошков оксида кобальта(II), никеля(II) и меди(II) / **Д. А. Теслюк, М. В. Васёха** // *X международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу*. Сборник трудов. Самара: Самарский ГТУ. – 2013. – С. 74 - 79.
12. **Кисленко, Л. В.** Формирование частиц оксида меди в водном растворе поливинилпирролидона / **В. Н. Кисленко, Л. П. Олейник** // *Укр. Хим. Журн.* – 2008. – Т. 74, № 4. – С. 67 - 70
13. **Таширев, А. Б.** Термодинамическое прогнозирование редокс-взаимодействия микроорганизмов с металлами-окислителями (Hg^{2+} , CrO_4^{2-} и Cu^{2+}) / **А. Б. Таширев, Э. В. Галинкер, Е. И. Андреюк** // *Доповіді Національної академії наук України*. – 2008. – №4. – С. 166 - 172.
14. **Сергеева, О. В.** Получение микро- и наноразмерных соединений меди путем плазмохимической обработки растворов / **О. В. Сергеева** // *Технологический аудит и резервы производства*. – 2014. – № 5/3 (19). – С. 19 - 22. doi:10.15587/2312-8372.2014.27943
15. **Сергеева, О. В.** Моделирование процесса плазмохимической обработки газ-жидкость / **О. В. Сергеева, А. А. Пивоваров, Л. А. Фролова, Т. Н. Дубовик** // *Системні технології*. – 2012. – №4(81). – С. 11 - 17.
16. **Сергеева, О. В.** Пример решения прямой задачи химической кинетики с использованием средств Mathcad Professional / **О. В. Сергеева, А. А. Пивоваров, О. В. Овчаренко** // *Вопросы химии и химической технологи*. – 2009. – №5. – С. 166-170.

Bibliography (transliterated)

1. **Ershov, B. G.** Nanochastitsy metallov v vodnyh rastvorah: elektronnyye, opticheskie i kataliticheskie svoistva. *Rossiiskii himicheskii zhurnal*, XLV, 2001, 3, 20 - 30.
2. **Dhas, N. A., Raj, C. P., Gedanken, A.** Synthesis, characterization, and properties of metallic copper nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 1998, Vol. 10, 5, 1446 - 1452. doi:10.1021/cm9708269
3. **Kear, B. H., Strutt, P. R.** Chemical processing and applications for nanostructured materials. *NanoStructured Materials*, 1995, Vol. 6, 1-4, 227 - 236. doi:10.1016/0965-9773(95)00046-1

4. He, W., Duan, X., Zhu, L. Characterization of ultrafine copper powder prepared by novel electrodeposition method. *Journal of Central South University of Technology*, 2009, Vol. 16, 5, 708 - 712. doi:10.1007/s11771-009-0117-0
5. Lee, W. M. Metal/Water chemical reaction coupled pulsed electrical discharge. *Journal of Applied Physics*, 1991, Vol. 69, 10, 6945 - 6951. doi:10.1063/1.348931
6. Rutberg, F. G., Gusarov, V. V., Kolikov, V. A. et al. Issledovanie fiziko-himicheskikh svoistv nanochastits, poluchennykh s pomoshch'yu impul'snykh elektricheskikh razriadov v vode. *Zhurnal tehnicheckoi fiziki*, 2012, Vol. 82, 12, 33 - 36.
7. Lepeshev, A. A., Ushakov, A. V., Karpov, I. V. *Plazmohimicheskii sintez nanodispersnykh poroshkov i polimernykh nanokompozitov*. Krasnoyarsk: Sib. feder. un-t, 2012, 328 p.
8. Samukawa, S., Hori, M., Rauf, S., Tachibana, K., Bruggeman, P., Kroesen, G. et al. The 2012 Plasma Roadmap. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2012, Vol. 45, 25, 253001. doi:10.1088/0022-3727/45/25/253001
9. Lurie Y. Y. *Handbook of Analytical Chemistry, 6th ed. Revised. and add.* - Moskov: Chemistry, 1989, 448 p.
10. Ruzinov, L. A., Gulyanitsky, B. S. Equilibrium conversion of metallurgical reactions. Moskov: Metallurgy, 1975, 416 p.
11. Teslyuk, D. A., Vasyoha, M. V. Theoretical analysis sulphite precursor for the synthesis of fine powders of cobalt oxide (II), nickel (II) and copper (II). *Kurnakovskoe X International Meeting on the physical and chemical analysis. Proceedings. Samara: Samara State Tech. University*, 2013, 74-79.
12. Kislenco, L. V., Oleinik, L. P. The formation of the copper oxide particles in an aqueous solution polivinilpirrolidona. *Ukr. Chem. Zh.*, 2008, 74, 4, 67-70.
13. Tashirev, A. B., Gallinger, E. V., Andreyuk, E. I. Thermodynamic prediction of redox interaction of organisms with metallo-oxidants (Hg^{2+} , CrO_4^{2-} and Cu^{2+}). *Dopovidi Natsionalnoi akademii Sciences. Ukraini*, 2008, 4, 166 - 172.
14. Sergeeva, O. V. Obtaining of micro- and nanoscale copper compounds by plasma-chemical treatment of solutions. *Technology Audit And Production Reserves*, 2014, 5(3(19)), 19 - 22. doi:10.15587/2312-8372.2014.27943
15. Sergeeva O.V., Pivovarov A.A., Frolov, L.A., Dubovik, T. N. Simulation of plasma-chemical treatment of the gas-liquid interface. *Sistemni tehnologii*, 2012, 4 (81), 11-17
16. Sergeeva O. V., Pivovarov, A. A., Ovcharenko, O. V. Example of solving the direct problems of chemical kinetics with the use of Mathcad Professionel. *Questions of chemistry and chemical technology*, 2009, 5. 166-170.

Сведения об авторах (About authors)

Сергеева Ольга Вячеславовна – кандидат технических наук, доцент, Украинский государственный химико-технологический университет, доцент кафедры специализированных компьютерных систем, г. Днепропетровск, Украина; e-mail: ov.sergeeva@mail.ru

Sergeeva Olga – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Docent, Associate Professor, Affiliation, Department of specialized computer systems, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine, ov.sergeeva@mail.ru

Пивоваров Александр Андреевич – доктор технических наук, профессор, Украинский государственный химико-технологический университет, кафедра технологии неорганических веществ и экологии, г. Днепропетровск, Украина; e-mail: apivo@ua.fm

Pivovarov Alexander – Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of inorganic matter technology and ecology, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine; e-mail: apivo@ua.fm.

Пожалуйста ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Сергеева, О. В. Теоретический анализ получения высокодисперсных порошков оксидов меди при плазмохимической обработке растворов $CuSO_4$ / **О. В. Сергеева, А. А. Пивоваров** // *Вестник НТУ «ХПИ», Серия: Новые решения в современных технологиях.* – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2015. – № 62 (1171). – С. 155 - 159. – ISSN 2079-5459.

Please cite this article as:

Sergeeva, O., Pivovarov, A. Theoretical analysis of the fine powder of the copper oxides by received of plasmachemical by treatment of solution $CuSO_4$. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies.* – Kharkiv: NTU "KhPI", 2015, 62 (1171), 155 - 159, ISSN 2079-5459.

Будь ласка посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Сергєєва, О. В. Теоретичний аналіз отримання високодисперсних порошоків оксидів міді при плазмохімічній обробці розчинів $CuSO_4$ / **О. В. Сергєєва, О. А. Пивоваров** // *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях.* – Харків: НТУ «ХПІ». – 2015. – № 62 (1171). – С. 155 - 159. – ISSN 2079-5459.

АНОТАЦІЯ У даній роботі проведено аналіз умов для отримання високодисперсних порошоків оксидів міді в розведених розчинах. При використанні методу плазмохімічної обробки розчину $CuSO_4$ з концентрацією не більше ніж $1,27 \times 10^{-2}$ моль/л отримані розрахункові дані зміни концентрацій компонентів розчину в процесі обробки. Величина середньоквадратичного відхилення від експерименту 0,8, що говорить про адекватність використаної моделі. Дані рентгеноструктурного аналізу підтверджують отримання CuO , Cu , Cu_2O . Розмірні характеристики осадів, які отримано лежать в межах від 8 до 110 нм. Більші частинки представлені у вигляді агломератів 0,5-5 мкм. Доведена можливість керування процесом синтезу частинок шляхом коригування його параметрів.

Ключові слова: контактна нерівноважна плазма, розчин, нанорозмірні частинки, оксиди міді, модель

Поступила (received) 15.12.2015