

Исследования фазового состава продуктов электрохимического окисления кадмия и меди в растворах хлорида аммония

**А. С. Долинина, В. В. Коробочкин, Н. В. Усольцева,
М. А. Балмашнов, Д. А. Горлушко**

Изучен фазовый состав продуктов электролиза на переменном токе металлической меди и кадмия. Показано, что состав продуктов электролиза представлен оксидами меди (I) и (II), гидроксидами кадмия, и зависит от плотности тока и концентрации раствора.

Ключевые слова: электролиз, переменный ток, оксиды меди и кадмия, фазовый состав, переменный ток.

The authors have studied the features of the phase composition of products of electrolysis on alternating current metal copper and cadmium. It is shown that the composition of the products of electrolysis presented oxides of copper (I) and copper (II), hydroxides cadmium, and depends on the current density and concentration of the solution.

Key words: alternating current electrolysis, copper and cadmium oxide, phase composition.

Введение

В производстве нанодисперсных порошков широко используют многокомпонентные функциональные системы, где каждый компонент выполняет свою функцию. Медь-кадмиевую систему применяют в качестве активной массы химических источников тока, для производства аккумуляторов, как компонент полупроводниковых материалов и люминофоров, а в гомеопатической медицине в качестве противоопухолевых медикаментов [1].

В последнее время получило развитие новое перспективное направление синтеза нанодисперсных порошков оксидов металлов — электролиз с использованием переменного тока. Направленный электрохимический синтез — один из удобных и доступных путей формирования нанодисперсных порошков. Использование электролиза — экологически чистого и дешевого процесса — позволяет создать новые материалы с заданными физико-химическими характеристиками [2, 3].

Цель настоящей работы — исследование фазового состава продуктов электрохимического

окисления с помощью переменного тока меди и кадмия.

Экспериментальная часть

Продукты окисления кадмия и меди получали методом электрохимического синтеза с использованием переменного тока промышленной частоты по методике, описанной в [4], в растворе хлорида аммония (“ч.д.а.”) с концентрацией 3 масс. % при плотности тока 1 и 3 А/см², температуре 100 °С и при одновременной работе медного и кадмиевого электродов. Синтезированные продукты отмывали от электролита на фильтре и высушивали при температуре 105 – 110 °С в течение 4 ч. Рентгенофазовый анализ (РФА) сухих образцов проводили в соответствии с методикой, представленной в [5]. Идентификацию кристаллических фаз осуществляли с помощью базы данных PDF 2. Термогравиметрический анализ (ТГ) и дифференциально-сканирующую калориметрию (ДСК) проводили с помощью прибора SDT Q600 в диапазоне температур 20 – 900 °С при нагреве в атмосфере воздуха со скоростью 10 °С/мин.

Результаты и их обсуждение

РФА показал, что продукты, полученные в растворах NH_4Cl с концентрацией 3 масс. %, преимущественно содержат $\gamma\text{-Cd}(\text{OH})_2$ и Cu_2O (рис. 1а, б), в то время как при использовании растворов хлорида аммония с концентрацией 25 масс. % в состав продуктов входит $\gamma\text{-Cd}(\text{OH})_2$, Cu_2O , а также CuO и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (рис. 1в, з). Дифрактограммы образцов имеют характерный фон, который указывает на несовершенство кристаллической структуры.

Из рис. 1 видно, что плотность тока при электролизе не оказывает существенного влияния на состав образующихся продуктов. Результаты РФА подтверждаются данными дифференциально-термического анализа. На рис. 2 приведены кривая ТГ, отражающая изменение массы образца в процессе анализа, и

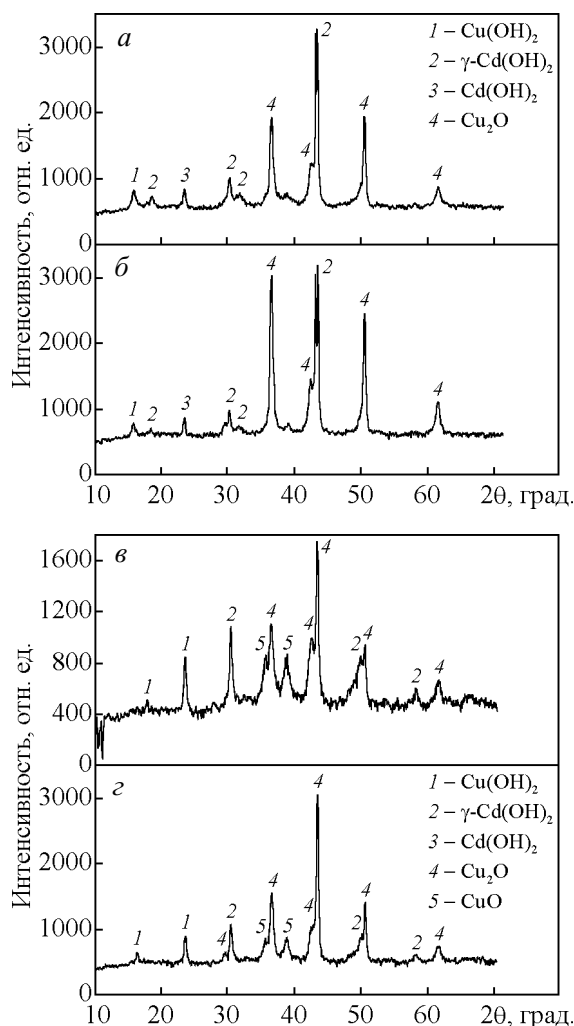


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов, полученных в растворе NH_4Cl с концентрацией, масс. %: а, б – 3, в, з – 25, при плотности тока A/cm^2 : а, в – 1; б, з – 3.

кривая ДСК, полученные для продукта, синтезированного в растворе с концентрацией 3 масс. % и при плотностях тока 1 и 3 A/cm^2 .

Образец, полученный в растворе хлорида аммония с концентрацией 25 масс. % и при плотности тока 1 A/cm^2 , имеет сложный вид ТГ кривой (рис. 2а). До температуры 250 °С протекают процессы дегидратации и кривая показывает уменьшение массы образца на 3,7 %. После указанной температуры наблюдается небольшой прирост массы на 0,6 %, до температуры 330 °С. Затем снова наблюдается процесс дегидратации до температуры 360 °С и уменьшение массы на 0,59 %. Наибольший прирост массы на 1,1 % происходит при температуре 450 °С. Это свидетельствует о протекании процесса окисления Cu_2O до CuO , который сопровождается экзотермическим эффектом. Вместе с тем, на кривой ДСК экзотермический пик не фиксируется, что может быть связано с наложением эндо- и экзотермических эффектов дегидратации и окисления. Далее происходит потеря массы на 2,1 % вплоть до 890 °С.

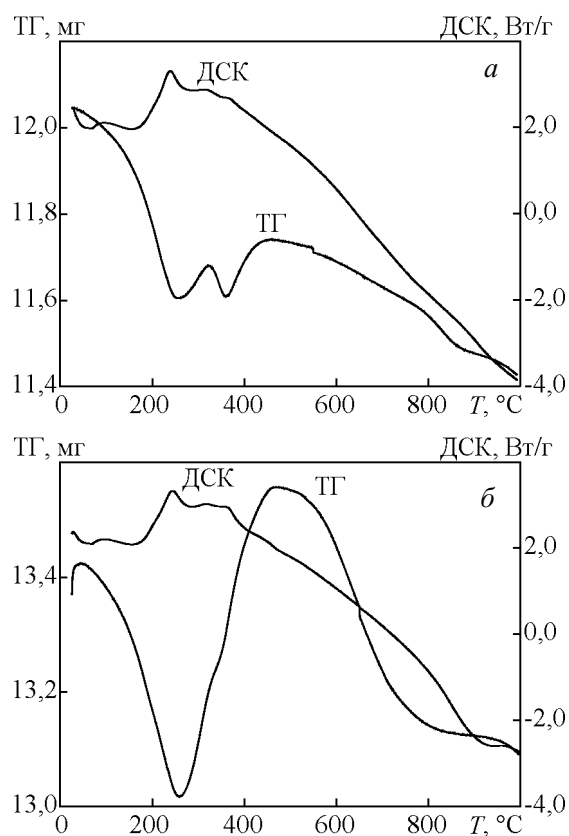


Рис. 2. Результаты ТГ анализа образца, полученного в растворе хлорида аммония с концентрацией 25 масс. % при плотности тока, A/cm^2 : а – 1, б – 3.

На ТГ кривой для образца, полученного в растворе хлорида аммония с концентрацией 25 масс.% при плотности тока 3 А/см², наблюдается процесс дегидратации до температуры 260 °С и кривая показывает уменьшение массы образца. Такой ход кривых ТГ объясняется более высоким содержанием γ -Cd(OH)₂ в продукте, полученном при проведении процесса в растворе NH₄Cl с концентрацией 25 масс.% при плотности тока 1 А/см². Ступенчатое удаление воды при температурах 230 и 360 °С отмечали и ранее [7] для продукта электрохимического окисления металлического кадмия. После указанной температуры наблюдается прирост массы на 2,13 %, вплоть до 440 °С. Это свидетельствует о протекании окисления Cu₂O на воздухе. Прирост массы составляет 2,13 %, что существенно выше, чем для продукта, синтезированного при плотности тока, равной 1 А/см². Результаты РФА подтверждают (рис. 2а) более высокое содержание Cu₂O в этом образце.

Для обоих образцов на ДСК кривой (рис. 2б) наблюдаются процессы, связанные с кристаллизацией аморфной фазы (пик при температуре 230 °С). По нашему мнению, этот пик характеризует кристаллизацию γ -Cd(OH)₂.

Основываясь на работах отечественных и зарубежных ученых (Я. М. Колотыркин, Г. Кеше, Л. Киш) можно полагать, что активное растворение металлов при электролизе протекает по двум механизмам: гидроксидному и анионному.

Считаем, что при электрохимическом синтезе оксидов металлов с использованием переменного тока промышленной частоты в растворах NH₄Cl различной концентрации, могут реализоваться одновременно два механизма анодного растворения: гидроксидный и анионный, которые конкурируют между собой. При концентрации хлорида аммония, равной 3 масс. %, преимущественно процесс протекает в соответствии с гидроксидным механизмом, о чем свидетельствует преобладающее наличие фаз гидроксидов.

Вместе с тем при концентрации хлорида аммония, равной 25 масс.%, по нашему мнению, в большей степени реализуется анионный механизм. Увеличение концентрации анионов Cl⁻ приводит к ингибированию анодного растворения кадмия, что выражается в обнаруженном изменении скорости процесса и образовании продуктов с меньшим содержанием кристаллизационной воды. Наличие оксидных фаз меди обусловлено протеканием дегидратационных процессов, которые имеют место

при температуре электролиза; дегидратация гидроксидов кадмия осуществляется при более высокой температуре.

Выводы

Продукты электрохимического окисления металлической меди и кадмия на переменном токе представляют собой смесь оксидов меди (I) и (II), гидроксидов кадмия кристаллического и аморфного характера. Образцы, синтезированные в растворах хлорида аммония с концентрацией 3 масс.%, преимущественно содержат γ -Cd(OH)₂ и Cu₂O. В незначительных количествах присутствуют оксидные фазы переменного состава. В продуктах электрохимического синтеза при использовании растворов хлорида аммония с концентрацией 25 масс.% кроме γ -Cd(OH)₂, Cu₂O, присутствуют также CuO и Cu(OH)₂.

Работа по исследованию продуктов электрохимического окисления металлов с помощью ТГА/ДСК/ДТА термоанализатора SDT Q600 выполнена в Научно-аналитическом центре ТПУ при поддержке гранта ФЦП ГК № 16.552.11.7063.

Литература

1. Lokhande B.J., Patil P.S., Uplane M.D. Cadmium and compounds fact sheet. Materials Chemistry and Physics, 2004, v. 84, p. 238 – 242.
2. Озеров А.М. Нестационарный электролиз. Волгоград: Нижне-Волж. изд-во, 1972? 160 с.
3. Килимник А.Б., Острожкова Е.Ю. Электрохимический синтез нанодисперсных порошков оксидов металлов. Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО "ТГТУ", 2012, 144 с.
4. Коробочкин В.В., Ханова Е.А. Определение количества окисленных титана, кадмия и меди при электролизе на переменном токе. Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2005, № 6, т. 71, с. 20 – 23.
5. Коробочкин В.В., Усольцева Н.В., Горлушко Д.А., Балмашнов М.А. Закономерности синтеза нанодисперсных оксидов меди электролизом на переменном токе в растворе щелочи. Известия Томского политехнического университета, 2010, т. 317, № 3, с. 13 – 16.
6. Кубасов В.Л., Банников В.В. Электрохимическая технология неорганических веществ. М.: Химия, 1989, 288 с.
7. Коробочкин В.В., Ханова Е.А. Разрушение никеля и кадмия при электролизе переменным током в щелочном электролите. Известия Томского политехнического университета, 2003, т. 306, № 1, с. 36 – 41.

Статья поступила в редакцию 11.12.2013 г.

Долинина Алеся Сергеевна — Институт природных ресурсов Томского политехнического университета (г. Томск), ассистент, специалист в области электрохимического синтеза нанодисперсных оксидов металлов с использованием переменного тока. E-mail: asa87asa87@mail.com.

Коробочкин Валерий Васильевич — Институт природных ресурсов Томского политехнического университета (г. Томск), доктор технических наук, профессор, специалист в области электрохимического синтеза нанодисперсных оксидов металлов с использованием переменного тока. E-mail: vkorobochkin@tpu.ru.

Усольцева Наталья Васильевна — Институт природных ресурсов Томского политехнического университета (г. Томск), инженер, специалист в области электрохимического синтеза нанодисперсных оксидов металлов с использованием переменного тока. E-mail: usoltseva.nv@tpu.ru.

Балмашнов Михаил Александрович — Институт природных ресурсов Томского политехнического университета (г. Томск), доцент, специалист в области электрохимического синтеза нанодисперсных оксидов металлов с использованием переменного тока. E-mail: mihab@tpu.ru.

Горлушко Дмитрий Александрович — Институт природных ресурсов Томского политехнического университета (г. Томск), доцент, специалист в области электрохимического синтеза нанодисперсных оксидов металлов с использованием переменного тока.