

Получение нанопорошков меди модифицированных водорастворимыми полимерами.

Г.А. Данюшина¹, В.Г. Шишка¹, Ю.М.Бережной²,

П.Д. Дерлугян¹, В.М. Липкин²

¹Особое конструкторско-технологическое бюро «Орион»

²Южно-Российский государственный политехнический университет (Новочеркасский политехнический институт)

Аннотация Исследованы закономерности получения нанопорошков меди методом электролиза в аммиачном электролите, с растворимым медным анодом и рифленным титановым катодом. С дополнительным использованием полиакриламида в качестве стабилизатора роста частиц нанопорошка полиакриламида. Показано, что в присутствии полиакриламида повышается доля наноразмерной фракции порошка меди и снижается содержание в конечном продукте оксидов меди. О чём свидетельствуют рентгенограммы нанопорошков.

Ключевые слова Нанопорошок меди, электролиз, отделение электролита, фазовый состав.

Нанопорошки находят широкое применение для создания наноструктурированных функциональных материалов.[1] Интерес к таким материалам обусловлен тем, что их свойства в значительной мере отличаются от свойств материалов, полученных с использованием грубодисперсных порошков меди. В настоящее время разработано множество способов получения нанопорошков меди. Методы получения нанопорошков условно можно разделить на физическо-химические и механические.[2-3] Для механических характерно измельчение исходного сырья без изменения химического состава.[4] При физико-химических способах получения происходит изменение химического состава исходного сырья или его агрегатного состояния.[5-6]

Электролитический метод позволяет получать химически чистые порошки меди, которые имеют уникальные, стабильные свойства(дендритная форма, плотная текстура частиц). Основным преимуществом данного метода является возможность регулирования структуры и свойств порошка путем

варьирования параметрами электролитического осаждения и составами электролита. Это позволяет влиять на структуру, размер, форму и химический состав порошков.[7] В частности, введение в состав электролита химически-активных соединений (комплексообразователей, стабилизаторов и поверхностно-активных веществ) позволяет получать более стабильные порошки с повышенными технологическими свойствами и требуемым размером частиц.[8-9]

В данной работе представлен метод получения нанопорошка меди из аммиакатного электролита в присутствии полиакриламида оказывающего влияние на размер и чистоту получаемого нанопорошка. Выбор водорастворимого полимера обоснован его строением, химической активностью и способностью образовывать поликомплексы с медью.[10-11] Введение полиакриламида в раствор электролита позволяет сформировать на поверхности нанопорошка полимерную защитную оболочку, способную защитить нанопорошок от агломерации, а так же замедлить рост наночастиц, что позволило снизить размер частиц. Однако оказалось, что в процессе отделения и отмывки порошка от электролита полимер удаляется с поверхности.

В процессе исследования был разработан ряд составов электролитов, оптимальные варианты которых приведены в таблице 1.

Таблица №1

Составы электролитов и параметры процесса получения.

№ п/п	Компоненты	Содержание, г/л			
		1	2	3	4
1	Хлористый аммоний	55	55	55	55
2	Полиакриламид	-	10	12,5	15
3	Вода	Остальное			
Параметры электролиза					
Катодная плотность тока, А/см ²			0,3		
Анодная плотность тока, А/см ²			0,05		
Продолжительность электролиза, ч.			3		

Условия сушки	
Температура °С	90-110
Продолжительность, мин.	40-45

Методика эксперимента.

Метод получения нанопорошков электролизом, заключается в растворении медного анода с последующим восстановлением меди на катоде. Для получения нанопорошка меди, электролит, содержащий 55г/л раствора хлорида аммония и 10-15 г/л полиакриламида, помещали в электролизер с медным анодом и рифленным титановым виброкатодом, пропускали постоянный ток в течение 3 часов. Полученную суспензию разделяли через фильтр при избыточном давлении аргона. После окончания отделения фильтрата промывали полученный порошок и сушили в токе аргона, нагретого до 90-110°С, и сушку осуществляли в течение 40-45 минут. После остывания высушенного порошка его отделяли от фильтра и исследовали гранулометрический и фазовый состав получаемых порошков.

Выбор рентгенографического анализа получаемых нанопорошков обусловлен тем, что в ходе анализа исследуется само твердое тело в неизменном состоянии и результатом является непосредственно определение вещества или его составляющих. Рентгеновские лучи исследуют кристалл, т.е. само соединение; более того, в случае полиморфных тел рентгеновские лучи дают возможность различить отдельные модификации, свойственные данному веществу. [12-13]

В работе для определения размеров наночастиц применяли, метод динамического рассеяния света. Это один из наиболее популярных методов для определения размеров наночастиц. Данный метод позволяет определить коэффициент диффузии дисперсных частиц в жидкости путем анализа характерного времени флуктуаций интенсивности рассеянного света. Далее из коэффициента диффузии рассчитывается радиус наночастиц. Когда

световой луч падает на частицы, происходит взаимодействие электромагнитной волны с неоднородной средой и свет рассеивается. Основное предположение теории ДРС заключается в том, что рассеянный свет имеет ту же частоту, что и возбуждающий луч света.[14]

Результаты и их обсуждение.

Гранулометрический состав получаемых нанопорошков меди представлен в таблице 2.

Таблица №2

Гранулометрический состав порошков меди

№ Составы	Распределение по размерам		
	Минимальный размер, мкм	Содержание наноразмерной фракции, %	Средний размер частиц, мкм
1	0,026	46,3	1,8-3
2	0,018	51,7	1,2-1,9
3	0,015	58,3	0,9-1,5
4	0,022	56,5	1,1-1,9

Исследование гранулометрического состава получаемых нанопорошков показало, что наиболее эффективным, с точки зрения уменьшения размеров частиц нанопорошков является состав 3, содержащий 12,5г/л полиакриламида, увеличение концентрации приводит к понижению эффективности раствора и изменению параметров получения.

В результате получения нанопорошка меди данным способом снижается размер и увеличивается процентное содержания наночастиц.

Изучение фазового состава нанопорошка было произведено с помощью рентгенофазового анализа и рентгенограммы представлены на рис 1.

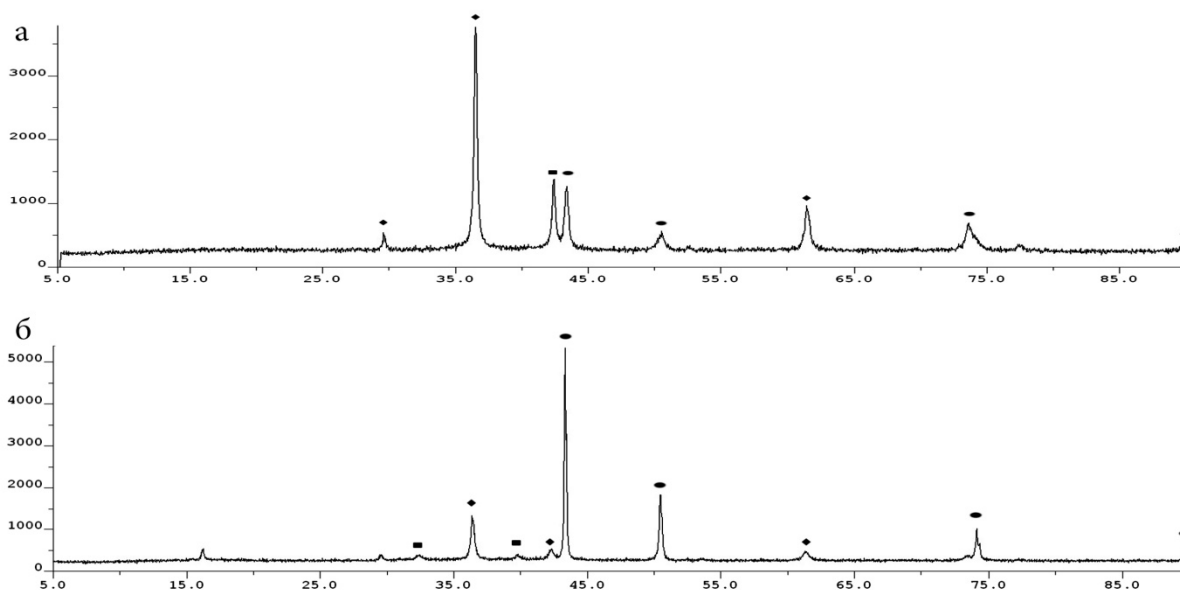


Рисунок 1 РФА-спектр нанопорошка меди. а) без добавок; б) с добавлением полиакриламида. ●- Cu; ◆- Cu₂O; ■-CuO.

Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о наличии в составе исследуемых нанопорошков кристаллических фаз меди и оксидов меди, в отличие от исходного порошка (рис 1а.) на рис 1б видно повышенное содержание фазы соответствующей чистой меди, так же присутствуют и оксиды меди, но в незначительных количествах.

Изменение фазового состава нанопорошка в процессе получения говорит о том что введение полиакриламида в состав электролита способствует не только снижению размера частиц нанопорошков но и влияет на их фазовый состав.

Выводы

Анализ получаемых нанопорошков показал, что введение в состав электролита полиакриламида снижает размер получаемых нанопорошков. Исключает протекание побочных реакций связанных с понижением выхода нанопорошка, уменьшает количество оксидов в конечном продукте.

Литература

1. Фиговский О. Л., Нанотехнологии для новых материалов// Инженерный вестник Дона, 2012, №3 URL: ivdon.ru/magazine/archive/n3y2012/1048
 2. Порозова С.Е., Кульметьева В.Б. Получение наночастиц и наноматериалов. учеб. пособие. — Пермь: Изд-во перм. гос. техн. ун-та, 2010. — 135 с.
 3. Ремпель А.А., Валеева А.А. Материалы и методы нанотехнологий учебное пособие. — Екатеринбург: Издательство уральского университета, 2015. — 136 с.
 4. Ahmed W., Jackson M.J. (eds.) Emerging nanotechnologies for manufacturing, second edition. 2nd edition. — William Andrew, 2014. — 576 p
 5. Патент RU № 2469111 Заявка от 04.05.2011
 6. В.В. Глебов Исследование режимов высокоскоростного анодного растворения деталей из магнитных сплавов. //Инженерный вестник Дона, №2, ч.2 (2015) URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2p2y2015/2966
 7. Номберг М.И. Производство медного порошка электролитическим способом/ М.И. Номберг. – М.: Металлургия, 1971. – 134 с.
 8. Чигиринец Е.Э., Рослик И.Г., Внуков А.А. Влияние режима электролиза и функциональных добавок в электролит на свойства и морфологию поверхности частиц медных электролитических порошков// // Вісник НТУ «ХП». – 2009. – №21.– С. 15 – 20
 9. Жеребцов Д.А., Галимов Д.М., Загорулько О.В., Фролова Е.В., Захаров В.Г., Михайлов Г.Г. Выбор условий для измерения размера макромолекул методом динамического рассеяния света // Вестник ЮУрГУ. Серия: Химия . 2015. №1. с.20-29
 10. Пастухов А. С., Радченко Ф. С. Исследование структуры и свойств поликомплексов полиакриламида и пентагидроксохлорида алюминия // Известия ВолгГТУ . 2004. №2. с.139-142
-



11. Савицкая М.Н., Холодова Ю.Д. Полиакриламид. К., Техника, 1969. – 188 с.
12. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ // Изд. 2, доп. и перераб. - М.: МГУ, 1976. - 232 с.
13. Benediktovitch A., Feranchuk I., Ulyanenko A. Theoretical concepts of x-ray nanoscale analysis: theory and applications. Springer, 2014. - 318 pp.
14. Schmitz K.S. An Introduction to Dynamic Light Scattering by Macromolecules. Academic Press. 1990. p. 451

References

1. Figovskij O. L. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2012, №3 URL: ivdon.ru/magazine/archive/n3y2012/1048
2. Porozova S.E., Kul'met'eva V.B. Poluchenie nanochastic i nanomaterialov [Preparation of nanoparticles and nanomaterials] Ucheb. posobie. Perm': Izd-vo Perm. gos. tehn. un-ta, 2010. 135 p.
3. Rempel' A.A., Valeeva A.A. Materialy i metody nanotekhnologij. [Materials and methods of nanotechnology] Uchebnoe posobie. Ekaterinburg: izdatel'stvo ural'skogo universiteta, 2015. 136 p.
4. Ahmed W., Jackson M.J. (eds.) Emerging nanotechnologies for manufacturing, second edition. 2nd edition. William Andrew, 2014. 576 p.
5. Patent RU № 2469111 Zayavka ot 04.05.2011
6. V.V. Glebov Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2015, №2 (part 2) URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2p2y2015/2966
7. Nomberg M.I. Proizvodstvo mednogo poroshka jelektroliticheskim sposo-bom [Production of electrolytic copper powder] M.I. Nomberg. M.: Metallurgija, 1971. 134 p.



8. Chigirinec E.Je., Roslik I.G., Vnukov A.A. Visnik NTU «HPI». 2009. №21. pp. 15 – 20
9. Zherebcov D.A., Galimov D.M., Zagorul'ko O.V., Frolova E.V., Zaharov V.G., Mihajlov G.G. Vestnik JuUrGU. Serija: Himija . 2015. №1. pp. 20-29
10. Pastuhov A. S., Radchenko f. S. Issledovanie struktury i svojstv polikompleksov poliakrilamida i pentagidroksohlorida aljuminija. Izvestija VolgGTU . 2004. №2. pp. 139-142
11. Savickaja M.N., Holodova JU.D. Poliakrilamid. [Polyacrylamides] K., Tehnika, 1969. 188 P.
12. Kovba L.M., Trunov V.K. Rentgenofazovyj analiz [X-ray analysis]. Izd. 2, dop. i pererab. M.: MGU, 1976. 232 P.
13. Benediktovitch A., Feranchuk I., Ulyanekov A. Theoretical Concepts of X-RAY Nanoscale Analysis: theory and applications. Springer, 2014. - 318 PP.
14. Schmitz K.S. An Introduction to Dynamic Light Scattering by Macromolecules. Academic Press. 1990. p. 451