

Сергеева О. В.,  
Пивоваров А. А.

## ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ В РЕЗУЛЬТАТЕ ОБРАБОТКИ ВОДНЫХ СРЕД КОНТАКТНОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМОЙ

В данной работе рассмотрено получение высокодисперсных порошков кислородсодержащих соединений кобальта и меди в водных средах. Получены осадки, размерные характеристики которых лежат в диапазоне 8–110 нм. Осадки соединений кобальта представлены в виде  $\beta$ - $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , а соединения меди в виде  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}$ , что подтверждают данные рентгеноструктурного анализа.

**Ключевые слова:** контактная неравновесная плазма, раствор, наноразмерные частицы, кислородсодержащие соединения кобальта, меди.

### 1. 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 оксидных частиц металлов в различных областях [1]. Высокодисперсные порошки кислородсодержащих соединений кобальта и меди известны как катализаторы многих химических процессов. Оксидные соединения  $\text{Co}$  в настоящее время широко применяются в технике, производстве керамики и красителей,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  используют при создании новых катализаторов для различных промышленных процессов, в качестве наполнителя для лаков и красок,  $\text{Cu}_2\text{O}$  применяется в производстве гальванических элементов, других областях техники и т. д. [1]. При этом, учитывая, что характеристики частиц в значительной степени зависят от способа получения, который обычно определяет их структуру, размеры, физические и химические свойства [2], необходимы исследования частиц для каждого способа получения.

### 2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

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, благоприятствующих последующей агрегации атомов и ионов с образованием наночастиц. Использование растворов сульфатов также является перспективным направлением для получения субмикронных и наноразмерных порошков оксидов цветных металлов [7].

Использование контактной неравновесной плазмы для получения новых соединений [8] является основой для создания новых технологий, которые позволяют использовать преимущества большинства из вышеперечисленных методов, но при этом возникает необходимость

в дополнительных данных, характеризующих частицы, полученные вышеперечисленным способом.

### 3. Объект, цель и задачи исследования

В качестве объекта исследования рассматривались частицы, полученные под действием контактной низкотемпературной неравновесной плазмы (ННТП) на растворы  $\text{CuSO}_4$  в дистиллированной воде, а также растворенного в воде  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . Целью данной работы являлось изучение процесса получения частиц  $\text{Cu}$ ,  $\text{Co}$ , кислородсодержащих частиц  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\beta$ -формы гидроксида кобальта(II),  $\text{CoOOH}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и определение их характеристик.

Для достижения поставленной цели исследовались литературные данные, и изучался процесс получения осадков, проводилась их оценка, определялся состав и размеры полученных частиц.

Для этого проводился анализ накопленных статистических характеристик в ходе проведения экспериментальных исследований, а также анализировались рекомендации, предложенные различными авторами, с дальнейшим обобщением.

### 4. Материалы и оборудование, использовавшиеся в ходе экспериментов

Структурные исследования проводились методом порошковой рентгеновской дифракции (ДРОН-2.0,  $\text{Cu-K}\alpha$ -излучение) при  $T = 298 \text{ K}$  в соответствии с методикой.

Для получения изображений осадков при увеличении (до  $\times 15000$  раз) использовался растровый электронный микроскоп РЭМ-106И. Изображение получали в режиме работы во вторичных электронах. Предельное остаточное давление в колонне микроскопа (в области пушки) не более  $6,7 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$  ( $5 \cdot 10^{-6} \text{ мм рт. ст.}$ ). Ток пушки 115 мА.

### 5. Результаты исследований условий получения и характеристик полученных соединений

При использовании литературных данных исследовались условия, в которых целесообразно проводить

синтез. С учетом того, что в процессе плазмохимической обработки раствора  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{Co}(\text{OH})_2$  в воде, 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 гидроксидов меди(II) и кобальта(II) использовали формулу [9]:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_W}{\sqrt{\frac{K_S(\text{Me}(\text{OH})_2)}{C_{\text{Me}}}}} \quad (1)$$

где  $[\text{H}^+]$  — концентрация ионов  $\text{H}^+$ ;  $K_S(\text{Me}(\text{OH})_2)$  — произведение растворимости гидроксида металла,  $C_{\text{Me}}$  — концентрация  $\text{Me}$ , моль/л.

Для расчетов использовали значения  $K_W = 10^{-14}$  и  $K_S(\text{Me}(\text{OH})_2)$  (для  $\text{Cu}$  —  $\text{PR}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 2,2 \cdot 10^{-20}$ ; для кобальта  $\text{PR}(\text{Co}(\text{OH})_{2\text{син}}) = 6,3 \cdot 10^{-15}$ ;  $\text{PR}(\text{Co}(\text{OH})_{2\text{роз}}) = 2 \cdot 10^{-15}$  [9]) и используя методику [10] получили зависимость представленную на рис. 1.

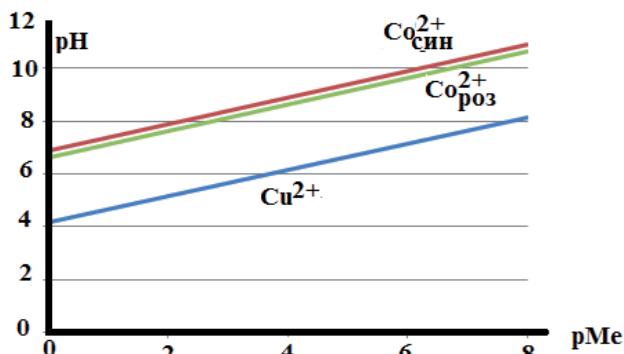
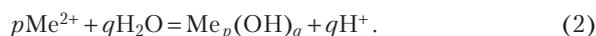


Рис. 1. Зависимость pH начала образования осадка гидроксидов металла(II) от концентрации  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  (диаграмма Рейли)

При анализе зависимостей, представленных на рис. 1, что при уменьшении концентрации ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  pH образования осадка будет смещаться в щелочную область и наоборот.

Кобальт(II) и медь(II) в водном растворе существует в виде различных гидроксокомплексов. Суммарно процесс гидролиза ионов можно представить уравнением:



Согласно данным работы [11–13], результаты можно представить в виде следующих зависимостей для меди (рис. 2) [11] и кобальта (рис. 3) [12, 13].

В работе [11] отмечено, что область доминирования  $\text{Cu}^{2+}$  при начальной концентрации 0,1 моль/л от pH = 3 при достижении  $C = 0-0,01$  моль/л; pH = 4,15 при  $C = 0,05$  моль/л и pH = 2,9 при 0,1 моль/л.

Из построенных распределительных диаграмм следует, что концентрация  $\text{Co}^{2+}$  влияет на качественный состав раствора. При увеличении содержания кобальта(II) уменьшается область доминирования  $\text{Co}(\text{OH})_{2(\text{тв})}$  за счет возникновения двухъядерных гидрокомплексов [12].

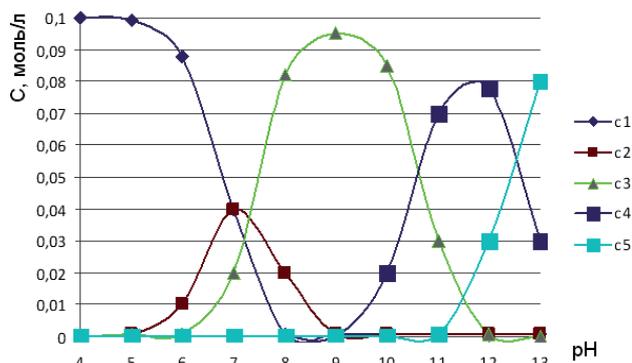


Рис. 2. Зависимость концентрации гидроксокомплексов меди: c1 —  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ; c2 —  $[\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ; c3 —  $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$ ; c4 —  $[\text{Cu}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$ ; c5 —  $[\text{Cu}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  — от pH среды при начальной концентрации  $\text{Cu}^{2+} = 0,1$  моль/л

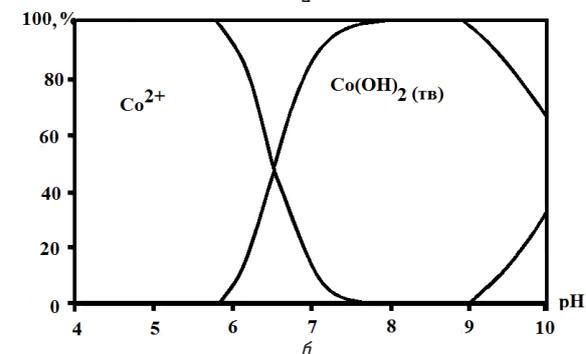
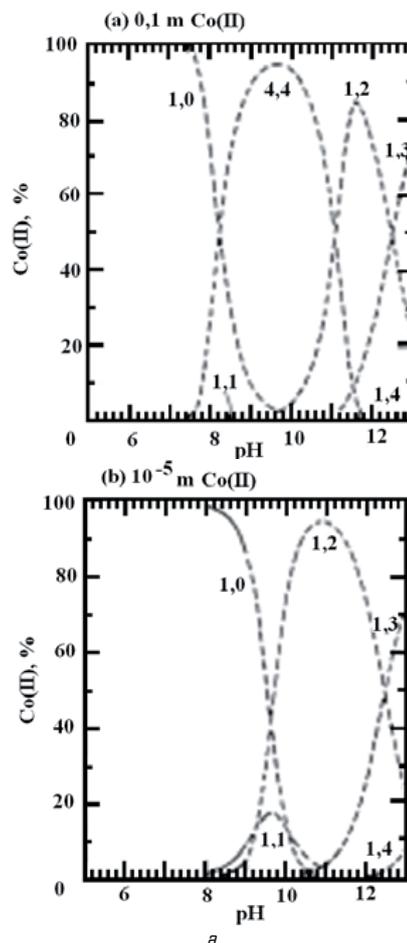
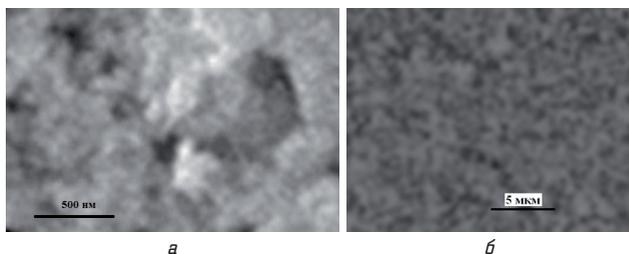


Рис. 3. Диаграмма распределения гидролизованых форм ионов кобальта для концентраций  $\text{Co}^{2+}$ : а — 0,1 моль/л,  $10^{-5}$  моль/л [13]; б — 0,1 моль/л [12]

В результате действия контактной ННТП пониженного давления при обработке раствора гидроксида кобальта, согласно данным рентгеноструктурного анализа, происходит превращение двухвалентного гидроксида кобальта в смесь соединений оксидно-гидроксидного типа. При обработке сульфатных растворов меди в растворе образуются соединения преимущественно оксидного характера. В зависимости от условий протекания процесса обработки и начальных концентраций металлов, осадки могут представлять собой рыхлый агломерат (рис. 4) или же отдельные кристаллы (преимущественно в виде октаэдров) или их сростки [14, 15].

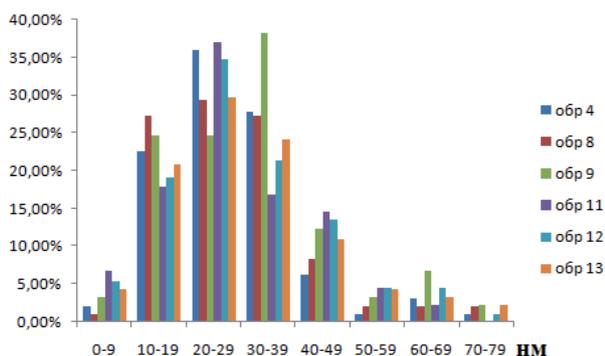


**Рис. 4.** Осадки в виде рыхлых агломератов. Параметры процесса: давление в реакторе  $P = 20$  кПа, высота анода над поверхностью жидкости  $h_p = 4-7$  мм, объем раствора  $V_{ж} = 80$  мл, длительность воздействия разряда на раствор  $\tau = 900$  с: *a* — медь; *b* — кобальт

### 6. Обсуждение результатов исследований, касающихся процесса получения кислородсодержащих соединений меди и кобальта

Анализ результатов исследования литературных источников позволяют выделить как наиболее перспективный метод обработки контактной ННТП для получения обводненных соединений кобальта, в которых содержатся вода и гидроксильные группы,  $CoO$ ,  $Co_3O_4$ , а также для получения оксидных соединений меди. При заданных параметрах процесса плазмохимической обработки в реакторе образуются частицы, представленные на рис. 4.

На рис. 5 представлены размерные характеристики кобальтсодержащих частиц, полученные при обработке данных рентгеноструктурного анализа.

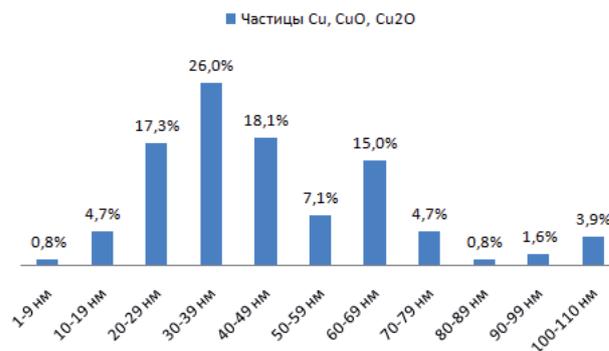


**Рис. 5.** Размерные характеристики частиц, осадков, полученных при обработке раствора содержащего  $Co(OH)_2$  контактной ННТП

Можно отметить, что более чем 80 % частиц лежат в диапазоне 10–50 нм. Однако, учитывая снимки частиц (рис. 4) можно говорить о размерах частиц большей

частью входящих в более крупные агломераты, размерность которых 0,5–5 мкм.

Для медьсодержащих частиц (рис. 6) в данном диапазоне находятся примерно 74 %, но при этом размерность агломератов в среднем также составляет 0,5–5 мкм.



**Рис. 6.** Размерные характеристики медьсодержащих частиц осадка, полученных при обработке раствора содержащего  $CuSO_4$  контактной ННТП

### 7. Выводы

На основании проведенных экспериментов, при обобщении накопленного материала, можно отметить, что плазмохимическим методом на основе использования контактной ННТП, получены как обводненные соединения, в которых содержится вода и гидроксильные группы,  $CoO$ ,  $Co_3O_4$ , так и оксидные соединения меди.

На основании проведенных исследований можно отметить, что величина полученных частиц осадка может изменяться в достаточно широких пределах. Варьируя параметры процесса плазмохимической обработки можно управлять получением каждого продукта при этом основными технологическими параметрами, влияющими на изменение состояния исходных веществ.

Таким образом, возможно управление процессом синтеза частиц путем корректировки параметров процесса плазмохимической обработки, что благодаря его конструктивному оформлению не вызывает затруднений и является преимуществом данного метода.

### Литература

1. Ершов, Б. Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства [Текст] / Б. Г. Ершов // Российский химический журнал. — 2001. — Т. XIV, № 3. — С. 20–30.
2. Dhas, N. A. Synthesis, characterization, and properties of metallic copper nanoparticles [Text] / 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 [Text] / B. H. Kear, P. R. Strutt // Nano-Structured 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 [Text] / 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 [Text] / W. M. Lee // Journal of Applied Physics. — 1991. — Vol. 69, № 10. — P. 6945–6951. doi:10.1063/1.348931

6. Rahman, M. M. Hydrothermal synthesis of nanostructured  $\text{Co}_3\text{O}_4$  materials under pulsed magnetic field and with an aging technique, and their electrochemical performance as anode for lithium-ion battery [Text] / M. M. Rahman, J.-Z. Wang, X.-L. Deng, Y. Li, H.-K. Liu // *Electrochimica Acta*. — 2009. — Vol. 55, № 2. — P. 504–510. doi:10.1016/j.electacta.2009.08.068
7. Лепешев, А. А. Плазмохимический синтез нанодисперсных порошков и полимерных нанокомпозитов [Текст] / А. А. Лепешев, А. В. Ушаков, И. В. Карпов. — Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2012. — 328 с.
8. Samukawa, S. The 2012 Plasma Roadmap [Text] / S. Samukawa, M. Hori, S. Rauf, K. Tachibana, P. Bruggeman, G. Kroesen et al. // *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 [Текст] / Ю. Ю. Лурье. — 6-ое изд. перераб. и доп. — М.: Химия, 1989. — 448 с.
10. Рузинов, Л. А. Равновесные превращения металлургических реакций [Текст] / Л. А. Рузинов, Б. С. Гуляницкий. — М.: Металлургия, 1975. — 416 с.
11. Кисленко, Л. В. Формирование частиц оксида меди в водном растворе поливинилпирролидона [Текст] / В. Н. Кисленко, Л. П. Олийник // *Украинский химический журнал*. — 2008. — Т. 74, № 4. — С. 67–70.
12. Теслюк, Д. А. Теоретический анализ сульфитного синтеза прекурсора для получения высокодисперсных порошков оксида кобальта(II), никеля(II) и меди(II) [Текст]: сборник трудов / Д. А. Теслюк, М. В. Васёха // X международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу. — Самара: Самарский ГТУ, 2013. — С. 74–79.
13. Baes, C. F. The hydrolysis of cations [Text] / C. F. Baes, R. E. Mesmer. — New York: Wiley, 1976. — 489 p.
14. Сергеева, О. В. Получение микро- и наноразмерных соединений меди путем плазмохимической обработки растворов [Текст] / 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. Теоретический анализ получения высокодисперсных порошков оксидов меди при плазмохимической обработке растворов  $\text{CuSO}_4$  [Текст] / О. В. Сергеева, А. А. Пивоваров // *Вестник НТУ «ХПИ»*. Серия: Новые решения в современных технологиях. — 2015. — № 62(1171). — С. 155–159.

#### ОТРИМАННЯ ОКСИДНИХ З'ЄДНАНЬ МЕТАЛІВ В РЕЗУЛЬТАТІ ОБРОБКИ ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ КОНТАКТНОЮ НЕРІВНОВАЖНОЮ ПЛАЗМОЮ

У даній роботі розглянуто отримання високодисперсних порошків кисневмісних сполук кобальту і міді у водних середовищах. Отримані осадки, розмірні характеристики яких лежать в діапазоні 8–110 нм. Осадки сполук кобальту представлені у вигляді  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , а з'єднання міді у вигляді  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}$ , що підтверджують дані рентгеноструктурного аналізу.

**Ключові слова:** контактна нерівноважна плазма, розчин, нанорозмірні частинки, кисневмістні з'єднання кобальту, міді.

*Сергеева Ольга Вячеславовна, кандидат технических наук, доцент, кафедра технологии неорганических веществ и экологии, ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепропетровск, Украина, e-mail: ov.sergeeva@mail.ru.*

*Пивоваров Александр Андреевич, доктор технических наук, профессор, кафедра технологии неорганических веществ и экологии, ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепропетровск, Украина.*

*Сергеева Ольга Вячеславовна, кандидат технических наук, доцент, кафедра технологии неорганических веществ та екології, ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпропетровськ, Україна.*

*Пивоваров Олександр Андрійович, доктор технічних наук, професор, кафедра технології неорганічних речовин та екології, ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпропетровськ, Україна.*

*Sergeyeva Olga, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipropetrovsk, Ukraine, e-mail: ov.sergeeva@mail.ru.*

*Pivovarov Alexander, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipropetrovsk, Ukraine*

УДК 621.365:667.6

DOI: 10.15587/2312-8372.2016.65507

**Мельник Л. І.,  
Мелконян А. А.,  
Деренговський А. В.**

## ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ТА ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ ПОЛІОРГАНОСИЛОКСАН — ГРАФІТ

Розглянуто результати досліджень струмопровідності в системі поліорганосилоксан — наповнювач в широкому концентраційному інтервалі останнього та вплив етилсилікату-40 на її зміну. Вивчено поведінку струмопровідної композиції за умови зміни температури та вологості.

Досліджено поведінку цих систем як нагрівальних елементів, що виділяють тепло. Запропоновано одну з можливих конструкцій нагрівача з розробленої композиції і вивчені його експлуатаційні властивості.

**Ключові слова:** композиційні матеріали, графіт, поліорганосилоксан, електропровідність, питомий електричний опір, композит, поліметилфенілсилоксан.

### 1. Вступ

Останнім часом особливий інтерес в техніці викликають електропровідні композиційні матеріали (КМ) з ши-

роким температурним інтервалом служби та комплексом важливих експлуатаційних властивостей. Отримують їх переважно шляхом синтезу полімерів з напівпровідниковими властивостями або поєднання електропровідних