

PACS numbers: 61.43.Gt, 68.70.+w, 81.05.Rm, 82.45.Cc, 82.45.Fk, 82.45.Gj, 82.45.Hk

Особливості електрохімічної (анодної) синтези нанокристалічних порошків ніклю та міді

Ол. Д. Золотаренко^{1,2}, О. П. Рудакова², В. А. Лавренко¹,
Н. Е. Аханова^{4,5}, Ан. Д. Золотаренко^{1,2}, Д. В. Щур², З. А. Матисіна²,
М. Т. Габдуллин⁴, М. Уалханова⁵, Н. А. Гаврилюк^{1,2},
О. Д. Золотаренко², М. В. Чимбай², І. В. Загорулько³

¹Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України,
вул. Генерала Наумова, 17,
03164 Київ, Україна

²Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Омеляна Пріцака, 3,
03142 Київ, Україна

³Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна

⁴Казахсько-британський технічний університет (КБТУ),
вул. Толі бі, 59,
050000 Алмати, Казахстан

⁵Національна нанотехнологічна лабораторія (NNLOT),
Казахський національний університет ім. Аль-Фарабі,
просп. Аль-Фарабі, 71,
050040 Алмати, Казахстан

Досліджено кілька способів електрохімічної синтези нанопорошку ніклю (Ni). Показано, що найбільш ефективним та економічно вигідним є спосіб електролізу сульфату Ніклю (NiSO₄) з відповідними домішками хлориду Ніклю II (NiCl₂), борної кислоти (H₃BO₃) та тіосечовини ((NH₄)₂CS) з використанням потенціостату П-5848 в якості джерела струму. В якості катода використовували алюміній (Al) ультрависокої чистоти, а анодою слугувала платинова пластина. Синтезу проводили за температур у 45–65°C. Після двох годин електролізу за густини струму від 1,0 А/дм² до 3,3 А/дм² було одержано нанопорошок ніклю із середнім розміром лусок (лускоподібних частинок) у 55 нм. Застосовували й сучасні адсорбційні методи. Електрохімічні реакції відбувалися на катоді (Ni²⁺ + 2e = Ni) і на аноді (2H₂O = O₂↑ + 4H⁺ + 4e). Також було одержано наночастинки міді дендритної форми та високої дисперсності за можливості регулювання синтезу нанопорошку міді з вели-

чиною насипної ваги у $0,4 \text{ г/см}^3$. Для цього було проведено електролізу розчину електроліту з відносно низьким вмістом Купруму та високим вмістом сірчаної кислоти (H_2SO_4) за високої катодної густини струму та відносно низької температури розчину сульфату Купруму (CuSO_4). Істотна кількість мідного шламу видалася з електролізера через періодичні удари, а мідна анода осипалася на дно ванни після $13,3$ ампергодин струму на 1 дм^2 площини анода. Процес електролізу продовжувався за густини струму у $15,6 \text{ А/дм}^2$, а напрямок струму змінювався кожні 20 хвилин. В нашому випадку найбільш доцільним виявився режим електролізу, коли катоди (мідні пластини) розміщуються на віддалі у $0,8 \text{ см}$ одна від одної в електроліті з $45\% \text{ H}_2\text{SO}_4$, $4\% \text{ CuSO}_4$ та $8\% \text{ Na}_2\text{SO}_4$, а густина струму на катоді складає $15,3 \text{ А/дм}^2$ за температури у 54°C та за напруги між двома мідними пластинами у $0,775 \text{ В}$.

Several methods of electrochemical synthesis of nickel (Ni) nanopowder are investigated. As shown, the most efficient and cost-effective method is the electrolysis of nickel sulphate (NiSO_4) with appropriate impurities of nickel chloride II (NiCl_2), boric acid (H_3BO_3) and thiourea ($(\text{NH}_4)_2\text{CS}$) using the P-5848 potentiostat as a power source. Ultrahigh-purity aluminium (Al) is used as the cathode, and a platinum plate is served as the anode. The synthesis is performed at temperatures of $45\text{--}65^\circ\text{C}$. After two hours of electrolysis at a current density of $1.0\text{--}3.3 \text{ A/dm}^2$, nickel nanopowder with an average scale size (scaly particles) of 55 nm is obtained that is confirmed by high-resolution electron microscopy and Raman spectroscopy of high resolution, as well as modern adsorption methods. Electrochemical reactions take place at the cathode ($\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$) and at the anode ($2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+ + 4e$). Dendritic copper nanoparticles with high dispersion are also obtained with the possibility of regulating the synthesis of copper nanopowder with a bulk density of 0.4 g/cm^3 . For this purpose, electrolysis of an electrolyte solution with a relatively low copper content and a high sulphuric acid content is performed at a high cathode current density and a relatively low temperature of a copper sulphate solution (CuSO_4). At the same time, a significant amount of copper sludge is removed from the cell by means of the periodic shocks, and the copper anode is shed to the bottom of the bath after 13.3 ampere-hours of current per 1 dm^2 of the anode plane. The electrolysis process is continued at a current density of 15.6 A/dm^2 , and the direction of the current is changed every 20 minutes. In our case, the most appropriate mode of electrolysis is when the cathodes (copper plates) are placed at a distance of 0.8 cm from each other in the electrolyte with $45\% \text{ H}_2\text{SO}_4$, $4\% \text{ CuSO}_4$ and $8\% \text{ Na}_2\text{SO}_4$, and the current density at the cathode is of 15.3 A/dm^2 at the temperature of 54°C and at the voltage between two copper plates of 0.775 V .

Ключові слова: нанопорошок міді (Cu), електрохімічна синтеза, електроліза, мідь дендритної форми, нанопорошок нікелю (Ni), сірчана кислота (H_2SO_4), алюмінійова (Al) катода, платинова (Pt) анода, потенціостат, хлорид Нікелю II (NiCl_2), борна кислота (H_3BO_3), тіосечовина ($(\text{NH}_4)_2\text{CS}$), сульфат Натрію (Na_2SO_4), сульфат Купруму (CuSO_4), сульфат Нікелю (NiSO_4).

Key words: copper nanopowder, electrochemical synthesis, electrolysis, dendritic copper, nickel nanopowder, sulphuric acid (H_2SO_4), aluminium (Al) cathode, platinum (Pt) anode, potentiostat, nickel chloride II ($NiCl_2$), boric acid (H_3BO_3), thiourea ($NH_4(NH_4)_2CS$), sodium sulphate (Na_2SO_4), copper sulphate ($CuSO_4$), nickel sulphate ($NiSO_4$).

(Отримано 17 січня 2022 р.; після доопрацювання — 1 червня 2022 р.)

1. ВСТУП

Як відомо, на цей час порошки ніклю знаходять все ширше застосування, особливо в радіолокаційних приладах і сучасних телефонних апаратах [1–4].

Що стосується порошків ніклю, особливо високої дисперсності, вони є значно дешевшим матеріалом, аніж платина та паладій, і замінюють ці метали в якості каталізаторів гідрогенізаційних процесів у технології синтезу низки органічних речовин і наноструктурних матеріалів [5, 6]. Однак нині одержання нанокристалічних порошків з використанням електрохімічних методів все ж таки істотно запізнюється.

Тим не менш, на ринку нанопорошків чистих металів (міді (Cu) та ніклю (Ni)) передові позиції займають саме порошки ніклю у доволі великій кількості ($\cong 16,5\%$). Частіше за все ці порошки не є кінцевим продуктом, а використовуються у різноманітних проміжних виробничих процесах. Регулярно нанопорошки міді (Cu) та ніклю (Ni) вже достатньо широко застосовують в основному дві ключові галузі — електроніка й обробна промисловість. Таким чином, об'єм практичного використання нанопорошків ніклю безперервно зростає.

Окрім того, нанопорошки Cu та Ni характеризуються високим значенням індукції магнетного насичення і тому є перспективним матеріалом для створення магнетних рідин і компактних композиційних матеріалів. Такі ультрадисперсні порошки можна гранулювати, що також підвищує їхню технологічну цінність.

Велике значення питомої поверхні нанопорошків Cu та Ni дає змогу застосовувати їх у низці хемічних виробництв, перш за все, в електрохімії. Зокрема, нікелеві аноди з нанопорошків вже використовуються для ніклювання та міднення різних виробів.

Інший вид виробів з нанопорошку (нікелеві листи) на цей час використовується в електронній спектроскопії, мас-спектрометрії з індуковано зв'язаною плазмою, низькотемпературній адсорбції азоту, лазерній дифракції, а також для динамічного розсіювання світла. Окрім того, на основі нанопорошків чистого ніклю вже виготовляють пористі фільтри для очищення газів від палива та інших продуктів хемічної промисловости.

Відомо також, що нанопорошки ніклю в якості наплавкових матеріалів застосовуються у нових пришвидшувачах електронів з енергією у 1,5 МеВ і потужністю у 50 кВт.

Також слід зазначити, що нанопорошки міді та ніклю є перспективними матеріалами для створення магнетних рідин у системах запису та зберігання інформації, для створення постійних магнетів в якості магнетних сенсорів, а також у медицині для напрямленої доставки лікарських препаратів, а також магнеторезонансної томографії.

В області матеріалознавства ніклеві нанопорошки мають перспективу більш широкого використання для одержання гідридів ніклю для батарей і для вдосконалення катодних і анодних матеріалів сучасних твердооксидних паливних елементів.

Останнім часом значно підсилюється інтерес і до промислового одержання нанопорошків міді, але спроби одержання саме чистого порошку міді були пов'язані з певними труднощами. Так, у роботі [7] було представлено метод одержання нанопорошку міді у присутності поліакрилату, що впливає на розмір (підвищений) і відсутність потрібної чистоти виготовленого порошку. Автори цитованої роботи змогли одержати лише граничний стан наномасштабного розміру із невисокою чистотою мідного порошку.

В той же час Є. С. Зотовій [8] вдалося одержати більш дрібнодисперсні наночастинки міді розміром від 2 до 5 нм, які, однак, представляють собою металеві ядра з оксидною плівкою на поверхні, у суміші з достатньо великою кількістю вже менш дрібних ($\cong 20$ нм) частинок оксиду Купруму CuO . Такий матеріал потребуватиме додаткового оброблення для одержання чистої міді.

З такими самими труднощами (недостатньо чиста мідь) стикнулися також А. І. Гусєв [9], Г. Ю. Сименюк, І. І. Образцова та Н. К. Єременко [10] під час застосування мідного нанопорошку в каталізі й автомобільній промисловості.

Створення дешевого виробництва нанопорошків ніклю (Ni) та міді (Cu) є важливим завданням сучасних технологій, оскільки попередні результати вказують, що такі порошки можуть бути ключем до синтезу сучасних розчинних [11–26] і нерозчинних вуглецевих наноструктур [27–30], з яких можна створювати сучасні матеріали [31–36]. Іноді такі синтезовані вуглецеві наноструктури здатні зберігати водень [37, 38] і конкурувати з наявними матеріалами [39–50] для сучасних накопичувачів водню [51, 52]. Створені з таких матеріалів вироби є технологічними шедеврами сьогодення [53–55].

У зв'язку з вищесказаним метою даної роботи є одержання виключно чистих нанокристалічних порошків ніклю (Ni) та міді (Cu), що є важливим для застосування їх не тільки в попередньо згаданих напрямках, а й в електротехнічній і радіоелектронній

промисловостях, для виготовлення фільтрів тонкого очищення масел, а також у виробництві металокерамічних виробів, прокладок і втулок [56].

2. ОБЛАДНАННЯ, ВИКОРИСТАНЕ У ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕННЯХ

В процесі електролізу виділяється тепло, що нагріває середовище та саму устатковину. Для відведення тепла робочу посудину було занурено у склянку із сумішшю льоду та солі (рис. 1), завдяки чому було можливо регулювати температуру електроліту та підтримувати її у межах від 15°C до 65°C за анодної густини струму від 1,0 А/дм² до 3,3 А/дм².

Також можна понижувати температуру середовища, штучно перериваючи режим роботи устатковини електролізу, але такий варіант не розглядається, оскільки він виключає можливість застосування даного методу для створення промислового виробництва нанопорошків нікелю та міді. Таким чином, конструкція приладу давала змогу підтримувати температуру заданого рівня.

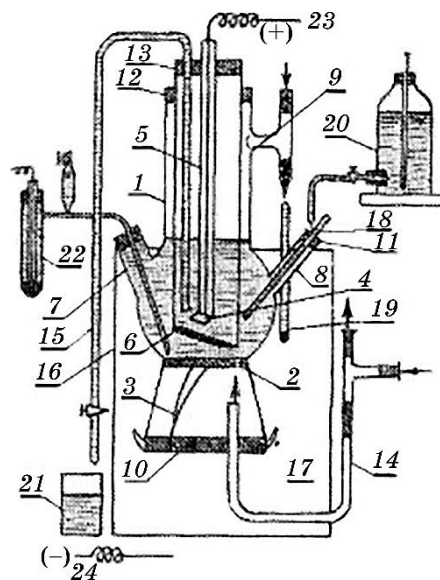
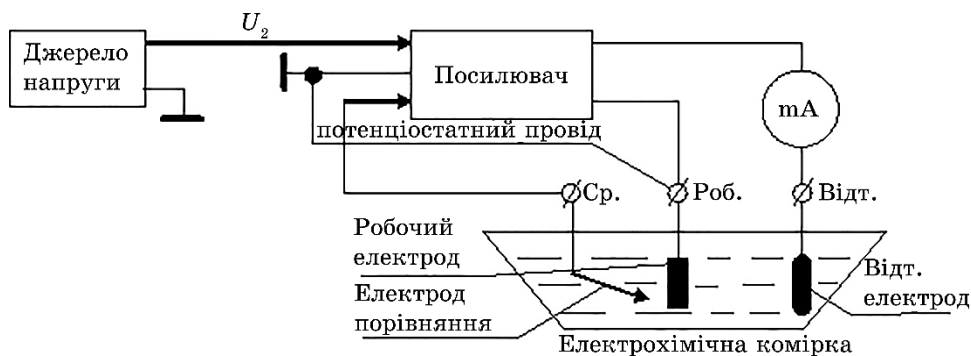


Рис. 1. Схема приладу: 1 — скляний посуд; 2 — катод; 3 — підведення струму до катоди; 4 — анод; 5 — підведення струму до аноди; 6 — діяфрагма; 7–9 — тубуси; 10–13 — гумові пробки; 14 — латунна трубка; 15 — сифон; 16 — зовнішній посуд; 17 — лід і сіль; 18, 19 — термометри; 20 — напірний посуд; 21 — склянка; 22 — електрода порівняння; 23, 24 — дроти до потенціостату П-5848.¹

Рис. 2. Схема принципу роботи потенціостату П-5848.²

Схему, яка пояснює принцип роботи з потенціостатом, наведено на рис. 2. Зі схеми видно, що на один вхід підсилювача подається напруга, а на інший — різниця потенціалів між електродою порівняння та робочою електродою. Вхідні напруги в підсилювачі порівнюються, і одержана різниця керує вихідним струмом підсилювача, що поляризує робочу електроду до потенціалу, встановленого на джерелі напруги, який задається.

Точність підтримки потенціалу робочої електроди визначається стабільністю підсилювача та коефіцієнтом підсилення.

Для збільшення точності вимірювання та підтримки потенціалу робочої електроди в потенціостаті було застосовано чотиропровідну схему підключення електрохімічного осередку, за якої робоча електрода осередку заземлюється потенціальним дротом, яким не протікає вихідний струм підсилювача і, отже, не створює на ньому падіння напруги. В результаті цього потенціал робочої електроди щодо електроди порівняння майже точно відповідатиме заданій величині. Значення відданої напруги, а, значить, і потенціалу робочої електроди можуть змінюватися східчасто та за лінійним законом. Значення струму поляризації вимірюється міліамперметром (mA). Потенціостат може використовуватися також у режимі підтримки необхідного значення струму поляризації робочої електроди.

Вимірювання катодних потенціалів проводили, головним чином, із використанням потенціометра П-5848 (рис. 3). Для запобігання попаданню газу носик електроди порівняння злиговувався в скляний фільтер. Повітря від повітродмухала подавалося під електроду та відкачувалося з верхньої частини посудини водоструминною помпою. Перепад тиску вимірювали ртутним сифонним манометром. Вимірювання потенціалів катода проводили в тих же умовах, а також за збереження сталості рН.

У потенціостаті П-5848 використовувалися три підсилювачі



Рис. 3. Робоча станція потенціостату П-5848.³

різного типу: основний підсилювач постійного струму; вихідний підсилювач (підсилювач потужності); стабілізуючий підсилювач постійного струму із перетворенням сигналу.

Також у потенціостаті П-5848 використовували трикаскадний диференційний підсилювач постійного струму з симетричним входом і виходом. Напруга з резистора «Помножувач струму» під час роботи в режимі гальваностату подається на один із входів, а напруга від «Програмера» потенціалу подається на інший. Це уможлиблює використовувати «Програмер» потенціалу із заземленим нульовим проводом і дає змогу понизити фон змінного струму. Через спеціальні клеми «Зовнішня розгортка» до другого входу був підключений електронний «Програмер» потенціалу з генератором прямокутних імпульсів, який не порушує нормальної роботи потенціостату. Необхідну величину струму поляризації IE забезпечує транзисторний підсилювач потужності.

У зв'язку з необхідністю поляризації IE струмом різного напрямку без перемикання потенціостату вихідні підсилювачі складаються з двох незалежних схем (підсилювач *a* і підсилювач *б*), увімкнених таким чином, що величина струму, який протікає крізь IE , є різницею вихідних струмів цих схем.

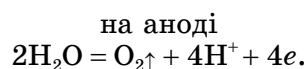
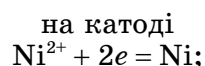
Модель потенціостату П-5848 уможливило забезпечити:

- а) підтримання заданого потенціалу робочої електроди;
- б) зміну потенціалу робочої електроди східчасто та за лінійним законом із різною швидкістю;
- в) підтримку заданого струму поляризації робочої електроди;
- г) зміну струму поляризації робочої електроди східчасто та за лінійним законом із різною швидкістю;
- д) зміну потенціалу або струму поляризації робочої електроди відповідно до напруги зовнішнього генератора, що задає;
- е) вимірювання потенціалу робочої електроди та струму поляризації.

3. ТЕХНОЛОГІЯ ВИГОТОВЛЕННЯ НАНОПОРОШКІВ

Виготовлення нанопорошку ніклю (Ni). У даній частині роботи запропоновано електрохімічні способи одержання нікелевого нанопорошку. Найбільш доцільним з економічної точки зору є спосіб експерименту № 1 (табл.), який полягає в електролізі розчину сульфату Ніклю (NiSO_4) із додаванням хлориду Ніклю II (NiCl_2), борної кислоти (H_3BO_3), тіосечовини ($(\text{NH}_2)_2\text{CS}$) та застосуванням високочистої алюмінієвої (Al) катода та платинової (Pt) анода за температури у $45\text{--}65^\circ\text{C}$ та густини струму на катоді від $1,0\text{ А/дм}^2$ до $3,3\text{ А/дм}^2$. Таким способом одержували нанопорошок із середнім розміром частинок у 55 нм .

Окрім описаного, нанопорошок ніклю одержували й іншим способом експерименту № 2 (табл.) — електролізою з розчинними нікелевими (Ni) анодами за реакцією $\text{Ni} = \text{Ni}^{2+} + 2e$ і тією ж самою алюмінієвою (Al) катодою. У цьому випадку в якості електроліту використовували розчин сульфату Ніклю (NiSO_4) близько 60 г/л , хлориду Алюмінію (AlCl_3) 15 г/л та аміаку (NH_3) 137 г/л . Для полегшення зняття осаду нанопорошку ніклю до електроліту додавали 1% стеаринової кислоти ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) та невелику кількість солідолу. Середній розмір частинок одержаного порошку складав 60 нм . Відбувалася реакція:



Експериментальним шляхом було виявлено, що найбільш тонкі наночастинки ніклю ($\cong 40\text{ нм}$) можна одержати з використанням переривчастого струму під час електролізи (тобто струм в процесі електролізи переривали).

Слід зазначити, що в процесі електролізи тіосечовина розкладається; в залежності від її концентрації вміст сірки в одержаних порошках ніклю коливається усього на $0,1\text{--}1,0\%$, що практично не впливає на властивості ніклю.

ТАБЛИЦЯ. Загальні дані експериментів.⁴

Робочий розчин	сульфат Ніклю (NiSO ₄)	• сульфат Ніклю (NiSO ₄) 60 г/л • хлорид Алюмінію (AlCl ₃) 15 г/л, 7 г/л	• сульфат Ніклю (NiSO ₄) 200–450 г/л • хлорид Ніклю II (NiCl ₂) 15–70 г/л • борна кислота (H ₃ BO ₃) 10–40 г/л	сульфат Купруму (CuSO ₄)	• сульфат Купруму (CuSO ₄) 4% • сірчана кислота (H ₂ SO ₄) 45% • сульфат Натрію (Na ₂ SO ₄) 8%
Добавки	• хлорид Ніклю II (NiCl ₂) • борна кислота (H ₃ BO ₃) • тіосечовина ((NH ₂) ₂ CS)		тіосечовина ((NH ₂) ₂ CS)	сірчана кислота (H ₂ SO ₄)	
Катода	алюмінійова (Al)	алюмінійова (Al)	алюмінійова (Al)	мідна (Cu)	мідні (Cu) пластини, що розміщені на віддалі у 0,8 см
Анода	платинова (Pt)	ніклева (Ni)	ніклева (Ni)	мідна (Cu)	
Температура середовища	45–65°C		≈ 15°C	≈ 23°C	54°C
Густина струму на катоді	1,0–3,3 А/дм ²				15,3 А/дм ²
Напруга між пластинами			—		0,775 В
Розмір одержаних частинок нанопорошку	порошок ніклю (Ni) 55 нм	порошок ніклю (Ni) 60 нм	порошок ніклю (Ni) 70 нм	порошок міді (Cu) ≈ 40 нм (дендритної форми)	порошок міді (Cu) ≈ 30 нм (дендритної форми)
Зняття нанопорошку	стеаринова кислота (C ₁₇ H ₃₅ COOH) ≈ 1% солідол			періодичне струшування або систематичні удари по катоді	
Побічні продукти	відсутній	накопичується Нітроген (N) у вигляді аміачної солі	гідроксид Ніклю II (Ni(OH) ₂)	відсутній	

В процесі електролізу у електролітичній ванні накопичується Нітроген (N) у вигляді аміачної солі, від якої слід позбавляти ро-

зчин шляхом періодичної кристалізації через охолодження електролітичної ванни.

Але варто знати, що в іншому варіанті електролізу (за більш низьких температур — нижче 15°C) присутність в електроліті нанесеного на катоду солідолу сприяла небажаному утворенню наноосадів гідроксиду Ніклю $\text{Ni}(\text{OH})_2$ у вигляді лусок на частині поверхні катода. В той же час, під час електролізу розчину, який містить 200–450 г/л сульфату Ніклю, 15–70 г/л хлориду Ніклю II та 10–40 г/л борної кислоти все ж вдається одержати нанопорошок ніклю у експерименті № 3 (табл.), хоча й із дещо більшим середнім розміром частинок (70 нм).

Одержані результати свідчать про те, що виготовлення нанопорошку ніклю різної дисперсності може здійснюватися за різних умов. І ми впевнені, що є більш економічний метод створення нанопорошку ніклю, який криється в іще не використаних можливих варіантах катодної електрохімії.

Виготовлення нанопорошків міді (Cu). У даній роботі було одержано нанопорошки міді (Cu) дендритної форми та високої дисперсності в експерименті № 4 (табл.). Такий результат забезпечила можливість регулювання процесу синтезу нанопорошку міді з величиною насипної ваги у $0,4 \text{ г/см}^3$. Було проведено електролізу розчину електроліту з відносно низьким вмістом Купруму та значною кількістю сірчаної кислоти (H_2SO_4) за високої густини катодного струму та відносно низької температури ($\cong 23^{\circ}\text{C}$). В якості електроліту використовували розчин сульфату Купруму. Анодою та катодою слугували мідні пластини.

В процесі електрохімічної синтезу мідного нанопорошку істотну роль відіграють оптимальні концентрації мідного купоросу та сірчаної кислоти, а також можливість деталізації умов електролізу.

Складність процесу синтезу нанопорошку міді пов'язана з тим, що тривале наростання мідного нанопорошку потребує його видалення з електролізера шляхом періодичних ударів (мідна катода самочинно осипається на дно ванни приблизно після 13,3 ампер-годин електролізу у розрахунку на 1 дм^2 катода).

В нашому випадку виявився найбільш оптимальним процес електролізу, в якому нанопорошок міді систематично видаляється внаслідок періодичного струшування катода. Такі умови проведення електролізу забезпечують достатньо низький рівень витрат електроенергії зі збереженням високої виробничої потужності устаткованими. Такий режим можна масштабувати та використовувати для промислового виробництва кристалічного нанопорошку міді.

Доцільним є також наступний режим електролізу, проведений в експерименті № 5 (табл.), де катода (мідні пластини) розміщу-

ються на віддалі у 0,8 см одна від одної в електроліті, який містить 45% сірчаної кислоти (H_2SO_4), 4% сульфату Купруму ($CuSO_4$) та 8% сульфату Натрію (Na_2SO_4). Оптимальна температура електроліту складає $54^\circ C$, густина струму на катоді дорівнює $15,3 \text{ A/дм}^2$, а напруга між пластинами — $0,775 \text{ В}$.

Тут слід звернути увагу на те, що додавання до вказаного вище електроліту тонко подрібненого, такого, що наближається до колоїдного стану, обвугленого цукру або глюкози, обробленої сірчаною кислотою під час нагрівання, перешкоджає можливому виділенню водню на катоді, підвищуючи таким чином вихід нанопорошку міді за струмом.

У деяких експериментах, — за більш високої густини струму, — додавання у електроліт желатинового клею або таніну приводить до збільшення густини струму на катоді та сприяє одержанню більш дисперсного нанопорошку міді, а також запобігає його можливому окисненню.

У низці випадків такі луски *a priori* одержують через попереднє покриття катод шаром мастильних речовин, зокрема парафіною або рициною олівами, а також, іноді, навіть кукурудзяною олією.

Порошки міді та нікелю, одержані у вигляді лусок після видалення з ванни електролізера, подрібнюються у спеціальних «кульових млинах» або розтираються у ступці для забезпечення однорідності. Попередні дослідження показали, що такий нанопорошок вже можна використовувати у технології 3D-друку SLM або ж для створення нових композитів для технології 3D-друку FDM, SLA, CJP [31–36].

4. ВИСНОВКИ

У даній роботі представлено найбільш економічно та практично вигідний серед інших спосіб електрохімічної катодної синтези нікелевого (Ni) нанопорошку з середнім розміром частинок у 55 нм. В якості електроліту застосовували розчин сульфату Нікелю ($NiSO_4$) із додаванням хлориду Нікелю II ($NiCl_2$), борної кислоти (H_3BO_3) та тіосечовини ($(NH_2)_2CS$). Процес електролізу проводили за температур у $45\text{--}65^\circ C$ упродовж двох годин, використовуючи високочисту алюмінієву (Al) катоду та платинову (Pt) аноду.

Електрохімічним методом синтезовано наночастинки — дендрити міді (Cu) високої дисперсності (до 40 нм). Було проведено електролізу розчину електроліту (основна складова — $CuSO_4$) з низьким вмістом Купруму за умови високого значення густини катодного струму та відносно низької температури (практично кімнатної у $23^\circ C$).

Складність процесу електрохімічної синтези нанопорошку міді

була пов'язана з необхідністю видалення мідного шламу з електролізера. З цією метою здійснювали періодичні удари по катоді, яка внаслідок таких маніпуляцій осипалася на дно електролітичної ванни приблизно після 13 ампер-годин електролізу на 1 дм² поверхні катода.

Також в рамках роботи було:

наведено загальну порівняльну таблицю даних електролітичних експериментів;

експериментальним шляхом встановлено, що тонкі наночастинки ніклю ($\cong 40$ нм) можна одержати з використанням переривчастого струму під час електролізу;

встановлено, що в процесі електролізу нанопорошку ніклю у електролітичній ванні накопичується Нітроген (N) у вигляді аміачної солі, від якої слід позбавляти розчин шляхом періодичної кристалізації через охолодження електролітичної ванни;

доведено, що присутність в електроліті нанесеного на катоду солідолу сприяла небажаному утворенню наноосадів гідроксиду Ніклю $Ni(OH)_2$ у вигляді лусок на частині поверхні катода (за температури електролізу $> 15^\circ C$);

виявлено, що найбільш оптимальним є процес електролізу, у якому нанопорошок міді систематично видаляється внаслідок періодичного струшування катода; такі умови проведення електролізу забезпечують достатньо низький рівень витрат електроенергії зі збереженням високої виробничої потужності устаткування;

зафіксовано, що додавання до електроліту тонко подрібненого, обугленого цукру або глюкози, обробленої сірчаною кислотою під час нагрівання, перешкоджає можливому виділенню водню на катоді; це, в свою чергу, приводить до підвищення виходу нанопорошку міді за струмом;

зафіксовано, що у деяких експериментах, — за більш високої густини струму, — додавання у електроліт желатинового клею або таніну приводить до збільшення густини струму на катоді та сприяє одержанню більш дисперсного нанопорошку міді, а також запобігає його можливому окисненню.

Порошки міді та ніклю, одержані у вигляді лусок після видалення з ванни електролізера, можуть подрібнюватися у спеціальних «кульових млинах» або розтиранням у ступці для створення однорідности. Попередні дослідження показали, що такі нанопорошки вже можна використовувати у технології 3D-друку SLM або для створення нових композитів для технології 3D-друку FDM, SLA, CJP [31–36].

Попередні результати вказують, що нанопорошки ніклю (Ni) та міді (Cu) можуть бути ключем до синтезу сучасних розчинних [11–26] та нерозчинних вуглецевих наноструктур [27–30].

Розроблену технологію можна застосовувати для промислового

виробництва кристалічних нанопорошків міді та ніклю. Окрім того, одержані результати можна використати у виробництві сучасних залізоніклевих (Fe–Ni) акумуляторів.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. J. H. de Boer, *Dinamicheskii Kharakter Adsorbtsii* [The Dynamic Nature of Adsorption] (Moscow: Izd-vo Inostr. Lit.: 1988) (Russian translation).
2. A. Yu. Khomenko and S. I. Tkachenko, *Opredelenie Udel'noy Poverkhnosti Poristykh Materialov Metodami BET i Araganovicha* [Determination of the Specific Surface of Porous Materials by the BET and Araganovich's Methods] (Moscow: Izd-vo Moscow Inzh.-Tekhn. Inst.: 2014) (in Russian).
3. M. Gil'debrandt, E. P. Vershinina, and N. V. Marchenko, *Metallurgiya Tsvetnykh Metallov* [Metallurgy of Ferrous Metals] (Moscow: Izd-vo Literatury po Metallurgii: 2009) (in Russian).
4. V. N. Antsiferov, F. F. Bezrudnyi, and L. N. Balanchikov, *Novye Materialy* [New Materials] (Moscow: Metallurgiya: 2002) (in Russian).
5. R. I. Gusev and A. A. Rempel', *Nanokristallicheskie Materialy* [Nanocrystalline Materials] (Moscow: Metallurgiya: 2001) (in Russian).
6. R. A. Andrievskiy and A. V. Ragulya, *Nanostrukturnye Materialy* [Nanostructured Materials] (Moscow: RDF: 2005) (in Russian).
7. G. A. Danjushina, V. G. Shishka, Ju. M. Berezhnoj, P. D. Derlugjan, and V. M. Lipkin, *Engineering Journal of Don*, Iss. 2, Pt. 2 (2015); <http://www.ivdon.ru/en/magazine/archive/n2p2y2015/3100>
8. Ye. S. Zotova, *Issledovanie Stroyeniya i Svoystv Nanoporoshkov na Osnove Medi, Obladayushchikh Biologicheskoy Aktivnost'yu* [Study of the Structure and Properties of Copper-Based Nanopowders with Biological Activity] (Thesis of Dissert. for PhD Techn. Sci.) (Central Research Institute of Ferrous Metallurgy Named After I. P. Bardina: 2008) (in Russian).
9. A. I. Gusev, *Nanomaterialy, Nanostrukturnye, Nanotekhnologii* [Nanomaterials, Nanostructures, Nanotechnologies] (Moscow: Fiz.-Mat. Izdat.: 2005) (in Russian).
10. N. K. Yeremenko, *Sposob Polucheniya Nanodispersnogo Poroshka Medi* [Method for Producing of Nanodispersed Copper Powder]: Patent No. S22V15; 2426805 (in Russian).
11. N. S. Anikina, O. Ya. Krivushchenko, D. V. Schur, S. Yu. Zaginajchenko, S. S. Chuprov, K. A. Mil'to, and A. D. Zolotareno, *Proc. of IX Int. Conf. 'Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides' (September 5–11, 2005, Sevastopol, Crimea, Ukraine)* (in Russian), p. 848.
12. N. S. Anikina, S. Yu. Zaginajchenko, M. I. Maistrenko, A. D. Zolotareno, G. A. Sivak, and D. V. Schur, *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials* (2005), vol. 172, p. 207.
13. Z. A. Matysina, S. Yu. Zaginaychenko, and D. V. Schur, *Rastvorimost' Primesey v Metallakh, Splavakh, Intermetallidakh, Fulleritakh* [Solubility of Impurities in Metals, Alloys, Intermetallics, Fullerites] (Dnepropetrovsk: Nauka i Obrazovanie: 2006) (in Russian).
14. N. S. Anikina, D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, and A. D. Zolotareno, *Proc. of 10th International Conference 'Hydrogen Materials Science and*

- Chemistry of Carbon Nanomaterials*' (September 22–28, 2007, Sudak, Crimea, Ukraine), p. 680.
15. N. S. Anikina, D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, A. D. Zolotarenko, and O. Ya. Krivushenko, *Proc. of 10th International Conference 'Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials' (September 22–28, 2007, Sudak, Crimea, Ukraine)*, p. 676.
 16. D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, and A. D. Zolotarenko, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. NATO Science Series* (2008), p. 85.
 17. D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, A. D. Zolotarenko, and T. N. Veziroglu, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. NATO Science Series* (2008), p. 85.
 18. D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko, E. A. Lysenko, T. N. Golovchenko, and N. F. Javadov, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. NATO Science Series* (2008).
 19. A. D. Zolotarenko D. V. Schur, S. Yu. Zaginajchenko, N. S. Anikina, Z. A. Matysina, O. Ya. Krivushchenko, V. V. Skorokhod, An. D. Zolotarenko, and Al. D. Zolotarenko, *Kniga Tezisov XI Mezhd. Konf. 'Vodorodnoye Materialovedenie i Khimiya Uglerodnykh Nanomaterialov'* (Yalta, Krym, Ukraina: 2009), p. 606 (in Russian).
 20. N. A. Gavryljuk, N. E. Akhanova, D. V. Shhur, A. P. Pomytkin, A. Veziroglu, T. N. Veziroglu, M. T. Gabdullin, T. S. Ramazanov, Al. D. Zolotarenko, and An. D. Zolotarenko, *Al'ternativnaya Ehnergetika i Ehhkologiya (ISJAE)*, **01–03**: 47 (2021) (in Russian); <https://doi.org/10.15518/isjaee.2021.01.004>
 21. N. Ye. Akhanova, D. V. Shchur, A. P. Pomytkin, Al. D. Zolotarenko, An. D. Zolotarenko, N. A. Gavrylyuk, M. Ualkhanova, W. Bo, and D. Ang, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **21**, No. 4: 2435 (2021); <https://doi.org/10.1166/jnn.2021.18970>
 22. A. G. Dubovoy, A. O. Perekos, V. A. Lavrenko, Yu. M. Rudenko, T. V. Efimova, V. P. Zaluts'kyi, T. V. Ruzhitska, A. V. Kotko, Al. D. Zolotarenko, and An. D. Zolotarenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **11**, No. 1: 131 (2013) (in Russian); https://www.imp.kiev.ua/nanosys/media/pdf/2013/1/nano_vol11_iss1_p0131p0140_2013.pdf
 23. V. A. Lavrenko, I. A. Podchernyayeva, D. V. Shchur, An. D. Zolotarenko, and Al. D. Zolotarenko, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **56**, Nos. 9–10: 504 (2018); <https://doi.org/10.1007/s11106-018-9922-z>
 24. S. Yu. Zaginajchenko, D. V. Schur, M. T. Gabdullin, N. F. Dzhabadov, Al. D. Zolotarenko, An. D. Zolotarenko, A. D. Zolotarenko, S. H. Mamedova, G. D. Omarova, and Z. T. Mamedova, *Al'ternativnaya Ehnergetika i Ehhkologiya (ISJAE)*, **19–21**: 72 (2018) (in Russian); <https://doi.org/10.15518/isjaee.2018.19-21.072-090>
 25. N. Y. Akhanova, D. V. Shchur, A. P. Pomytkin, Al. D. Zolotarenko, An. D. Zolotarenko, N. A. Gavrylyuk, M. Ualkhanova, W. Bo, and D. Ang, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **21**, No. 4: 2446 (2021); [doi:10.1166/jnn.2021.18971](https://doi.org/10.1166/jnn.2021.18971)
 26. N. Akhanova, S. Orazbayev, M. Ualkhanova, A. Y. Perekos, A. G. Dubovoy, D. V. Schur, Al. D. Zolotarenko, An. D. Zolotarenko, N. A. Gavrylyuk,

- M. T. Gabdullin, and T. S. Ramazanov, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology Applications*, **3**, No. 3: 1 (2019); doi:10.18875/2577-7920.3.302
27. I. V. Korotash, Eh. M. Rudenko, M. M. Nyshchenko, G. P. Prikhod'ko, O. I. Rzheshavska, and N. A. Gavrylyuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **29**, No. 7: 849 (2007).
 28. S. P. Lykhtorovich, M. M. Nyshchenko, I. E. Galstyan, Eh. M. Rudenko, I. V. Korotash, O. I. Rzheshavska, G. P. Prikhodko, and N. A. Gavrylyuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol*, **32**, No. 4: 475 (2010).
 29. Y. M. Shulga, V. M. Martynenko, A. V. Krestinin, A. P. Kharitonov, G. I. Davidova, E. I. Knerelman, V. I. Krastev, and D. V. Schur, *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**, No. 1: 1349 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.084>
 30. D. V. Schur, A. D. Zolotareno, A. D. Zolotareno, O. P. Zolotareno, M. V. Chimbai, N. Y. Akhanova, M. Sultangazina, and E. P. Zolotareno, *Physical Sciences and Technology*, **6**, Nos. 1–2: 46 (2019); <https://doi.org/10.26577/phst-2019-1-p9>
 31. G. P. Prikhod'ko, N. A. Gavrylyuk, L. V. Diyakon, M. P. Kulish, A. V. Melezhik, and Yu. I. Sementsov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotekhnologii*, **4**, No. 4: 1081 (2006) (in Russian).
 32. Yu. I. Sementsov, N. A. Gavrylyuk, G. P. Prikhod'ko, A. V. Melezhyk, M. L. Pyatkovsky, V. V. Yanchenko, S. L. Revo, E. A. Ivanenko, and A. I. Senkevich, *Chemistry and Biology*, 757 (2007).
 33. N. A. Gavrylyuk, T. A. Alekseyeva, O. M. Lazarenko, Yu. I. Sementsov, and V. V. Yanchenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotekhnologii*, **5**, No. 2: 409 (2007) (in Russian).
 34. Y. I. Sementsov, N. A. Gavriluk, G. P. Prikhod'ko, and T. A. Aleksyeyeva, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems*, 327 (2008).
 35. Yu. M. Shul'ga, S. A. Baskakov, A. D. Zolotareno, E. N. Kabachkov, V. E. Muradyan, D. N. Voylov, V. A. Smirnov, V. M. Martynenko, D. V. Shchur, and A. P. Pomytkin, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotekhnologii*, **11**, No. 1: 161 (2013) (in Russian); https://www.imp.kiev.ua/nanosys/media/pdf/2013/1/nano_vol11_iss1_p0161p0171_2013.pdf
 36. A. A. Volodin, A. D. Zolotareno, A. A. Belmesov, E. V. Gerasimova, D. V. Schur, V. R. Tarasov, S. Yu. Zaginaichenko, S. V. Doroshenko, An. D. Zolotareno, and Al. D. Zolotareno, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotekhnologii*, **12**, No. 4: 705 (2014) (in Russian); https://www.imp.kiev.ua/nanosys/media/pdf/2014/4/nano_vol12_iss4_p0705p0714_2014.pdf
 37. D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, and T. N. Veziroglu, *International Journal of Hydrogen Energy*, **40**, No. 6: 2742 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.092>
 38. D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, A. F. Savenko, V. A. Bogolepov, N. S. Anikina, A. D. Zolotareno, Z. A. Matysina, N. Veziroglu, and N. E. Scryabina, *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**, No. 1: 1143 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.087>
 39. D. V. Schur and V. A. Lavrenko, *Vacuum*, **44**, No. 9: 897 (1993); [https://doi.org/10.1016/0042-207X\(93\)90247-8](https://doi.org/10.1016/0042-207X(93)90247-8)
 40. Z. A. Matysina, O. S. Pogorelova, S. Yu. Zaginaichenko, and D. V. Schur,

- Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **56**, No. 1: 9 (1995);
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(94\)00106-5](https://doi.org/10.1016/0022-3697(94)00106-5)
41. Z. A. Matysina, S. Yu. Zaginaichenko, and D. V. Schur, *International Journal of Hydrogen Energy*, **21**, Nos. 11–12: 1085 (1996);
[https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(96\)00050-X](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(96)00050-X)
 42. Yu. M. Lytvynenko, and D. V. Schur, *Renewable Energy*, **16**, No. 1: 753 (1999); [https://doi.org/10.1016/S0960-1481\(98\)00272-9](https://doi.org/10.1016/S0960-1481(98)00272-9)
 43. Z. A. Matysina and D. V. Shchur, *Russian Physics Journal*, **44**, No. 11: 1237 (2001); <https://doi.org/10.1023/A:1015318110874>
 44. Z. A. Matysina, S. Y. Zaginaichenko, D. V. Shchur, A. D. Zolotarenko, Al. D. Zolotarenko, and T. M. Gabdullin, *Al'ternativnaya Energetika i Ekhkologiya*, **13–15**: 37 (2017) (in Russian);
<https://doi.org/10.15518/isjaee.2017.13-15.037-060>
 45. Z. A. Matysina, S. Y. Zaginaichenko, D. V. Schur, Al. D. Zolotarenko, An. D. Zolotarenko, and M. T. Gabdullin, *Russian Physics Journal*, **61**, No. 2: 253 (2018); <https://doi.org/10.1007/s11182-018-1395-5>
 46. Z. A. Matysina, S. Y. Zaginaichenko, D. V. Schur, T. N. Veziroglu, A. Veziroglu, M. T. Gabdullin, Al. D. Zolotarenko, and An. D. Zolotarenko, *International Journal of Hydrogen Energy*, **43**, No. 33: 16092 (2018);
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.168>
 47. D. V. Schur, A. Veziroglu, S. Y. Zaginaichenko, Z. A. Matysina, T. N. Veziroglu, M. T. Gabdullin, T. S. Ramazanov, An. D. Zolotarenko, and Al. D. Zolotarenko, *International Journal of Hydrogen Energy*, **44**, No. 45: 24810 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.205>
 48. Z. A. Matysina, N. A. Gavrylyuk, M. T. Kartel, A. Veziroglu, T. N. Veziroglu, A. P. Pomytkin, D. V. Schur, T. S. Ramazanov, M. T. Gabdullin, An. D. Zolotarenko, Al. D. Zolotarenko, and N. A. Shvachko, *International Journal of Hydrogen Energy*, **46**, No. 50: 25520 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.069>
 49. D. V. Shchur, S. Yu. Zaginaichenko, Ayfer Veziroglu, T. N. Veziroglu, N. A. Gavrylyuk, A. D. Zolotarenko, M. T. Gabdullin, T. S. Ramazanov, Al. D. Zolotarenko, and An. D. Zolotarenko, *Russian Physics Journal*, **64**, No. 1: 89 (2021); <https://doi.org/10.1007/s11182-021-02304-7>
 50. An. D. Zolotarenko, Al. D. Zolotarenko, A. Veziroglu, T. N. Veziroglu, N. A. Shvachko, A. P. Pomytkin, N. A. Gavrylyuk, D. V. Schur, T. S. Ramazanov, and M. T. Gabdullin, *International Journal of Hydrogen Energy*, **47**, Iss. 11: 7281 (2021);
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.025>
 51. S. Yu. Zaginaichenko, Z. A. Matysina, D. V. Schur, and A. D. Zolotarenko, *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**, No. 9: 7565 (2012);
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.006>
 52. D. V. Schur, M. T. Gabdullin, V. A. Bogolepov, A. Veziroglu, S. Yu. Zaginaichenko, A. F. Savenko, and K. A. Meleshevich, *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**, No. 3: 1811 (2016);
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.10.011>
 53. D. V. Schur, N. S. Astratov, A. P. Pomytkin, and A. D. Zolotarenko, *Trudy VIII Mezhdunarodnoy Konferentsii 'Vodorodnoye Materialovedenie i Khimiya' (September 14–20, 2003, Sudak, Crimea, Ukraine)*, p. 424 (in Russian).
 54. S. A. Tikhotskii, I. V. Fokin, and D. Yu. Schur, *Izvestiya, Physics of the Solid*

- Earth*, **47**, No. 4: 327 (2011); <https://doi.org/10.1134/S1069351311030062>
55. V. A. Lavrenko, D. V. Shchur, A. D. Zolotareno, and A. D. Zolotareno, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **57**, No. 9: 596 (2019); <https://doi.org/10.1007/s11106-019-00021-y>
56. Yu. S. Semenyuk, I. I. Obraztsova, and N. K. Yeremenko, *Sposoby Polucheniya Nanodispersnykh Poroshkov* [Methods for Obtaining Nanodispersed Powders] (Moscow: Nauka: 2005) (in Russian).

¹*O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
17, General Naumov Str.,
UA-03164 Kyiv, Ukraine*

²*I. M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, N.A.S. of Ukraine,
3, Omeljan Pritsak Str.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine*

³*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36, Acad. Vernadsky Blvd.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine*

⁴*Kazakhstan–British Technical University,
59, Tole bi Str.,
050000 Almaty, Kazakhstan*

⁵*NNLOT, Al-Farabi Kazakh National University,
71, Al-Farabi Ave.,
050040 Almaty, Kazakhstan*

¹ Fig. 1. The device scheme: 1—glassware; 2—cathode; 3—current supply to the cathode; 4—anode; 5—current supply to the anode; 6—diaphragm; 7–9—tubes; 10–13—rubber plugs; 14—brass tube; 15—siphon; 16—external vessel; 17—ice and salt; 18, 19—thermometers; 20—pressure vessel; 21—glass; 22—reference electrode; 23, 24—wires to the P-5848 potentiostat.

² Fig. 2. Scheme of the operation principle of the P-5848 potentiostat.

³ Fig. 3. Workstation of the P-5848 potentiostat.

⁴ TABLE. General experimental data.