

## تولید اکسید مس به روش الکتروشیمیایی

محمد شیخ شاب بافقی، محمدرضا افشار مقدم و احسان علوی

چکیده: روش الکتروشیمیایی تولید اکسید مس (I) مبتنی بر انحلال آندی مس فلزی در الکترولیت آبی حاوی یون کلرید و تشکیل کمپلکس‌های کلریدی مس و سپس هیدارتۀ شدن آنها توسط یونهای هیدروکسیل ناشی از آزاد شدن گاز هیدروژن در کاتد می‌باشد و نتیجهً واکنش شیمیایی هیدراتاسیون، تشکیل اکسید مس (I) است. در این پژوهش تأثیر متغیرهای موثر بر الکترولیز شامل غلظت دی‌کرومات پتاسیم به عنوان افزودنی، بازیسته محلول، غلظت کلرور سدیم، دانسیته جریان و دما بر دو شاخص مهم الکترولیز، یعنی راندمان جریان و مصرف ویژه انرژی مورد بررسی قرار گرفته است. بر این اساس شرایط بهینه به شرح زیر به دست آمده است:  $\text{NaOH} = ۹۰\text{ g/l}$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = ۰/۱\text{ g/l}$ ,  $\text{NaCl} = ۲۴۰\text{ g/l}$ ,  $\text{Am}^- = ۷۵-۸۰^\circ\text{C}$ .

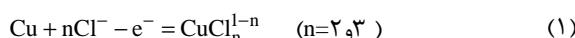
واژه‌های کلیدی: الکترولیز، ممانعت کننده، انحلال آندی، پایدارسازی، راندمان جریان، اکسید مس

مس است. رسوب حاصل از الکترولیز جهت زدودن کلرید با آب شستشو و با محلول پایدار ساز تثبیت و سپس تحت خلاء نسبی خشک می‌شود. خلوص محصول نهایی به حدود ۹۷ درصد  $\text{Cu}_2\text{O}$  می‌رسد.

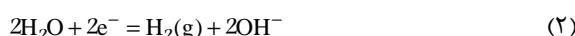
برای جلوگیری از آلوده شدن محصول با پودر مس اسفنجی در طی الکترولیز، استفاده از بعضی افزودنی‌ها مانند نیترات سدیم، دی‌کرومات سدیم و گلوكونات سدیم ضروری است.

با توجه به دیاگرام پوریه (Eh-pH) مربوط به سیستم سه تایی  $\text{Cu}-\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$  در غلظت‌های بالای نمک طعام شاهد پایداری کمپلکس محلول ( $\text{CuCl}_{n-}^{1-n}$ ) در  $\text{pH}$  بالای ۸ می‌باشیم، در حالی که در  $\text{pH}$  های پایین‌تر کلرید نامحلول  $\text{CuCl}$  پایدار است و به منظور جلوگیری از آلوده شدن محصول به کلر  $\text{pH}$  کاری بالای ۸ و عملأً حدود ۱۱-۱۱ تنظیم می‌شود [۲].

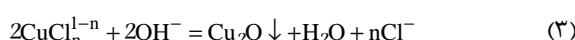
برای توصیف تشکیل پودر اکسید مس حین الکترولیز در محلول قلیایی غنی از نمک طعام، از مکانیسم انحلال آندی و سپس رسوب‌دهی توسط هیدرات‌شدن (هیدرولیز) استفاده می‌شود. واکنش اساسی آندی شامل انحلال آندی مس می‌باشد:



واکنش اساسی کاتدی شامل آزاد شدن هیدروژن می‌باشد:



واکنش شیمیایی شامل هیدرات‌شدن و تشکیل رسوب می‌باشد:



### ۱. مقدمه

امروزه روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی برای تولید اکسید فلزات مختلف، نظیر  $\text{AgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  مورد توجه قرار گرفته است، این روش خصوصاً برای تولید اکسید مس به واسطه مراحل کوتاه تولید، هزینه کمتر، راهبری آسان‌تر، انعطاف‌پذیری در کنترل متغیرها، تولید بیشتر و کیفیت بالاتر محصول، برای تولید در مقیاس انبوه در بین روش‌های دیگر مناسب‌تر است [۱ و ۲].

از اکسید مس (I) در صنایع کشاورزی به عنوان ضد قارچ و در صنایع رنگ به عنوان ماده زیست‌کشن در رنگ بدنه کشتیها استفاده می‌شود [۳]. اکسید مس (I) در صنایع سرامیک به عنوان رنگ دهنده مصرف می‌شود. همچنین، به عنوان کاتالیزور در بسیاری از فرآیندهای شیمیایی کاربرد دارد. اخیراً به واسطه خاصیت نیمه هادی اکسید مس (I)، از آن در ساخت سلول‌های خورشیدی ارزان قیمت استفاده شده است [۴].

روش الکتروشیمیایی تولید اکسید مس مبتنی بر الکترولیز محلول آبی نمک طعام با افزودن سود می‌باشد. در این روش، آند از جنس

تاریخ وصول: ۸۵/۷/۱۵

تاریخ تصویب: ۸۵/۹/۲۰

دکتر محمد شیخ شاب بافقی، دانشیار دانشکده مهندسی مواد و متالورژی،

دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، mbaefghi@iust.ac.ir

محمدرضا افشار مقدم، دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی،

دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، mrafshar@iust.ac.ir

احسان علوی، فارغ‌التحصیل کارشناسی دانشکده مهندسی مواد و متالورژی،

دانشکاه علم و صنعت ایران، دانشجوی کارشناسی ارشد MBA، دانشگاه کارلتون،

اتوا، کانادا، elalavi@connect.carleton.ca

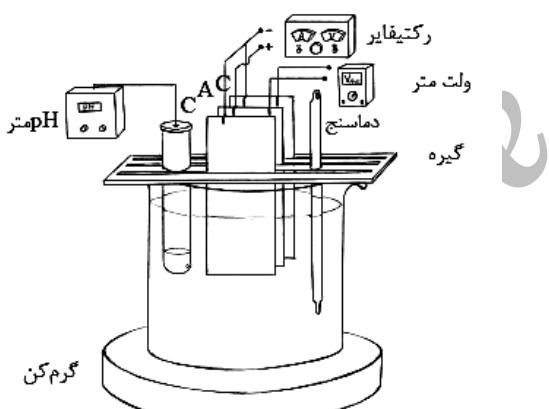
## ۲. آزمایش‌های انجام شده

### ۱-۲. مواد اولیه

جنس آند و کاتد از تسمه نازک مسی با خلوص ۹۹/۹۹ درصد انتخاب شد. عرض این تسممهای ۴۱/۵ mm و ضخامت آنها ۱ mm است. حجم محلول الکترولیت در کلیه آزمایش‌ها ثابت و برابر ۵۰۰ cm<sup>۳</sup> بوده و محلول الکترولیت غنی از NaCl (۲۴۰-۲۶۰ g/l) می‌باشد که برای تنظیم pH به الکترولیت NaOH افزوده و به عنوان ماده افزودنی از دی‌کرومات پتابسیم ۰/۱ g/l استفاده می‌شود.

### ۲-۲. تجهیزات مورد استفاده و روش آزمایش

سلول الکترولیز شامل یک بشر ۵۰۰ cm<sup>3</sup>، آند و کاتدمی به صورت تسمه می‌باشد، که در شکل ۱ نشان داده شده است. در این سلول از یک آند در وسط و دو کاتد در طرفین آن جهت حصول خوردگی یکنواخت در سطح آند استفاده شد. راندمان جریان با ثبت کاهش وزن آند بعد از الکترولیز و مقایسه با کاهش وزن تئوری (مطابق قانون فاراده) بر اساس درصد بیان شده و مصرف ویژه انرژی عبارت از انرژی مصرفی بر حسب کیلووات ساعت برای تولید یک کیلوگرم Cu<sub>2</sub>O می‌باشد.



شکل ۱. شکل شماتیک سلول

مقدار Cu<sub>2</sub>O تولید شده از روی کاهش وزن آند محاسبه می‌شود. فاصله آند از کاتد برابر ۲۴ mm مدت زمان انجام الکترولیز در کلیه آزمایشها ثابت و برابر ۳۰ دقیقه بوده است. در خلال الکترولیز مقدار pH و دما هر یک دقیقه یکبار ثبت گردید و در انتهای میانگین ولتاژ، ولتاژهای ثبت شده به عنوان ولتاژ کاری متوسط سلول منظور گردید.

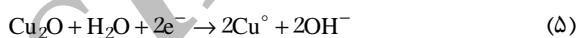
با اتمام زمان الکترولیز، جریان قطع و آند و کاتد در داخل محلول شستشو می‌شوند. سپس آند با پارچه‌ای نرم بطور کامل از رسوبات چسبنده باقیمانده تمیز و با آب مقطر شسته و با ششوار خشک و توسط ترازوی دیجیتال توزین می‌گردید و کاهش وزن برای محاسبه راندمان جریان و مصرف ویژه انرژی بدست می‌آمد.

بنابراین واکنش کلی سلول، حاصل جمع معادلات ۱ تا ۳ می‌باشد:



یونهای هیدروکسیل (OH<sup>-</sup>) برای تشکیل Cu<sub>2</sub>O مورد نیاز می‌باشند. در این راستا افزودن NaOH به عنوان ماده افزودنی در محلول الکترولیت، موجب افزایش بازیسته محلول، یعنی افزایش غلظت یون هیدروکسیل شده و pH کاری را به اندازه کافی به دور از منطقه پایداری CuCl، که تقریباً از pH=۸ به پایین شروع می‌شود، منتقل می‌کند.

بر طبق واکنش شیمیایی اصلی (واکنش ۳)، یونهای هیدروکسیل (OH<sup>-</sup>) در واکنش کاتدی تولید شده و با مهاجرت، نفوذ و همرفت به قسمت آندی می‌رسند. برای جلوگیری از احیاء Cu<sub>2</sub>O به مس فلزی افزودنی‌هایی مانند دی‌کرومات پتابسیم مورد استفاده قرار می‌گیرند. واکنش احیاء Cu<sub>2</sub>O چنین است:

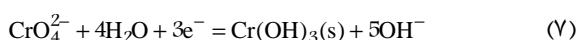


دی‌کرومات پتابسیم به عنوان ممانعت کننده یا باز دارنده توانایی جلوگیری از انجام واکنش احیاء Cu<sub>2</sub>O به پودر مس فلزی در کاتد (واکنش ۵) را دارد [۲].

مکانیسم ممانعت کننده‌ی به این صورت است که در ابتدا یونهای دی‌کرومات در محلول بازی به طور جزئی به آنیونهای کرومات تجزیه می‌شوند:



سپس یونهای کرومات در کاتد به صورت زیر احیاء می‌شوند:

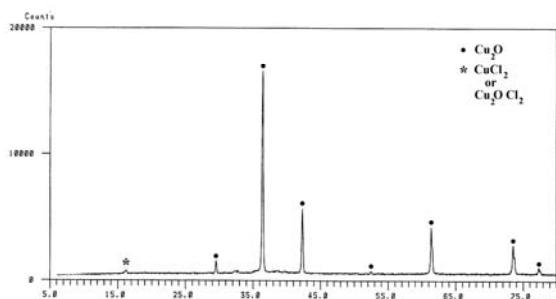


هیدروکسید نامحلول تشکیل شده به صورت لایه نازکی روی کاتد را می‌پوشاند، این لایه هادی الکتریسیته است. بنابراین واکنش کاتدی آزاد شدن هیدروژن همچنان ادامه پیدا می‌کند در حالی که از احیاء Cu<sub>2</sub>O به مس فلزی ممانعت می‌شود.

از نظر شرایط بهینه، مقدار مختلفی برای دانسیتۀ جریان و غلظت NaOH در گزارش‌های تحقیقات سایرین [۵و۲] ارائه شده است که این اختلافها می‌تواند ناشی از تفاوت در طراحی سلولها، شکل و ابعاد الکترودها و تغییر در هیدرودینامیک الکترولیت در حین دوره‌های الکترولیز باشد [۶].

در مطالعه فرآیند الکترولیز در پژوهش حاضر، به بررسی تغییرات دو شاخص مهم یعنی تغییرات راندمان جریان و مصرف ویژه انرژی پرداخته شده و با هدف دست‌یابی به شرایط بهینه کاری، تأثیر عواملی چون دانسیتۀ جریان آندی، غلظت نمک طعام، بازیسته محلول الکترولیت، دما و استفاده از افزودنی دی‌کرومات پتابسیم بر این دو شاخص اصلی بررسی شده است.

همانطور که اشاره شد، علت استفاده از دی‌کرومات پتابسیم به عنوان ماده افزودنی به خاطر نقش ممانعت کنندگی آن از انجام واکنش احیاء دوباره  $\text{Cu}_2\text{O}$  به مس فلزی در سطح کاتد می‌باشد و استفاده از آن برای رسیدن به محصول عاری از مس فلزی الزاماً است. آند در حضور دی‌کرومات به صورت غیر یکنواخت (حفره حفره) خورده می‌شود که دال بر اختلال در واکنش آندی در حضور دی‌کرومات می‌باشد. از طرف دیگر، در صورت عدم استفاده از دی‌کرومات پتابسیم، رسوب محصول به صورت کلوخه (آگلومرمه) به کاتدی می‌چسبد. اما علیرغم اثرات منفی دی‌کرومات پتابسیم استفاده از آن جهت بدست آمدن محصول عاری از مس فلزی اجتناب‌ناپذیر می‌باشد. توصیه می‌شود غلظت آن در همین حد حفظ شود. این مقدار دی‌کرومات برای حذف کامل مس فلزی از محصول کفايت می‌کند. مس فلزی با توجه به نتیجه آنالیز XRD بر روی محصول به دست آمده (شکل ۲) در شرایط بهینه به طور کامل حذف شده است. پیک اول در الگوی پراش اشعه X احتمالاً مربوط به ترکیبات کلریدی ( $\text{CuCl}_x$ ) یا اکسی‌کلریدی ( $\text{Cu}_x\text{OCl}_y$ ) می‌باشد. با توجه به شدت ناچیز متعلق به پیک اول مقادیر ناخالصی اندک پیش‌بینی می‌شود.



شکل ۲. پراش XRD نمونه حاصل در شرایط بهینه

### ۳-۲. اثر غلظت $\text{NaOH}$ (بازیستیته)

برای بررسی اثر غلظت  $\text{NaOH}$  آزمایش‌ها در دمای  $70-80^{\circ}\text{C}$  و غلظت کلرید سدیم برابر  $1/\text{g}$  و افزودنی دی‌کرومات به مقدار  $1/\text{g}$  با اعمال دانسیته جریان آندی برابر  $1/\text{Am}^3$  و با غلظتها  $\text{NaOH}$  از  $0.08-0.1\text{ g/l}$  و زمان ثابت  $30$  دقیقه انجام شد. نتایج حاصل از این سری آزمایش‌ها در شکل‌های (۳) و (۴) آورده شده است. همانگونه که از نمودارها مشاهده می‌شود، بالغایش غلظت  $\text{NaOH}$  مصرف ویژه انرژی افزایش می‌باید و در غلظتها بالا مصرف ویژه انرژی تقریباً ثابت می‌شود. همچنین با افزایش غلظت  $\text{NaOH}$  تا میزان  $1/\text{g}$  افزایش جزئی راندمان جریان و سپس کاهش آن در مقادیر بالاتر مشاهده می‌شود. علت افت راندمان جریان و افزایش مصرف ویژه انرژی در غلظتها بالای  $\text{NaOH}$  یعنی در pH بالا را می‌توان به انجام واکنشهای فرعی که منجر به تشکیل

برای مطالعه و آنالیز رسوب حاصل باید فرآیندهای تکمیلی بر روی رسوب انجام شود. برای این منظور به محلول الکتروولیت فرصت داده شد تا رسوب درون آن کاملاً تنهشی شود. سپس به مدت  $11$  بار محلول سریز و با آب مقطر  $80-85^{\circ}\text{C}$  جایگزین می‌شد. و همینه مقداری آب روی سطح رسوب باقی می‌ماند تا از اکسید شدن رسوب جلوگیری شود. برای اطمینان از تکمیل مرحله شستشو و زدایش کامل کلرید هر بار محلول سریز با افزودن نیترات نقره تست می‌شود. زمانی که رسوب کلرید نقره  $\text{AgCl}$  تشکیل نمی‌شود، شستشو کامل تلقی می‌گردید. بعد از مرحله شستشو، عملیات پایدارسازی توسط محلول بنزوتریازول (Benzotriazole) با غلظت  $1/\text{g}$  اتابل  $20$  می‌باشد. برای این کار، محلول پایدار کننده بر روی خالص انجام می‌شود، برای این کار، محلول پایدار کننده بر روی رسوب که در یک ظرف سربسته ریخته شده بود افزوده می‌شود. پس از پایدارسازی که به مدت  $24$  ساعت به طول می‌انجامد، درب ظرف باز و محلول پایدارساز از روی آن سریز گردید و پس ظرف در باز را در یک دسیکاتور گذاشته و خلاء نسبی ایجاد گردید. پس از آن دسیکاتور درون خشک کن قرار داده می‌شود تا رسوب در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  به مدت یک شبانه روز خشک شود و رسوب قرمز رنگ اکسید مس (I) در گف ظرف بدست آید.

### ۳. نتایج و بحث

در این پژوهش تأثیر پارامترهای غلظت افزودنی دی‌کرومات پتابسیم، بازیستیته محلول الکتروولیت، غلظت نمک طعام، دانسیته جریان آندی و دما بر شاخصهای الکتروولیز، جهت دست‌یابی به شرایط بهینه کاری بررسی شده است.

### ۱-۳. اثر غلظت دی‌کرومات پتابسیم

برای بررسی اثر افزودنی دی‌کرومات، آزمایشها برای سه غلظت  $0.01/\text{g}$ ،  $0.02/\text{g}$  بر لیتر از دی‌کرومات پتابسیم تحت شرایط ثابت  $1/\text{g}$  و  $240$  نمک و  $0.05/\text{g}$  سودسوز آور با دانسیته  $1/\text{Am}^3$  و  $900^{\circ}\text{C}$  دمای  $80^{\circ}\text{C}$  به مدت  $30$  دقیقه انجام شد. نتایج به دست آمده در جدول ۱ ارائه شده است. با افزایش غلظت دی‌کرومات، راندمان جریان کاهش و مصرف ویژه انرژی به تعیین از افزایش ولتاژ متوسط افزایش می‌یابد. علت این امر را می‌توان به تشکیل رسوبهای نامحلول کرومات مس (I) در حین انحلال آندی مربوط دانست.

### جدول ۱. نتایج حاصل از تغییر غلظت دی‌کرومات پتابسیم

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 (\text{g/l})$	$0/0$	$0/1$	$0/2$
راندمان جریان (%)	۹۳/۲۹	۹۲/۱۷	۸۸/۲۶
$V_{\text{Ave}} (\text{V})$	۱/۲۷۹	۱/۵۹۰	۱/۶۶۶
I(A)	۳	۳	۳
مصرف ویژه انرژی ( $\text{kWhkg}^{-1} \text{Cu}_2\text{O}$ )	۰/۵۱۰۴	۰/۶۴۲۴	۰/۷۰۲۸

## جدول ۲. تغییرات pH و رنگ محلول در آزمایش تغییر

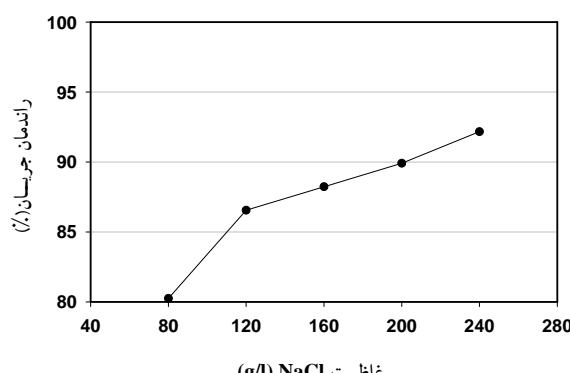
$$\Delta \text{pH} = \text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{initial}}$$

NaOH غلظت

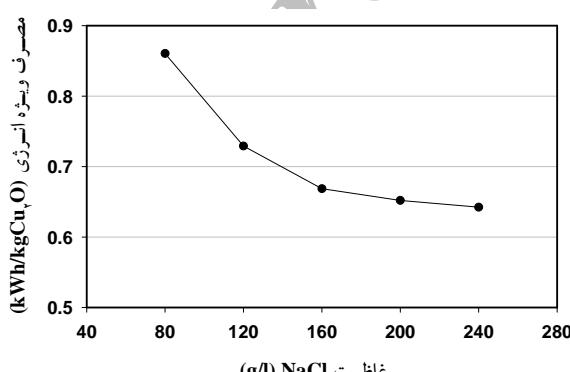
NaOH (g/l)	۰/۰	۰/۵	۱	۲	۸
pH <sub>initial</sub>	۹/۳۰	۱۰/۳۰	۱۰/۴۷	۱۰/۶۸	۱۰/۷۷
pH <sub>final</sub>	۹/۷۱	۱۰/۴۸	۱۰/۵۳	۱۰/۶۳	۱۰/۵۸
ΔpH	۰/۴۱	۰/۱۸	-۰/۱۲	-۰/۰۵	-۰/۱۹
Color	Bright-Red	Red-Violet	Dark-Red	Dark-Red	Dark-Red

### ۳.۱.۳. اثر غلظت NaCl

به منظور تعیین غلظت بهینه، تعدادی آزمایش در دمای ۷۵-۸۰°C، غلظت NaOH برابر ۰/۵ g/l و غلظت دیکرومات پتاسیم مساوی ۰/۱ g/l انجام شد. در این آزمایش‌ها غلظت NaCl در محدوده ۸۰-۲۴۰ g/l تغییر داده شد. مدت زمان آزمایش ۳۰ دقیقه و دانسیته جریان برابر  $900 \text{ Am}^{-3}$  ثابت نگه داشته شد، نتایج این آزمایش‌ها در شکل‌های (۵) و (۶) نشان داده شده است.



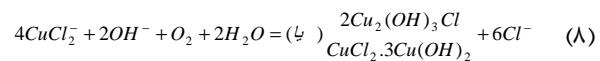
شکل ۵. اثر غلظت NaCl بر راندمان جریان



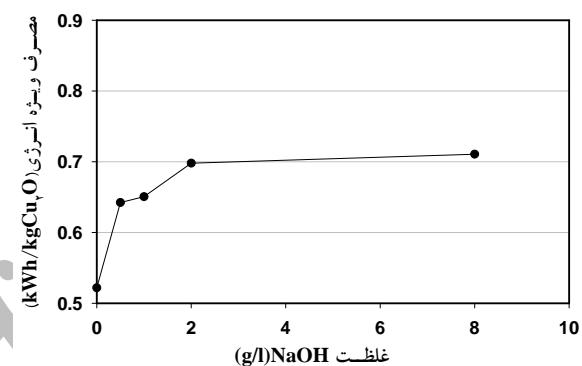
شکل ۶. اثر غلظت NaCl بر مصرف ویژه انرژی

همانطوریکه در شکل‌های (۵) و (۶) مشاهده می‌شود، افزایش غلظت NaCl تا ۱۶۰ g/l باعث افزایش راندمان جریان و افت مصرف ویژه انرژی می‌شود ولی از ۱۶۰ g/l تا ۲۴۰ g/l افت مصرف ویژه انرژی

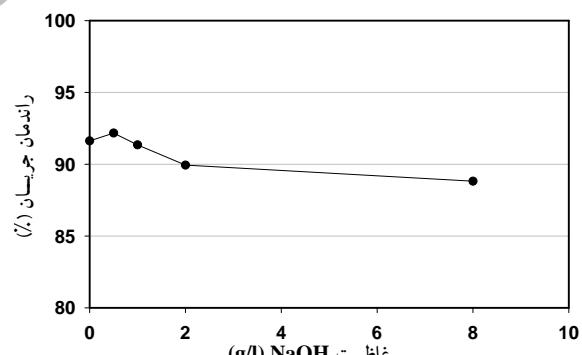
محصولات چسبنده روی آند می‌شوند نسبت داد. نمونه‌ای از این واکنشهای فرعی چنین است:



حضور این ترکیب در دیاگرام پوریه در حالت غلظت بالای NaCl قابل مشاهده است. این محصولات چسبنده بر روی آند باعث می‌شوند که اتحلال آندی سخت‌تر انجام شده و راندمان جریان کاهش یابد. در آزمایشی که با ۸/۰ g/l سود سوزآور انجام شد، منطقه سیاه رنگی روی آند مشاهده گردید که احتمالاً CuO می‌باشد. این لایه شدیداً به آند چسبیده بود.



شکل ۳. اثر غلظت NaOH بر مصرف ویژه انرژی

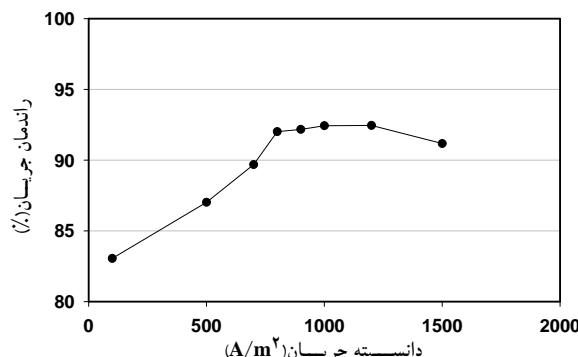


شکل ۴. اثر غلظت NaOH بر راندمان جریان

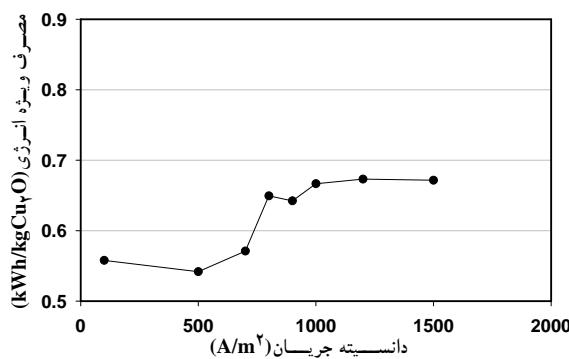
با بررسی اختلاف pH بین دو زمان آغاز و پایان آزمایش ( $\Delta \text{pH}$ ) مشاهده شد که با افزایش غلظت اولیه NaOH مقدار  $\Delta \text{pH}$  منفی تر می‌شود که می‌تواند دلیل بر انجام واکنشهای مصرف کننده یون OH<sup>-</sup> باشد. تغییرات pH و همچنین مشاهدات رنگ محصول در جدول ۲ ثبت شده است.

بر اساس مشاهدات Figuera [۵] برای مقادیر منفی اختلاف pH رنگهای تیره برای الکترولیت و برای مقادیر مثبت آن رنگهای روشن‌تر انتظار می‌رود. نتایج حاصل از این پژوهش نیز این مشاهدات را تأیید می‌کند. مقدار بهینه برای غلظت NaOH بطوری که هم از تشکیل CuCl جلوگیری شود و هم از انجام واکنشهای فرعی مصرف کننده یون OH<sup>-</sup> اجتناب شود، حدود ۸/۰ g/l پیش‌بینی می‌شود.

راندمان جریان کاهش یابد، در حالی که در اینجا عکس این مطلب مشاهده می‌شود. از آنجا که در محاسبه مصرف ویژه انرژی، ولتاژ کاری سلول دخالت دارد، لذا عوامل سینتیکی چون پلاریزاسیون غلظتی محلول الکتروولیت نیز در مقدار آن دخیل هستند.



شکل ۷. تأثیر چگالی جریان آندی بر بازده جریان



شکل ۸. تأثیر چگالی جریان آندی بر مصرف ویژه انرژی

اگر ولتاژ توری لازم برای فرآیند الکتروولیز،  $E'$  در نظر گرفته شود و ولتاژ کاری لازم برای الکتروولیز علاوه بر  $E'$ ، شامل فراولتاژهای دیگری نیز می‌باشد، اختلاف غلظت یونهای مس حل شده در سطح الکترود با مقدار این غلظت در توده محلول، باعث بوجود آمدن پلاریزاسیون یا فراولتاژ غلظتی می‌شود که افزایش دما و غلظت و به تبع آن مصرف ویژه انرژی را در پی دارد. افزایش دما و غلظت و به هم زدن محلول الکتروولیت، مقدار پلاریزاسیون غلظتی را کاهش می‌دهند، در صورتیکه با افزایش چگالی جریان آندی، اختلاف غلظت یونی روی سطح آند با توده الکتروولیت، به علت افزایش سرعت خوردگی آند، بیشتری می‌شود و پلاریزاسیون غلظتی افزایش می‌یابد. که این امر افزایش ولتاژ مصرفی و به تبع آن مصرف ویژه انرژی را باعث می‌شود. در چگالی جریان‌های آندی بالا، ناپایداری فرآیند الکتروولیز و نوسانات ولتاژ و جریان مشاهده گردید. این ناپایداری را می‌توان به انحلال غیر یکنواخت آند مسی نسبت داد. همچنین در چگالی جریان‌های بالا بخشی از انرژی الکتریکی صرف گرم شدن محلول شده و در حقیقت تلف می‌شود که این خود نیز

آهنگ کمتری دارد. غلظت‌های بیشتر از ۲۴۰ g/l نمک طعام باعث اشباع شدن محلول از نمک و ترسیب NaCl در محلول می‌شود که هم بر فرآیند الکتروولیز اثر منفی دارد و هم محصول را آلوده و شستشوی آن را مشکل‌تر می‌کند.

تأثیر افزایش غلظت NaCl بر پیشرفت فرآیند را می‌توان به تشکیل کلرید کمپلکس آئیونی محلول CuCl<sub>n</sub><sup>1-n</sup> نسبت داد. با افزایش NaCl تمایل به تشکیل این کمپلکس مطابق واکنش انحلال آندی بیشتر می‌شود.



بنابراین واکنش، افزایش غلظت یون Cl<sup>-</sup> باعث پیشرفت واکنش به سمت راست می‌شود و این امر انجام آسانتر واکنش آندی، افزایش راندمان جریان و کاهش مصرف انرژی را به همراه می‌آورد، از طرفی، افزایش غلظت NaCl باعث افزایش هدایت یونی الکتروولیت و کاهش ولتاژ کاری سلول می‌شود. تأثیر مثبت افزایش غلظت NaCl تا مقادیر نزدیک به حد اشباع، بیشتر بر روی واکنش آندی است، در صورتی که در غلظت‌های بالای NaCl (اشباع) تأثیر منفی آن روی هر دو واکنش آندی و کاتدی نمایان می‌شود، به طوری که در غلظت‌های بالا، کریستال‌های NaCl روی سطح آند و کاتد جوانه زده و رشد می‌کنند و باعث مشکل شدن واکنش انحلال آندی و همین طور ایجاد حائل بین الکتروولیت و سطح کاتد می‌شوند و در نتیجه، سطح موثر کاتد در تماس با محلول آبی الکتروولیت را کاهش می‌دهد که این امر باعث کند شدن واکنش کاتدی آزاد شدن گاز هیدروژن می‌شود.

با توجه به نتایج بدست آمده و توضیحات فوق، غلظت بهینه NaCl ۲۴۰ g/l پیشنهاد می‌شود تا هم انحلال آندی تسهیل شده و از تشکیل ترکیب نامحلول CuCl ممانعت شود و هم از اشباع نمک طعام در محلول اجتناب گردد.

#### ۴-۳. اثر دانسیته جریان آندی

برای بررسی اثر دانسیته جریان آندی در فرآیند الکتروولیز، تعدادی آزمایش با تغییر دانسیته جریان آندی در محدوده ۱۵۰۰ Am<sup>-۳</sup> - ۱۰۰۰ تحت شرایط ثابت ۲۴۰ g/l کلریدسدیم، ۰/۵ g/l سود سوزآور، ۰/۱ g/l دی‌کرومات پتابسیم و در دمای ۳۰°C به مدت ۸۰۰ دقیقه انجام گرفت. نتایج این آزمایشها در شکل‌های (۷) و (۸) نشان داده شده است.

همانگونه که مشاهده می‌شود، با افزایش دانسیته جریان آندی تا حدود ۱۲۰۰ Am<sup>-۳</sup> راندمان جریان افزایش می‌یابد و پس از آن رو به کاهش می‌گذارد. از طرفی، مصرف ویژه انرژی تا چگالی جریان‌های حدود ۱۲۰۰ Am<sup>-۳</sup> روند افزایشی کندی دارد و از این نقطه به بعد، تقریباً ثابت می‌ماند. از آنجا که افزایش راندمان جریان به این معنی است که مقدار بیشتری از انرژی صرف واکنش ترسیب Cu<sub>2</sub>O می‌شود پس باید انتظار داشت که مصرف ویژه انرژی با افزایش

دما:  $900^{\circ}\text{C}$ , غلظت  $240\text{ g/l}$  NaCl, چگالی جریان:  $75-80\text{ Am}^{-1}$ , غلظت  $0.1\text{ g/l}$  NaOH و غلظت  $0.5\text{ g/l}$   $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . با در نظر گرفتن شرایط فوق می‌توان بهترین نتایج را از نظر راندمان جریان و مصرف ویژه انرژی الکتریکی بدست آورد.

### تشکر و قدردانی

از آزمایشگاه هیدرومتوالورژی دانشکده مهندسی متالورژی و مواد دانشگاه علم و صنعت ایران و همکاری آقای حسین مهرجو، به خاطر فراهم نمودن امکانات لازم جهت انجام آزمایشها تقدیر و تشکر می‌شود.

### مراجع

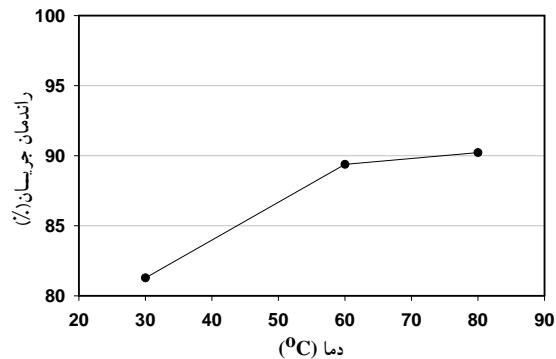
- [1] Lee, J., Tak; Y., "Epitaxial Growth of  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$  by Electrodeposition", *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol. 2, No. 11, 1999, PP. 559-560.
- [2] Ji, J., Cooper; W.C., "Electrochemical Preparation of Cuprous Oxide Powder: Part I. Basic Electrochemistry", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 20, 1990, PP. 818-825.
- [3] Lossion, A., Westhoff, F.J., "The Production and Application of Cuprous Oxide and Cupric Hydroxide", *JOM*, Vol. 49, Oct 1997, 38.,
- [4] Musa, A.O., Akomolafe, T., Carter; M.J., "Production of Cuprous Oxide, a Solar Cell Material, by Thermal Oxidation and a Study of its Physical and Electrical Properties", Vol. 51, Feb. 1998, PP. 305-316.
- [5] Figueroa, M.G., Gana, R.E., Cooper; W.C., "Electrochemical Production of Cuprous Oxide Using the Anode-Support System", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 23, Apr. 1993, PP. 308-315.,
- [6] Stankovic, Z.D., Rajcic Vajasinovic, M., Krcobic, S., Wragg; A.A., "Electrochemical Synthesis of Cupric Oxide Powder- Part II: Process Condition", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 29, 1999, PP. 81-85.

افزایش مصرف ویژه انرژی را به همراه دارد. با توجه به این نتایج، مشاهدات و توضیحات فوق، مقدار بهینه چگالی جریان آندی در محدوده  $1000-800\text{ Am}^{-1}$  پیشنهاد می‌گردد.

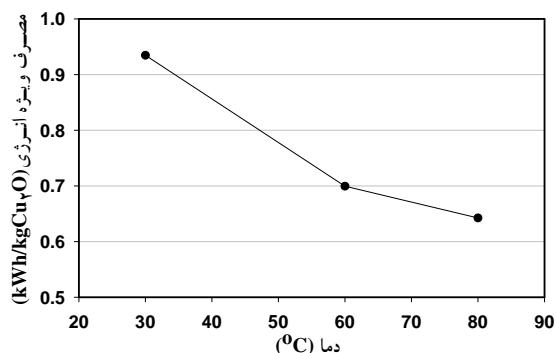
### ۳.۵ اثر دما

برای بررسی تأثیر دما تعدادی آزمایش در دماهای  $30^{\circ}\text{C}$ ,  $60^{\circ}\text{C}$  و  $80^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی‌گراد و در شرایط غلظت کلرید سدیم برابر  $0.1\text{ g/l}$  سودسوز آور و  $0.5\text{ g/l}$  دی‌کرومات سدیم  $0.1\text{ g/l}$  و با اعمال چگالی جریان آندی  $1000\text{ Am}^{-1}$  در زمان  $30\text{ دقیقه}$  انجام شد. نتایج حاصل از این آزمایشها در شکل‌های (۹) و (۱۰) آمده است.

چون با افزایش دما هدایت الکتروولیت بیشتر و مقاومت آن کمتر می‌شود، لذا ولتاژ کاری سلول و مصرف ویژه انرژی الکتریکی با افزایش دما، کاهش می‌یابند. رنگ رسوب در دماهای بین  $25-30^{\circ}\text{C}$  زرد نارنجی است و با افزایش دما به قرمز تیره نزدیک می‌شود. دمای بهینه بین  $70-80^{\circ}\text{C}$  توصیه می‌شود. دماهای بالاتر به خاطر جوشش محلول و تولید حباب‌های هوا و اکسید شدن  $\text{Cu}_2\text{O}$  تولیدی توصیه نمی‌شود.



شکل ۹. اثر دما بر بازده جریان



شکل ۱۰. اثر دما بر مصرف ویژه انرژی

### ۴. خلاصه و نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج بدست آمده در این پژوهش شرایط بهینه برای تولید اکسید مس (I) به روش الکتروشیمیابی، به صورت زیر می‌باشد: