Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби

УДК 549.281(043) На правах рукописи

НУРТАЗИНА АЙЖАН ЕРКИНБЕККЫЗЫ

Разработка интегральной технологии получения медного порошка из комплексных электролитов

6D072000 – Химическая технология неорганических веществ

Диссертация на соискание степени
доктора философии (Ph.D.)

Научные консультанты

д.х.н., профессор, лауреат гос. премии
РК, академик НАН РК Баешов А.

д.х.н., ассоц. профессор
Тереза Лучак
Университет им. Адама Мицкевича,
Познань, Польша

Республика Казахстан

Алматы, 2024

СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ……. 4
ВВЕДЕНИЕ……..... 5
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР…….. 11
1.1 Общие сведения о производстве медного порошка…….. 11
1.2 Области применения порошков меди……..... 12
1.3 Свойства и способы получения медных порошков…….. 15
1.3.1 Технологические свойства порошков меди……. 15
1.3.2 Классификация способов получения порошков меди……. 18
1.3.3 Физико-механические методы получения порошков металлов……. 18
1.3.4 Получение порошков металлов методами химического восстановления…… 20
1.4 Электролитические методы получения металлических порошков……. 21
1.4.1 Общие закономерности получения электролитических порошков…... 22
1.4.2 Производство медных порошков электрохимическим способом……..... 24
1.5 Термодинамика электрохимических систем…… 28
1.6 Кинетика электрохимических процессов……. 29
1.7 Концепция вихревого электролиза…… 30
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ…….. 32
2.1 Первый этап экспериментов…….. 32
2.1.1 Методика проведения первого этапа работы……... 32
2.1.2 Исследования электрохимического поведения ионов меди из электролитов, содержащих нитрилотриметилфосфоновую кислоту… 34
2.1.3 Исследования электрохимического поведения ионов меди из электролитов, содержащих оксиэтилендифосфоновую кислоту……... 41
2.1.4 Электроосаждение медных порошков в присутствии нитрилотриметилфосфоновой кислоты…… 46
2.1.5 Электроосаждение медных порошков в присутствии оксиэтилендифосфоновой кислоты……... 49
2.2 Второй этап экспериментов……... 53
2.2.1 Методика проведения второго этапа работы…… 53
2.2.2 Влияние плотности тока осаждения на получение медного порошка методом вихревого электролиза…… 55
2.2.3 Влияние температуры электролита на получение медного порошка методом вихревого электролиза…… 57
2.2.4 Влияние концентрации меди на получение медного порошка методом вихревого электролиза…… 59
2.2.5 Влияние концентрации серной кислоты на получение медного 61

порошка методом вихревого электролиза……
2.2.6 Влияние концентрации нитрилотриметиленфосфоновой кислоты (НТФ) на получение медного порошка методом вихревого электролиза…….. 63
2.2.7 Элементный анализ порошков, полученных вихревым электролизом. 64
2.2.8 Влияние продолжительности электролиза на процесс образования порошка меди…….. 65
2.3 Третий этап экспериментов…… 67
2.3.1 Конструкция полупромышленной установки вихревого электролиза.. 67
2.3.2 Методика проведения эксперимента третьего этапа……... 69
2.3.3 Математическое планирование эксперимента……. 71
2.3.4 Основные результаты и выборка частных функций…… 74
2.3.5 Точечные графики частных функций и аппроксимирующие кривые... 76
2.3.6 Определение значимости частных функций, обобщенное уравнение процесса……... 79
ЗАКЛЮЧЕНИЕ……..... 83
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ……. 87
ПРИЛОЖЕНИЕ 1 – Список опубликованных работ……..... 98

ПЕРЕЧЕНЬ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

НТФ – нитрилотриметилфосфоновая кислота

ОЭДФ – оксиэтилидендифосфоновая кислота

I – ток, мА

U – напряжение, В

E – потенциал, В

Y – квантовая эффективность

λ – длина волны

ω – интенсивность света

T – температура, К

τ – время, мин

M – моль/литр

E_g– ширина запрещенной зоны, эВ

$E_{\text{ок}}$ – потенциал окисления, В

$E_{\text{ос}}$ – потенциал осаждения, В

C – концентрация в объеме раствора, моль/л

S – площадь электрода, см^2

v – скорость развертки потенциала, мВ/с

BT – выход по току

ДЭС – двойной электрический слой

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

R – коэффициент нелинейной множественной корреляции

t_R – значимость функции / коэффициента нелинейной множественной корреляции

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы

Диссертация посвящена получению медного порошка из водных растворов в присутствии лигандов органической природы оксиэтилидендифосфоновой ($C_2H_8O_7P_2$) и нитрилометилтриенфосфоновой ($C_3H_{12}NO_9P_3$) кислот методом электролитического осаждения, а также изучению физико-химических свойств синтезированного материала. В ходе выполнения научной работы было изучено электрохимическое поведение ионов двухвалентной меди (Cu^{2+}) в присутствии органокомплексных соединений в кислой и нейтральной средах; рассмотрено влияние основных факторов (таких как изменение концентрации ионов меди в электролите, pH, температура, скорость развертки потенциала) на сам процесс. Одновременно с этим была проанализирована форма и средний размер частиц осажденных медных порошков, при этом максимальное значение чистоты составило 99,54 вес.%. Кроме того, была разработана установка вихревого электролиза и доказана её работоспособность и эффективность; проведена серия испытаний по получению порошка меди из электролита, содержащего органический комплекс НТФ, выявлены оптимальные параметры процесса с выходом по току 95,5% и чистотой 99,49 вес.%. Наряду с этим изучено влияние плотности тока осаждения, температуры, концентрации ионов меди, концентрации серной кислоты и НТФК. Путем математического планирования выведено обобщенное уравнение процесса для полупромышленного масштаба.

Актуальность темы исследования

В настоящее время с помощью электролитических методов можно производить свыше 60 всевозможных типов металлических порошков. Одним из наиболее распространенных и значимых безусловно является медный порошок. Согласно отчету, опубликованному Всемирным бюро статистики металлов (WBMS), мировое производство меди в 2023 году составило более 27 млн тонн, а Казахстан занимает 11-ое место в мировом рейтинге стран-производителей с показателями в 600 тыс метрических тонн [1]. В связи с этим актуальность изучения меди сохраняет свою значимость в наше время.

Электроосаждение меди из кислых электролитов стало важным процессом в промышленности, особенно для производства печатных плат и создания защитных и декоративных оболочек. В последнее время ученые проявляют повышенный интерес к исследованию начальных этапов электрокристаллизации меди на различных подложках [2-6]. Медные покрытия активно применяются в различных технических отраслях, так как они позволяют добиться желаемого внешнего вида поверхности, а также обеспечивают такие функциональные характеристики, как электропроводность, защита от коррозии и цементации определенных участков стальных изделий. Кроме того, медные покрытия способствуют созданию хорошей адгезии между

фрикционными композициями и стальными основами дисков сцепления в автотракторной технике [7].

Несмотря на длительную историю изучения процесса электроосаждения меди, имеющиеся знания о его закономерностях далеко не полные. Это недостаточное понимание во многом связано с трудностями, возникающими при сопоставлении результатов разных исследований. Например, в системе сульфатных электролитов речь идет о растворах с различными концентрациями сульфата меди, серной кислоты и сульфата натрия. Известно, что серная кислота в первую очередь влияет на ионную силу и проводимость раствора, а также предотвращает пассивацию анодов и образование гидроксидов. Не следует исключать и возможность комплексообразования ионов меди в растворах, где содержание сульфат-ионов высоко [8,9,10]. К тому же, процесс кристаллизации может замедляться из-за поверхностной диффузии так называемых ад-атомов меди.

Сегодня требования к новым разработкам в области порошковой металлургии стали более жесткими. В первую очередь, необходимо исключить из электролитов экологически опасные и токсичные компоненты. Также важными задачами являются сокращение использования дефицитных и дорогостоящих материалов, а также повышение производительности труда и энергоэффективности процессов. В этом контексте особое внимание уделяется созданию высокопроизводительных, малоконцентрированных и экологически безопасных электролитов.

В последнее время в литературе всё чаще появляются работы, в которых органические вещества часто используют в качестве добавок в электролиты для улучшения свойств покрытий и усовершенствования процесса электролиза, однако таких работ немного. В данной работе представлены результаты исследования в растворах с добавлением НТФ и ОЭДФ, а также предложено использование вихревого электролиза в качестве метода электроосаждения медного порошка.

Цель исследования

Синтез медного порошка из органических комплексных электролитов и оптимизация процесса электролитического производства меди в лабораторных и полупромышленных масштабах, в том числе с использованием методов математического планирования.

Задачи исследования

1. Оценить влияния значимых параметров на электрохимическое поведение ионов меди в присутствии комплексообразователей нитрилометилтриенфосфоновой ($C_3H_{12}NO_9P_3$) и оксиэтилидендифосфоновой ($C_2H_8O_7P_2$) кислот.

2. Синтезировать медный порошок из комплексных электролитов и подобрать оптимальные параметры для осуществления электролиза с

наибольшим выходом продукта. Изучить физико-химические свойства полученных образцов.

3. Спроектировать и собрать установку вихревого электролиза. Выбрать наиболее предпочтительные характеристики для проведения электролитического осаждение медного порошка из комплексного электролита методом вихревого электролиза, а также проанализировать воздействие следующих факторов: плотность тока осаждения, температура, концентрация меди, концентрация серной кислоты, концентрация НТФ, продолжительность электролиза.

4. Разработать и протестировать принципиальную схему пилотной установки вихревого электролиза для получения порошка меди в полупромышленных масштабах (Объем системы равен 30 литров).

5. Оценить вклад каждого из параметров электролиза на эффективность формирования порошка меди методом математического планирования. Вывести обобщенное уравнение процесса. Определить значения функций, обеспечивающих наилучшие условия для образования медного порошка в полупромышленных масштабах.

Объекты исследования

Порошки Cu^0, ионы Cu^{2+}, нитрилотриметилфосфоновая кислота, оксиэтилидендифосфоновая кислота.

Предмет исследования

Электрохимическое поведение ионов меди и комплексов НТФ, ОЭДФ, вихревой электролиз, технология получения медного порошка.

Методы исследования

При выполнении исследований по теме диссертационной работы применялись следующие методы: вольтамперометрия, потенциометрия, сканирующая электронная микроскопия, элементный анализ, спектрофотометрия, гравиметрия, метод многофакторного математического матричного планирования.

Основные положения, выносимые на защиту:

1) В кислой среде в присутствии нитрилометилтриенфосфоновой кислоты ($C_3H_{12}NO_9P_3$) наибольший выход по току меди установлен при концентрации НТФ равной 7,5 г/л и составил 96,7%, а в нейтральной среде максимальный ВТ приходится на концентрацию НТФ 8 г/л и составляет 35%.

2) Добавление нитрилометилтриенфосфоновой кислоты ($C_3H_{12}NO_9P_3$) в электролит повышает чистоту медного порошка на 1,2% и улучшает физико-химические характеристики в сравнении с электролизом без НТФ.

3) В кислой среде в присутствии оксиэтилидендифосфоновой ($C_2H_8O_7P_2$) наибольший выход по току меди установлен при концентрации ОЭДФ равной 5 г/л и составил 96,8%, а в нейтральной среде максимальный ВТ

приходится на концентрацию ОЭДФ 10 г/л и составляет 40,5%.

4) Установка вихревого электролиза обеспечивает высокий ВТ 95,5% и получение мелкодисперсных порошков меди с размером частиц 5-10 мкм.

5) Наибольшее влияние на эффективность формирования медного порошка методом вихревого электролиза оказывает плотность тока.

Обоснование новизны и важности полученных результатов

Уникальность докторской диссертации заключается в проведенной автором исследования комплексной работе по изучению свойств медного порошка и получению его из растворов ранее не используемых комплексных электролитов НТФ ($C_3H_{12}NO_9P_3$) и ОЭДФ ($C_2H_8O_7P_2$); предложены оптимальные параметры синтеза порошка меди с наибольшим показателем выхода по току. Разработан и экспериментально протестирован эффективный способ вихревого электролиза в лабораторных и полупромышленных масштабах (с продолжительностью электролиза 2,5 часа). Изучено влияние основных факторов на процесс электроосаждения, дана оценка чистоты полученных образцов медного порошка (выше 99%). На основе полученных данных было предложено применение математического планирования для расчета требуемых функций (условий электролиза), способное заменить 625 опытов, используя эмпирические значения 25-ти осуществленных экспериментов. Научная новизна также подтверждена патентом Республики Казахстан.

Обоснованность и достоверность полученных данных

Обоснованность и достоверность результатов обеспечивается базированием на стандартизированных и корректно используемых методах, а также метрологической обработкой результатов экспериментальных исследований. Обработка всех результатов проводилась с помощью специальных лицензионных компьютерных программ.

Теоретическая значимость результатов

Теоретическая значимость диссертационной работы заключена в том, что результаты исследовательской части удастся использовать для электрохимического получения медного порошка высокой степени чистоты из более обширного ряда комплексных электролитов органической структуры. Образующийся комплекс с НТФ или ОЭДФ открывает возможность изучения электрохимического поведения ионов двухвалентой меди и проведение электролиза в нейтральной среде, что в свою очередь будет создавать благоприятный экологический эффект за счет отсутствия необходимости использования концентрированной серной кислоты в больших объемах, а также упростит требования к конструкции электролизёра. Стоит отметить, что в кислых растворах для НТФ и ОЭДФ удалось повысить эффективность процесса на 4-16% и чистоту образцов на 0,7-1,2%. В ходе выполнения вольтамперометрических исследований наблюдалась тенденция к образованию

покрытий даже при плотности тока 500 А/м^2, что является основанием для применения электролитов на основе ОЭДФ в качестве растворов для электрохимического меднения. Разработанная установка вихревого электролиза обладает широкими возможностями изменения рабочих параметров процесса, что также может положить начало новым разработкам в этой области. Детальный разбор метода математического планирования эксперимента и вывод уравнения целесообразно применять для подбора условий процесса, исключая множество операций. Из этого следует, что научно-исследовательская работа диссертанта имеет высокую степень теоретической значимости и может быть взята за основу для дальнейших исследовательских работ и научных проектов в данной сфере.

Практическая значимость результатов

Результаты представленной научной работы по разработке технологии получения медного порошка из комплексных электролитов позволяют говорить об эффективности и конкурентоспособности предложенного метода. Оптимизация условий электролитического осаждения меди даёт возможность синтеза конечного продукта высокой чистоты. Вместе с тем, выведенное уравнение с использованием метода математического планирования предоставляет возможность определения основных параметров электролиза без надобности проведения эксперимента, что в свою очередь оказывает положительный экологический и экономический эффекты. Данные диссертационной работы могут иметь успех в коммерциализации. К целевым потребителям полученных результатов относятся потенциально заинтересованные частные и государственные компании, занятые производством меди. Таковыми могут стать крупнейшие производители меди в стране: Корпорация «Казахмыс», KAZ Minerals, ТОО «Eurasia Copper PLC».

Соответствие направлениям развития науки или государственным программам (проекты)

Диссертационная работа выполнялась в рамках программы грантового финансирования Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан «Разработка интегральной технологии получения медного порошка из комплексных электролитов в нейтральной среде» (Grant No. AP09058539).

Публикации

Результаты выполненной работы отражены в трех научных работах, в том числе:

- в статье в рецензируемом научном издании по научному направлению диссертации, индексируемом в Science Citation Index Expanded базы Web of Science (первый квартиль Q1) и имеющий процентиль по CiteScore в базе Scopus не менее пятидесяти (74%);

- в статье, опубликованной в журнале, рекомендованном Комитетом по контролю в сфере образования и науки Министерства образования и науки Республики Казахстан;

- в патенте, выданном «Национальным институтом интеллектуальной собственности» Министерства Юстиции Республики Казахстан.

Личный вклад диссертанта в подготовку каждой публикации

В статье «Obtaining of copper powder by method of a vortex electrolysis from acid sulphate electrolytes» (https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100604) автором диссертации была выполнена экспериментальная часть работы, проведен первичный анализ. Автор диссертации принимал непосредственное участие в интерпретации результатов, а также участвовал в написании первоначального и конечного вариантов текста статьи.

В статье «Получение медного порошка в присутствии нитрилотриметилфосфоновой кислоты» (https://doi.org/10.32014/2021.2518-1483.93) Нуртазина А.Е. является первым автором. Докторант участвовал в проведении всех экспериментов и интерпретации полученных результатов, занимался описанием введения, методологии, результатов, заключения и оформлением рисунков и графиков, самостоятельно занимался оформлением статьи в соответствии с требованиями журнала.

В патенте 32109 РК: МПК С25С 5/02 «Мыс ұнтағын алу тәсілі» диссертант внес свой вклад в оформление заявки по имеющимся требованиям, в корректировке, осуществлении перевода, а также являлась корреспондентом.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 4 основных разделов, спискалитературы, из 167 наименований. Работа изложена на 97 страницах без учета приложений, содержит44 рисунка и 19 таблиц.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Общие сведения о производстве медного порошка

На протяжении многих лет Казахстан является важным экспортером различных видов ценного сырья. Месторождения полезных ископаемых Казахстана широко известны мировым производителям, и Казахстан был и остается на вершине мировых списков запасов черных и некоторых цветных металлов. Однако в условиях роста потребления материалов и ухудшения экономической ситуации в большинстве стран мира существует объективная необходимость формирования в Казахстане независимого рынка продукции высокой степени переработки с высокой прибавочной стоимостью.

Одним из наиболее перспективных материалов для формирования такого рынка является медь. Медь обладает рядом ценных свойств, таких как высокая электро- и теплопроводность, коррозионная стойкость, пластичность и простота обработки, хороший внешний вид и низкая токсичность. Эти и многие другие свойства делают её важным и широко используемым металлом, стимулирующим производство меди в больших количествах.

По данным на 2023 год [11] крупнейшими мировыми запасами меди обладает Чили: в 2020 году - 200 миллионов тонн, или 23% от мировых запасов, для сравнения, Казахстан имеет 2% от мировых запасов. Мировые запасы меди оцениваются в 1 миллиард тонн, таким образом, Республика Казахстан входит в топ-10 стран мира по производству меди.

Медь имеет относительно средний показатель перенапряжения металла [12]. Следовательно, без наличия примесей на катоде должен образовываться крупнокристаллический осадок. В таблице 1 отображены стандартные электроды и их потенциалы для ряда металлов.

Таблица 1 - Стандартные электродные потенциалы [13]

Металл	**E^0, В**	**M^{n+}/Me**
Au	+1,692	Au^+/Au
Ag	+0,799	Ag^+/Ag
Hg	+0,797	Hg^{2+}/Hg
Cu	*+0,342*	*Cu^{2+}/Cu*
Bi	+0,308	Bi^{3+}/Bi
H_2	0	pH=0
Pb	-0,126	Pb^{2+}/Pb
Sn	-0,137	Sn^{2+}/Sn
Ni	-0,257	Ni^{2+}/Ni

Одним из видов материалов с высокой степенью обработки является электролитический порошок. Свойства порошковых частиц и материалов, созданных на их основе, определяются не только химическим составом, но и

геометрическими параметрами, такими как форма и размер частиц. В наноразмерном диапазоне соотношение поверхности к объему становится сопоставимым, в отличие от макро- и микрочастиц. Это приводит к значительным различиям в свойствах порошков, которые могут варьироваться в широком диапазоне в зависимости от изменения этих соотношений. Именно поэтому исследователи и производители стремятся получать порошки с разнообразным химическим составом и минимальными размерами частиц.

Разнообразие порошкообразных материалов определяется не только их химическим составом, типом и морфологией частиц, но также и методами их получения. В настоящее время существует множество технологических подходов для производства порошков, однако универсальных решений, способных охватить все типы и составы, не существует. Каждая из технологий имеет свои ограничения и применяется лишь к определенным видам порошков. Поэтому в зависимости от практических нужд необходимо разрабатывать различные технологические методы для производства разнообразных порошкообразных материалов [14-16]. На рубеже XX-XXI веков резко возросла потребность в наноразмерных и ультрадисперсных медных порошках [17], при производстве которых предъявляются строгие требования к унификации размерности и состава этих порошков.

1.2 Области применения порошков меди

Изделия на основе меди представляют собой одно из наиболее перспективных направлений в актуальных научных, технологических и материаловедческих разработках. Одним из ключевых факторов, вызывающих интерес к меди, является ее более доступная цена по сравнению с такими драгоценными металлами, как золото и серебро. Стоимость играет важную роль в крупномасштабных производственных процессах и дальнейшем применении конечного продукта. По данным, представленным авторами K W. Shah и Y. Lu в работе [18], наблюдается растущий интерес к получению, использованию и изучению свойств медных материалов. Исследования показывают, что за последнюю декаду в научных публикациях было опубликовано более 5000 статей и 100 обзорников по этой теме. Анализ литературы позволяет выделить несколько ключевых характеристик таких материалов: их необычные физико-химические свойства, отличные тепло- и электропроводящие качества [19], а также высокую эффективность в борьбе с бактериями и грибами [20;21]. Учитывая данные особенности, создаются оптимальные условия для:

- улучшения коррозионной стойкости стали, связанное с уменьшением микрорельефа ее поверхности [22];
- применения в качестве основы солнечных батарей, способной к фазовым переходам [23];
- использования композиционных материалов из меди и полимеров для защиты подводных конструкций [24];

- более производительных технологий очистки сточных вод [25], но возникает необходимость в утилизации образующихся медьсодержащих отходов [26,27];

- повышения прочности и износостойкости композитных материалов [28].

Аддитивные технологии, такие как 3D-печать металлами, открывают новые возможности для создания изделий сложной геометрии [29]. Медный порошок является одним из ключевых материалов для этих процессов. Его сферическая форма и узкий размерный диапазон частиц обеспечивают высокую точность и качество получаемых изделий. Кроме того, высокая чистота меди позволяет создавать детали с улучшенными механическими свойствами и коррозионной стойкостью.

Широко известно использование медного порошка в металлургической промышленности для производства медных деталей, проводов и других медных изделий. Медный порошок можно также применять для формовки и спекания медных и композиционных медных изделий, а также для создания металлических покрытий на поверхностях других материалов, таких как сталь и алюминий.

Другой сферой пользования медных порошков можно считать применение их при производстве электронных компонентов, таких как транзисторы, интегральные схемы и конденсаторы. Медные порошки обладают высокой электропроводностью и теплопроводностью, что делает их идеальным материалом для этой отрасли. Авторы исследования [30] разработали новый подход к получению медных порошков для металлокерамических конденсаторов. Химическое восстановление гидразином позволило синтезировать высокочистый порошок с ультрамелкими частицами (2 мкм). Примечательно, что в процессе последующего окисления сферические частицы приобретают хлопьевидную форму, что существенно влияет на свойства конечного продукта. Такая морфология способствует формированию плотной керамической матрицы и улучшает адгезию между металлическими и керамическими фазами, что положительно сказывается на надежности и долговечности конденсаторов.

Стоит отметить, что медные порошки используются при производстве красок и пигментов, а также в качестве носителей катализаторов в химической промышленности.

Как упоминалось ранее, медь обладает высокой тепло- и электропроводностью, что позволяет ей быстро рассеивать тепло и электрический заряд. Эти свойства делают медь и медные порошки идеальными для использования в смазочных составах, работающих в условиях экстремальных температур и высоких нагрузок, таких как подшипники и резьбовые соединения.

Медные порошки высокой чистоты используются [31] как для производства конструкционных материалов, так и в области трибохимии. Медные порошки и их сплавы (латунь, бронза) играют ключевую роль в повышении эффективности смазочных материалов. Благодаря способности

меди образовывать прочные сервовидные пленки на поверхностях трения, смазки с ее содержанием существенно снижают износ деталей и коэффициент трения [32]. Это делает их незаменимыми в автомобильной промышленности, где используются в составе различных смазочных материалов [33], таких как моторные масла, трансмиссионные жидкости и смазки для подшипников [34].

Авторы работы [35] разработали новый способ создания композиционных смазочных материалов с использованием медного порошка. Метод гелеобразования, основанный на полимеризации акриламида в присутствии ионов меди, позволил получить гель, в котором частицы меди равномерно распределены по всему объему. Такая структура геля обеспечивает стабильность дисперсии металлических частиц в смазке и способствует образованию прочных трибологических пленок. Вместе с тем, были повышены антиизносные характеристики конечного продукта.

Следующей областью применения медного порошка можно выделить использование его в качестве наполнителей композиционных материалов [36-38]. Медные порошки являются ключевым компонентом композиционных материалов с усовершенствованной микроструктурой, в частности, с углеродными нанотрубками [39].

Композиционные материалы на основе меди, легированные карбидами тугоплавких металлов (вольфрама, титана, хрома) и графита, демонстрируют превосходные механические свойства, достигаемые методом литья под давлением [40]. Такие материалы находят применение в различных отраслях, включая машиностроение, электротехнику и оборонную промышленность. Параллельно, исследователи [41] предложили инновационный подход к созданию композитов на основе меди и вольфрама, которые обладают высокой теплопроводностью и износостойкостью, что делает их перспективными для использования в радиаторах и электрических контактах.

Кроме того, медные порошки активно применяются в композитах с органическими добавками, расширяя спектр их свойств и областей применения. Например, сочетание частиц медного порошка с поливинилбутиралом продемонстрировало улучшенные механические свойства: увеличение относительного удлинения при разрыве и повышение прочности и вязкости разрушения. Примечательно, что эти улучшения были более выражены при уменьшении размера частиц медного порошка [42].

Медные порошки нашли широкое применение в производстве электродов сравнения для катодной защиты от коррозии. Традиционно такие электроды состоят из медной проволоки, погруженной в раствор сульфата меди и изолированной от внешней среды мембраной [43]. Однако, введение металлического порошка в мембрану позволило существенно повысить стабильность потенциала электрода: авторы [44] зафиксировали отклонение не более 3-5 мВ в течение 1,5 лет эксплуатации.

Исследование [45] демонстрирует значительный прорыв в области катализа. Медьсодержащие порошки, полученные электрохимическим осаждением, продемонстрировали исключительную эффективность в процессе

низкотемпературной конверсии метана, существенно превосходя традиционные промышленные катализаторы конверсии окиси углерода. Этот инновационный подход открывает новые перспективы для развития более экологичных и энергоэффективных технологий переработки углеводородов.

Одной из ключевых областей применения медных металлических порошков являются химические источники тока. Благодаря своей превосходной электро- и теплопроводности медные порошки широко используются в таких областях, как топливные элементы, батареи и химические датчики [46-49]. Ультрадисперсный порошок меди также может широко применяться в области катализа [50-53], сенсоров [54], микроэлектроники [55, 56] и т. д.; рассматривается в качестве потенциального заменителя ультрадисперсных порошков благородных металлов из-за его более низкой стоимости. Такое разнообразное применение металлического медного порошка свидетельствует об актуальности выбранной темы исследования и дает импульс для более глубокого изучения способов синтеза порошков, основываясь на данные физико-химических исследований конечных продуктов.

1.3 Свойства и способы получения медных порошков

1.3.1 Технологические свойства порошков меди

Свойства медных материалов в значительной степени определяются формой их структурных компонентов. Исследования [57-64] показывают, что медь может принимать различные формы: от сферических наночастиц до вытянутых наностержней и кубических нанокристаллов. Каждая форма обладает уникальным сочетанием физических и химических свойств, что открывает широкие возможности для создания материалов с заданными характеристиками. Структура порошковых материалов представляет собой сложную иерархию, включающую как отдельные наночастицы, так и их агломераты [18]. Взаимодействие между этими структурными элементами определяет макроскопические свойства материала. Технологические характеристики порошков, такие как насыпная плотность и текучесть, отражают особенности этой микроструктуры и оказывают существенное влияние на процесс изготовления изделий из порошковых материалов[65,66,67].

Свойства порошковых материалов в значительной степени определяются формой и размером их составляющих частиц. Форма частиц может варьироваться от вытянутых нитевидных до практически сферических, а их размеры – от субмикронных до нескольких сотен микрон. Частицы размером менее 0,1 мкм обычно называют пудрой, а более 100 мкм – гранулами. Именно такое разнообразие морфологии позволяет создавать материалы с широким спектром свойств и определяет их область применения.

Выбор метода определения гранулометрического состава порошков зависит от размера частиц. Для крупных частиц (свыше 40 мкм) традиционно

используется метод просеивания через сита [68]. Более тонкодисперсные порошки требуют применения других методов, таких как седиментация [69] или микроскопический анализ с использованием оптических или электронных микроскопов [70]. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и ограничения, выбор которых определяется конкретными задачами исследования.

Показатели пирофорности и токсичности порошков являются показателями химических характеристик. Между металлическими порошками и компактными металлами существует ряд существенных различий, обусловленных их различной структурой. Порошки обладают значительно большей удельной поверхностью, что приводит к усилению поверхностных явлений и повышению химической активности. В результате, порошки более склонны к окислению, коррозии и образованию токсичных соединений. Кроме того, химический состав порошков может отличаться от состава исходного металла из-за процессов, происходящих при измельчении и диспергировании.

Производство металлических порошков строго регламентируется государственными стандартами (ГОСТ 9721-79, ГОСТ 9722-97, ГОСТ 9723-73, ГОСТ 9849-86 и др.), что гарантирует высокое качество и воспроизводимость свойств материалов. Система маркировки металлических порошков позволяет однозначно идентифицировать продукт и содержит информацию о его химическом составе, размерах частиц, способе получения и других важных характеристиках. Буква "П" в начале маркировки указывает на то, что материал представлен в порошкообразном состоянии, а последующие буквы и цифры уточняют его состав и свойства [65].

Анализ данных источника [71] и таблицы 2 показывает, что гранулометрический состав медных порошков марок ПМС строго регламентируется. Так, для порошков ПМС-1 и ПМС-А характерна высокая дисперсность: более 25-60% частиц имеют размер не более 10 мкм. Кроме того, для марки ПМС-А нормируется удельная поверхность частиц в диапазоне 1000-1700 см²/г, что свидетельствует о развитой поверхности и высокой активности порошка. Дендритная форма частиц этих порошков также способствует их эффективному использованию. Области применения порошков ПМС весьма широки: авиационная, автомобильная, электроугольная промышленность, порошковая металлургия и другие.

В зависимости от целей использования медного порошка можно выбрать продукт с более детализированными характеристиками. К примеру, авторы работы [72] предоставляют в качестве конечного продукта ультрадисперсный медный порошок со средним размером частиц 7 мкм. Авторы [73] информируют о получении медного порошка с усреднённым размером частиц в диапазоне от 30 до 100 нм.

Анализ данных мирового рынка медных порошков [74] демонстрирует, что средний размер частиц таких материалов варьируется от 1 до 50 микрометров, а удельная поверхность, как правило, не превышает 1,2 $м^2/г$.

Таблица 2 – Гранулометрический состав медного порошка

Номер сита с сетками по ГОСТ 6613	Размер частиц, мкм	Гранулометрический состав медного порошка, % для марок					
		ПМС-В	ПМС-К	ПМС-Н	ПМС-1	ПМС-А	ПМС-11
045 К	<450	-	90,0-100,0	-	-	-	-
0224 К	≥224	0,1 max	-	-	-	-	-
	<224	-	-	95,0-100,0	-	-	-
018 К	<180	-	10,0 max	-	-	-	-
014 К	<224-≥140	1,0 max	-	-	-	-	-
01 К	<140-≥100	5,0-15,0	-	-	-	-	-
	≥100	-	-	-	-	-	0,1 max
	<100	-	-	-	99,5-100,0	99,5-100,0	-
0071 К	<71	-	-	-	90,0-100,0	90,0-100,0	-
0063 К	<100-≥63	35,0-45,0	-	-	-	-	-
	<63	-	-	-	-	-	99,5-100,0
0045 К	<63-≥45	25,0-35,0	-	-	-	-	-
	<45	10,0-25,0	-	-	65,0-80,0	73,0-80,0	-

Примечание – Знак «<» - проход через сито, «≥» - остаток на сите.

В то же время, результаты исследования [75] свидетельствуют о существенно более высоких характеристиках медного порошка, полученного пневмоциркуляционным методом: размер частиц составляет всего 400-800 нанометров при удельной поверхности 6,2 $м^2/г$. Такой значительный разброс параметров указывает на разнообразие свойств медных порошков, обусловленное различными методами их получения. К примеру, производители сухого медного порошка [76] рекомендуют партии образцов со средним размером частиц 50-100 нм.

1.3.2 Классификация способов получения порошков меди

Получение материалов на основе меди – это сложная задача, требующая применения разнообразных методов. Ученые постоянно разрабатывают новые методы и совершенствуют существующие. Так, помимо традиционных гидротермального и плазменно-дугового синтеза, все большее внимание привлекают такие методы, как электровзрыв, механическое измельчение и газофазный синтез. Однако на практике наиболее эффективными оказываются комбинированные подходы, объединяющие несколько методов в единый технологический процесс [77]. Такая интеграция позволяет оптимизировать свойства конечного материала и расширить область его применения.

Анализ методов получения порошков, представленный в источнике [78], позволяет выделить две фундаментальные стратегии: "снизу-вверх" и "сверху-вниз". Первая предполагает конструирование частиц из отдельных атомов или ионов, то есть процесс агрегации. Вторая, напротив, основана на разрушении более крупных структур, таких как компактные металлы или их соединения. Понимание механизмов порошкообразования важно для оптимизации технологических процессов. Исходя из природы происходящих процессов, все методы синтеза порошков можно условно разделить на физические и физико-химические.

Оптимальный метод синтеза металлических порошков выбирается на основе многокритериального анализа, учитывающего широкий спектр характеристик получаемого продукта и процесса производства. К ключевым параметрам относятся: размер и распределение частиц, химическая чистота, фазовый состав, производительность, стоимость и энергозатраты. Каждый метод синтеза представляет собой компромисс между этими параметрами, что требует индивидуального подхода к решению каждой конкретной задачи исследования.

1.3.3 Физико-механические методы получения порошков металлов

Основными процессами, лежащими в основе широко используемых физико-механических технологий получения порошков, являются процессы испарения-конденсации металла, выполняемые в направлении «сверху-вниз». Одним из общедоступных физико-механических методов получения ультрадисперсных порошков является газофазный синтез. Этот метод основан на физическом процессе превращения вещества из газообразного состояния в твердое. Классический газофазный синтез наночастиц представляет собой многоступенчатый процесс, включающий испарение исходного вещества, перенос паров в зону конденсации и образование зародышей и рост частиц на холодной подложке [79]. Форма и размер получаемых наночастиц в значительной степени зависят от условий процесса, таких как температура, давление, скорость потока газа и природа подложки. Так, частицы диаметром менее 20 нм, как правило, имеют сферическую форму, в то время как более

крупные частицы могут образовывать сложные агрегаты с различной морфологией. Однако, используемый в данном методе процесс испарения металла требует значительных энергетических затрат, что ограничивает его широкое применение.

Плазменно-дуговое испарение меди [80] - широко распространенный метод синтеза материалов на основе меди. В основе метода лежит создание высокотемпературной плазмы в вакууме посредством электрической дуги (приблизительно 10 В, 90-110 А). Под воздействием этой плазмы медь интенсивно испаряется, а затем конденсируется в мельчайшие частицы размером 20-30 нм. Высокая температура дуги обеспечивает эффективное разрушение объемных образцов меди и образование атомарного пара. Несмотря на свои преимущества, метод плазменного синтеза частиц имеет ряд существенных недостатков. Одним из основных является высокая энергоемкость процесса, связанная с поддержанием плазмы. Кроме того, сложность управления параметрами плазмы, такими как сила тока дуги, существенно затрудняет получение наночастиц с заданными характеристиками. Для достижения воспроизводимых результатов требуется тщательная оптимизация технологических режимов.

Метод получения медных наночастиц с использованием высокоскоростной центрифуги [81] основан на сочетании химической реакции и интенсивного центробежного поля. Увеличение ускорения вращения центрифуги до 400g приводит к существенному разделению фаз и образованию высокодисперсных частиц меди размером около 20 нм. Высокая производительность метода обусловлена непрерывным процессом осаждения частиц под действием центробежных сил. Несмотря на значительные энергозатраты на поддержание высоких оборотов ротора, данный метод позволяет получать частицы с узким распределением по размерам и высокой чистотой.

Электровзрыв проводника (ЭВП) [82] – также является эффективным методом получения металлических порошков. При прохождении мощного импульсного тока через металлический проводник происходит его практически мгновенный нагрев до высоких температур, что приводит к взрыву и образованию мелкодисперсной парогазовой смеси. Конденсация этой смеси приводит к формированию частиц размером около 50 нм [83]. Высокая скорость нагрева и охлаждения обеспечивает узкое распределение частиц по размерам. Однако, метод ЭВП требует использования тонких проволок высокого качества, что ограничивает выбор материалов, а также требует создания специальных условий: высокого вакуума и взрывобезопасного оборудования.

Один из перспективных методов получения высокодисперсных порошков – пневмоциркуляционная технология. Ее принцип основан на интенсивном измельчении материала в потоках газа за счет многократных столкновений частиц между собой. Однако, как отмечают исследователи [84], характеристики получаемого продукта в значительной степени определяются свойствами

исходного порошка. Это означает, что для получения порошков с заданными свойствами необходимо тщательно подбирать исходный материал и оптимизировать параметры процесса.

Одним из перспективных методов получения сверхмелких порошков, в том числе наночастиц, является быстрое охлаждение расплава. Этот метод позволяет получать частицы с размерами до 1 нм, как показано в работе [83] на примере сплава железо-медь-молибден-кремний-бор. Однако, несмотря на высокую дисперсность получаемых материалов, данный метод сопряжен с значительными энергетическими затратами, связанными с плавлением исходного металла. Это существенно ограничивает его применение в промышленном масштабе. В отличие от других методов, механохимический синтез позволяет получать нанокристаллические порошки сложных оксидов с несколько большим средним размером частиц (30-70 нм). Однако, при этом обеспечивается высокая однородность и дисперсность материала, а сами кристаллы состоят из еще более мелких блоков размером всего 1-3 нм. Такая структура обуславливает уникальные физико-химические свойства полученных материалов, делая их перспективными для различных областей применения.

1.3.4 Получение порошков металлов методами химического восстановления

Методы химического восстановления металлических солей предлагают широкие возможности для получения частиц с различными свойствами. Реакции могут протекать в мягких условиях (комнатная температура, водные растворы) или в более жестких (высокие температура и давление, гидротермальные условия). Выбор восстановителя (боргидриды, глюкоза, гидразин и др.) и добавок (жирные кислоты, аминокислоты) позволяет тонко настраивать процесс и получать частицы с заданной морфологией и размером [85]. Прерывание реакции на определенной стадии позволяет синтезировать ультрадисперсные и наноразмерные частицы. Изначально образуется коллоидный раствор, в котором частицы дисперсной фазы находятся во взвешенном состоянии. Затем, путем изменения внешних условий (например, температуры, pH), происходит переход системы в твердое состояние, приводя к формированию дисперсного твердого вещества" [83].

Методы химического восстановления позволяют получать мелкодисперсные медные порошки с размерами частиц в диапазоне от 10 до 100 нанометров [86,87]. Однако, эффективность этих методов и, следовательно, размер получаемых частиц, существенно зависят от объема используемых растворов и других технологических параметров, таких как концентрация реагентов, температура и скорость перемешивания. Например, исследователи в работе [88] утверждают, что производительность составляет от 30 до 60 г/ч. Тем не менее, неясно, возможно ли повысить производительность за счет масштабирования процесса.

1.4 Электролитические методы получения металлических порошков

Электролитические методы представляют собой важную группу технологий для получения металлических порошков. Эти методы основаны на использовании электролиза для преобразования соединений металлов в порошкообразную форму.

Одним из наиболее распространенных электролитических методов получения металлических порошков является электроосаждение. Этот процесс заключается в осаждении металлических ионов из раствора на электроде под действием электрического тока. Параметры процесса, такие как состав электролита, температура и ток, могут контролироваться для достижения определенных характеристик порошка [89].

Электрохимическая диссоциация также является важным методом получения металлических порошков. В этом процессе металлические соединения разлагаются на металл и другие компоненты под воздействием электрического тока. Полученные металлические частицы могут затем быть отделены и использованы в различных промышленных приложениях [90].

Электролитическое осаждение из расплава является эффективным методом для получения металлических порошков высокой чистоты. В этом процессе металл осаждается на катоде из расплава металла при наличии электрического тока. Этот метод широко используется в производстве металлических порошков для добавочных технологий и других применений [91].

Электролитические методы получения металлических порошков широко используются в промышленности и характеризуются множеством параметров, которые можно контролировать. Электрохимическое осаждение – универсальный метод получения металлических порошков с широким спектром свойств. Путем варьирования плотности тока, выбора растворителя, предварительной обработки электролита, а также комбинирования с другими методами можно создавать порошки с разнообразной морфологией, включая сложные структуры типа "ядро-оболочка". Благодаря этой гибкости, электрохимические методы нашли применение в производстве более чем 60 видов металлических порошков, что делает их незаменимым инструментом в современной материаловедении. Данный процесс считается экологически чистым, так как основывается на замкнутых технологических циклах электролиза [92]. Еще одним значимым аспектом электрохимических технологий производства металлических порошков является возможность применения вторичных металлов и промышленных отходов в качестве первичного сырья [93-99]. Дальнейшие исследования в этой области могут способствовать разработке новых, более эффективных методов производства металлических порошков.

1.4.1 Общие закономерности получения электролитических порошков

Процесс формирования металлических порошков, включая электроосаждение, носит ярко выраженный стохастический характер. Его можно представить как последовательность взаимосвязанных стадий, подробно описанных в работе [100]. На первом этапе ионы металла переносятся из объема раствора к поверхности электрода. Затем происходит их адсорбция на поверхности электрода с последующим разрывом связей с лигандами (в случае комплексных соединений). Следующая стадия – разряд адсорбированных ионов и образование адатомов металла. Эти адатомы, в свою очередь, служат зародышами для роста трехмерных металлических фаз. Заключительный этап – увеличение объема металлической фазы. Каждый из этих этапов сопровождается случайными событиями, что в конечном счете приводит к широкому распределению размеров и формы получаемых частиц, а также влияет на морфологию и структуру получаемого покрытия.

Кудра и Павлович в своих исследованиях [92] выявили критическую зависимость процесса электролитического порошкообразования от величины перенапряжения. Они установили, что при достижении определенного значения перенапряжения образование дендритных структур прекращается. Это открытие позволило сформулировать ключевое условие для получения качественных порошков: плотность тока должна превышать предельное значение диффузионного тока, как показано в работах [101, 102].

На рисунке 1 представлен типичный вид порошков меди, полученных методом электроосаждения: дендритные структуры. Характерной особенностью дендритов является их скелетное строение, состоящее из центрального ствола и боковых ветвей. Такая морфология обусловлена спецификой процесса роста кристаллов в условиях электролиза. Выделяют три основных типа мест зарождения дендритных ветвей, которые играют ключевую роль в формировании конечной структуры частиц. Так, пирамидальные частицы, зарождающиеся на винтовых дислокациях, могут повысить прочность материала. Двойники, образующиеся на клиновидных дислокациях, могут ухудшить пластичность, но повысить твердость. Одномерная нуклеация, инициированная дислокациями смещения, может привести к образованию анизотропных материалов.

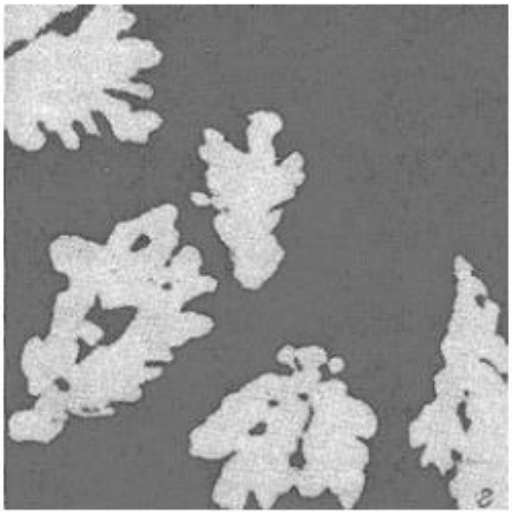


Рисунок 1 - Типичный вид дендритов металлических порошков

Теория, предложенная в работе [104], устанавливает связь между кинетикой роста и морфологией частиц порошка и наличием микронеровностей, включая дендриты, на поверхности электрода. Эти микронеровности, фактически выступающие как микроэлектроды, в значительной степени определяют толщину диффузионного слоя и, как следствие, условия для формирования дендритов. Согласно данной теории, при высоких скоростях электрохимических реакций дендритообразование становится вероятным даже при небольших перенапряжениях в системе.

Ключевым этапом формирования дендритов является индукционный период, когда зарождаются первые кристаллы. Длительность этого периода существенно зависит от условий электролиза. Так, снижение концентрации основного иона, увеличение вязкости раствора и понижение температуры приводят к сокращению индукционного периода и уменьшению перенапряжения, необходимого для начала роста дендритов. Эти факторы способствуют ускоренному образованию зародышей и, как следствие, интенсивному ветвлению дендритных кристаллов [105].

Выделение водорода в процессе электролиза меди существенно влияет на гидродинамическую обстановку у поверхности электрода. Возникающие газовые пузырьки усиливают турбулентность электролита, что приводит к изменению характера роста кристаллов меди. Вместо дендритных и сферических частиц наблюдается образование хлопьевидных структур. Такое изменение морфологии частиц обусловлено интенсивным перемешиванием электролита и затрудненной диффузией ионов меди к растущей поверхности катода [106].

Авторами из литературного источника [107] был предложен механизм образования рыхлых осадков меди, объясняющий этот процесс влиянием комплексных катионов и гидроксидов на структуру металлического осадка. По этой теории, молекулы электролита проникают в кристаллическую решетку меди, нарушая ее целостность и приводя к образованию пористой структуры.

Дополнительное влияние оказывают гидроксиды металлов и коллоидные вещества, которые адсорбируются на поверхности растущих кристаллов, препятствуя их нормальному росту и способствуя формированию рыхлого осадка.

Квантово-механический механизм образования рыхлых катодных осадков, описанный в работе [108], предполагает, что электроны, возбужденные до определенного энергетического уровня, способны туннелировать через потенциальный барьер и переходить в раствор. Ионы металла разряжаются на некотором расстоянии от катода, формируя новые кристаллические зародыши. При этом среднее расстояние, на котором разряжающиеся ионы металла нейтрализуются, превышает размеры кристаллической решетки. Этот процесс приводит к образованию пористого осадка, поскольку кристаллы растут независимо друг от друга. Один из определяющих факторов в этом механизме - это очень низкая концентрация ионов металла в области близкой к катоду. Это приводит к нерегулярному формированию кристаллов из-за отсутствия тангенциального потока диффузии в этой области раствора.

Помимо квантово-механических эффектов, существенную роль в образовании рыхлых катодных осадков играют кинетические ограничения, связанные с диффузией атомов. Замедленная диффузия атомов к местам роста кристаллической решетки затрудняет формирование плотного покрытия. Это приводит к образованию многочисленных зародышей и несовершенных кристаллов, что в конечном итоге приводит к формированию пористого осадка.

В определенный момент этот процесс становится менее предпочтительным с энергетической точки зрения, чем формирование трехмерных зародышей на активных участках для разряда ионов металла.

1.4.2 Производство медных порошков электрохимическим способом

Благодаря стабильным ценам на электроэнергию и растущей озабоченности экологическими проблемами, электрохимические методы извлечения металлов из растворов становятся все более востребованными. Гидрометаллургия, основанная на этих методах, предлагает эффективный и экологически чистый способ переработки металлосодержащих материалов [109].

Медные порошки могут быть получены методами химического восстановления [110], распыления [111] и электролиза [112-114]. Производство медных порошков электрохимическими методами имеет ряд преимуществ:

а) Высокая чистота продукта: медный порошок, полученный электролизом, обычно имеет высокую степень чистоты, мало примесей и низкое содержание кислорода (оксида).

б) Высокая эффективность процесса: электролиз является относительно быстрым и эффективным способом производства медного порошка, поскольку медь извлекается с высоким выходом по току (до 99%), и большие количества

меди могут быть произведены за короткий период времени. Это позволяет при необходимости быстро нарастить производство.

в) Гибкость производства: метод электролиза можно использовать для производства медного порошка в разных масштабах и для разных целей. Это также позволяет легко изменять параметры процесса для достижения желаемых характеристик медного порошка, что делает этот метод гибким для производства различных видов продукции.

Электровыделение медных порошков исследуется на протяжении многих десятилетий [115-118] и к настоящему времени накоплен большой объем знаний об этом процессе. Известно, что структура и свойства металла или сплава, нанесенного в виде покрытия, зависят от состава электролита и параметров нанесения покрытия. Роль массопереноса в кинетике электроосаждения медного порошка вместе с выделением водорода на катоде обсуждалась, например, Sedahmed с сотрудниками [119], которые обнаружили, что выделение водорода увеличивает коэффициент массопереноса. Размер зерна медного порошка определяется соотношением скоростей зарождения и роста уже существующих кристаллов меди. Чем больше вероятность образования зародышей, тем больше их появляется в единицу времени и тем меньше (при прочих равных условиях) размер кристаллов катодного осадка. Вероятность зарождения центров кристаллизации возрастает с увеличением поляризации – $\Delta\varphi$.

Образование дендритов в процессе электроосаждения тесно связано с достижением критического значения перенапряжения, превышающего предельную плотность тока диффузии. Дендритные структуры, представляющие собой своеобразный скелет монокристалла, возникают при определенных условиях и характеризуются наличием стволовых и боковых ветвей. Формирование дендритов предваряется индукционным периодом, в течение которого зарождаются первые кристаллы. Длительность индукционного периода и величина критического перенапряжения зависят от различных факторов, таких как концентрация электролита, вязкость раствора и температура. Уменьшение концентрации основного компонента электролита, повышение вязкости и снижение температуры способствуют ускорению процесса дендритообразования и снижению критического перенапряжения.

Увеличение перенапряжения приводит к образованию более дисперсного осадка, характеризующегося уменьшенным размером частиц. Это можно объяснить тем, что увеличение перенапряжения приводит к образованию большего количества мест роста, пригодных для роста дендритов.

Техническим ключом к электролитическому производству медного порошка является контроль среднего размера частиц. Добавки в электролит изменяют поляризацию катода и улучшают [120, 121] формирование дендритов меди. Хорошо известно, что добавление в гальваническую ванну небольших количеств некоторых веществ приводит к значительным изменениям свойств и выравнивающей способности осадка [122, 123]. Наиболее часто для

электроосаждения меди используют электролиты на основе водных растворов сульфата меди ($CuSO_4$) и серной кислоты (H_2SO_4) [124].

Основным оборудованием для промышленного производства электролитической меди является электролизёр. Анализ отечественной и зарубежной патентной базы показывает высокую активность исследователей и инженеров в области электролиза. Патенты охватывают широкий спектр устройств, от простых электролизеров до сложных многоступенчатых систем. Это свидетельствует о значительном интересе к электрохимическим технологиям и их широком применении в различных отраслях промышленности.

В работе [125] представлена конструкция электролизера специального типа для получения мелкодисперсного медного порошка из растворов сульфата меди. Этот электролизер, подробно описанный в [126] и изображенный на рисунке 2, имеет оригинальную конструкцию: ящик с сужающимся коническим дном и биполярными электродами. Электролит непрерывно подается сверху и циркулирует вдоль поверхности электродов, обеспечивая полную замену за 2-3 часа. Медь осаждается на катодах в виде губчатого осадка, который затем самотеком попадает в нижнюю часть электролизера и удаляется вместе с отработанным раствором. Применение свинцовых анодов и оптимизированная схема циркуляции электролита позволили авторам достичь значительного снижения энергозатрат и повышения выхода по току.

Коэффициент полезного использования электрической энергии в процессе электролиза выражается через понятие "выход по току" (ВТ). Для определения этого коэффициента используется следующая формула (1)[127]:

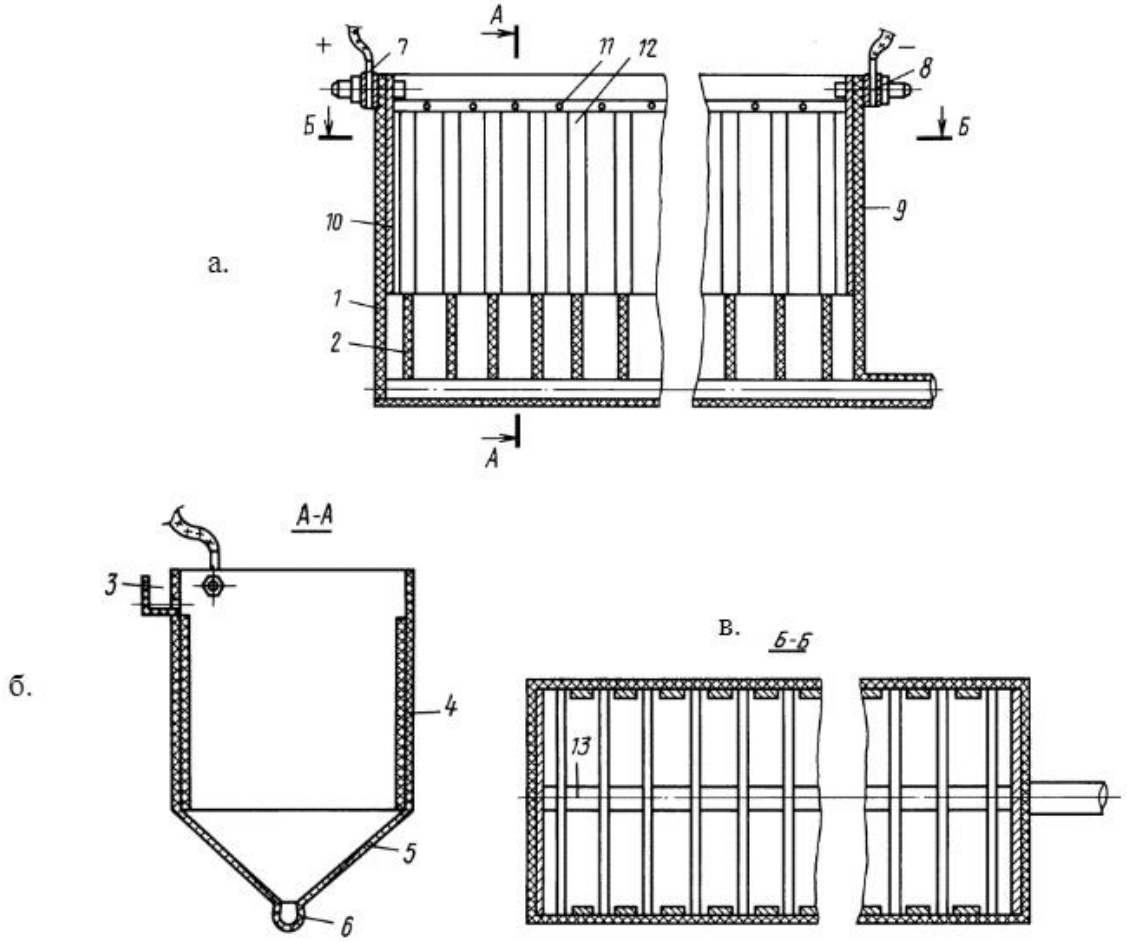
$$\text{ВТ} = \frac{m(\text{факт})}{m(\text{теор})} * 100\%, \quad (1)$$

где m(факт) - масса продукта, полученного на катоде; m(теор) - теоретически рассчитанная масса продукта;

Производственный показатель, выраженный через выход по току, представляет собой сложную меру, которая помогает оценить неэффективное использование тока. Полный объем технологического тока, подаваемого в ванну, разделяется на две неравные части. Меньшая из них не проходит через электролит из-за токов утечки на землю, вызванных дефектами футеровки, системой циркуляции (где электролит хорошо проводит, а насосы заземлены) и короткими замыканиями. Этот ток не участвует ни в катодных, ни в анодных процессах. Большая же часть тока проходит через межфазные границы между анодом и раствором, а также между катодом и раствором. Прохождение этой части тока сопровождается химическими превращениями веществ на электродах.

В растворе электролита в системе $CuSO_4$–H_2SO_4–H_2O существует ионное равновесие различных веществ, таких как ионы бисульфата (HSO_4^-), ионы меди (Cu^{2+}), водный сульфат меди ($CuSO_{4(aq)}$), ионы водорода (H^+) и сульфат-ионы (SO_4^{2-}). С использованием модели Питцера [128] рассчитано ионное равновесие

этих частиц в широком диапазоне концентраций и температур [129] и установлена зависимость относительной концентрации ионов водорода (H^+) от концентрации H_2SO_4 для различной концентрации меди. Увеличение концентрации меди приводит к резкому уменьшению концентрации ионов водорода, а увеличение концентрации серной кислоты приводит к увеличению концентрации ионов водорода [130].



1-Торцовая стенка, 2-Перегородка нижней части электролизёра, 3-Распределительный канал для вывода электролита, 4-Боковая стенка части ванны с направляющими пазами, 5-Боковая стенка нижней части ванны, 6-Продольный канал для вывода электролита и порошка, 7-Положительная клемма, 8-Отрицательная клемма, 9-Медный катод, 10-Анод, 11-Отверстия для равномерного распределения электролита по длине ванны, 12-Направляющие пазы, 13-Соединительные отверстия

Рисунок 2–Схема электролизера для получения промышленной электролитической меди

Порошкообразные медные осадки формируются электроосаждением из растворов сернокислых электролитов при плотностях тока и перенапряжениях, соответствующих [132] плато предельной плотности диффузионного тока, а

также и при более высоких. Условия смешения электролита и обновление приэлектродного слоя играют важную роль, влияя, в свою очередь, на процесс образования побочных продуктов. Таким образом, установлено, что энергия, затрачиваемая на электроосаждение металлических порошков, уменьшается при снижении катодной плотности тока, увеличении концентрации ионов меди или серной кислоты, а также при перемешивании раствора [131].

Пузырьки водорода, адсорбирующиеся или диспергирующиеся на поверхности электрода или в электролите, могут привести к резкому увеличению плотности тока на ячейке из-за большого омического падения напряжения [133]. Повышение температуры ванны уменьшает катодную поляризацию и существенно повышает предельную плотность тока. Такое поведение можно объяснить деполяризационным влиянием температуры на активационные перенапряжения ионов Cu^{2+} [134]. Повышение температуры может также изменить относительную концентрацию как комплексных, так и некомплексных ионов Cu^{2+} в растворе.

В связи с этим, разработка методов для выявления и оптимизации условий производства электролитических порошков меди представляет собой значимую научную и практическую проблему.

Трудности классического электрохимического способа получения порошков - нерациональное использование электроэнергии на протекание побочных процессов, побочный процесс образования водорода, токсичность компонентов электролита для окружающей среды и т. д. – многие из этих проблем позволяет решить технология вихревого электролиза.

1.5 Термодинамика электрохимических систем

В основе работы электрохимических систем лежат спонтанные химические превращения, сопровождающиеся высвобождением энергии Гиббса [135]. Согласно второму закону термодинамики, при постоянных температуре и давлении, максимальная работа, которую может совершить система, равна убыли энергии Гиббса. В случае электрохимического элемента эта работа проявляется в виде электрической энергии, генерируемой за счет разделения зарядов в ходе окислительно-восстановительных реакций [136].

$$-\Delta G = nFE, \qquad (2)$$

где ΔG–изменение энергии Гиббса; n–валентность; F–число Фарадея; E–ЭДС.

Когда химическая реакция протекает самопроизвольно и необратимо, система стремится к состоянию с минимальной энергией Гиббса. Это фундаментальный принцип термодинамики. В электрохимических системах такое стремление проявляется в виде электрического тока. Согласно уравнению 2, отрицательное значение изменения энергии Гиббса ($\Delta G < 0$) означает, что система способна совершить максимальную работу. В электрохимических

ячейках эта работа проявляется в виде электрической энергии, которую можно использовать для питания различных устройств. Энергия Гиббса ΔG реакции связана с энтальпией ΔH и энтропией ΔS реакции, причем основой является уравнение 3 [136]:

$$\Delta G=\Delta H–T\Delta S, \quad (3)$$

где ΔH–энтальпия реакции; ΔS–энтропия реакции; T–температура.

При прохождении значительного электрического тока через систему, термодинамическое равновесие нарушается. Система переходит в неравновесное состояние, становясь подобной электролитической ячейке. Это означает, что электрический ток I индуцирует химические реакции, которые, в общем случае, необратимы. Если электрохимическая система подвергается напряжению, не вся передаваемая системе электрическая энергия превращается в полезную энергию химической реакции; некоторая часть ее рассеивается в виде тепла.

1.6 Кинетика электрохимических процессов

Для того чтобы выделить металл из водного раствора электролизом, необходимо приложить более высокий электрический потенциал, чем теоретически рассчитанный равновесный потенциал. Это связано с явлением перенапряжения, которое обусловлено кинетическими затруднениями процесса разряда ионов металла на катоде. Электролиз осуществляется в специальной ячейке, состоящей из электролита и двух электродов, на которых протекают окислительно-восстановительные реакции [135]. Электролитическая ячейка – это ключевое устройство для проведения несамопроизвольных окислительно-восстановительных реакций. Под воздействием внешнего электрического тока, электроды ячейки (анод и катод) приобретают противоположные заряды. На катоде протекают процессы восстановления, а на аноде – окисления. Согласно закону Фарадея, масса вещества, выделяющегося на электроде при электролизе, прямо пропорциональна количеству электричества, прошедшего через электролит. Этот фундаментальный закон позволяет точно рассчитывать количество продукта реакции в зависимости от параметров электролиза [136]:

$$Q=zFm, \quad (4)$$

где z–количество электронов; F–постоянная Фарадея; m–масса выделившегося металла.

При делении обеих частей уравнения 4 и последующем дифференцировании по времени получается уравнение 5 [136].

$$i = zF\omega, \quad (5)$$

где ω–скорость реакции.

Уравнение 5 устанавливает прямую связь между интенсивностью электрохимического процесса и величиной электрического тока, проходящего через систему. По сути, плотность тока выступает в роли своеобразного "скоростного лимита" для реакции, отражая скорость превращения вещества на электроде. Отличительной чертой электрохимических реакций является их высокая чувствительность к электрическому потенциалу. В отличие от многих других гетерогенных процессов, скорость электрохимической реакции может существенно изменяться при незначительном изменении потенциала электрода. Механизм электрохимического процесса многоступенчатый. Помимо основного акта переноса заряда, на скорость процесса оказывают влияние такие факторы, как доставка реагентов к поверхности электрода (диффузия, конвекция) и удаление продуктов реакции с его поверхности.

1.7 Концепция вихревого электролиза

Перспективная и концептуально привлекательная технология электролиза в производстве медных порошков – технология вихревого электролиза. Установка вихревого электролиза – разновидность электролизера, в котором процесс электролиза осуществляется в цилиндрической ячейке посредством вихревых потоков жидкости. Он имеет ряд преимуществ перед традиционными электролизными системами:

а) Высокая производительность: За счет интенсивной прокачки электролита через рабочую зону электрохимические реакции получения металлов и сплавов идут с высокой скоростью.

б) Не требуется перемешивание: вихревые потоки обеспечивают гораздо более эффективное перемешивание электролита, чем это возможно при механическом перемешивании.

в) Меньшие количества отходов: процесс вихревого электролиза позволяет использовать меньший объем электролита, что приводит к уменьшению количества отходов.

г) Высокое качество продукции: Установки вихревого электролиза производят продукт высокой чистоты и однородности по всему объему.

д) Удобство и безопасность: Удаление порошка с поверхности катода упрощается за счет возможности использования системы смыва.

е) Закрытые электролизные установки гораздо менее вредны для окружающей среды. Обеспечивается изоляция электролита, его брызг и паров от рабочих и оператора установки.

Предпосылки для разработки вихревых электролизеров непосредственно вытекают из их преимуществ. Например, устройства с вращающимся катодом, известные по использованию в полярографических установках [137],

теоретически способны решить проблему прилипания порошка к электродам. R. Walker и S. J. Duncan пишут [138]: при осаждении необходимо удалять медный порошок с катода, так как, если бы он оставался на поверхности, это значительно увеличивало бы площадь поверхности и уменьшало бы реальную катодную плотность тока. Это важно, поскольку во многих решениях порошок осаждается только при высоких плотностях тока, а твердое покрытие в тех же условиях образуется при низких плотностях тока. Удаление порошка может быть достигнуто либо путем соскабливания поверхности непрерывно вращающегося барабанного катода, либо путем регулярного удаления рыхлого покрытия с плоских катодных листов.

Широкое внедрение технологии вихревого электролиза было осуществлено исследовательской организацией EMEW Clean Technology Corporation [139], которая занимается разработкой вихревых электролизеров с 1992 года.

Из-за высокой скорости циркуляции электролита возможно избежать явления концентрационной поляризации (в традиционном процессе электролиза); можно уменьшить толщину диффузионного слоя и тем самым улучшить процесс массообмена [140-142]. Из-за близкого расположения анодных и катодных пластин в традиционных медных электрохимических ячейках циркулирующий электролит не может эффективно течь между пластинами [143]. Технология циклонно-вихревого электролиза разрешает эту проблему за счет нагнетания раствора непосредственно между катодом и анодом [144-146].

В настоящее время технология вихревого электролиза широко применяется [147, 148] для извлечения и очистки Cu, Au, Ag, Ni, Co и других металлов из растворов серной, соляной, азотной кислот и их смесей. Ряд зарубежных исследователей изучали различные параметры, такие как плотность тока, концентрация осаждаемого металла в растворе и др. и их влияние на процесс электровыделения металлов при вихревом электролизе. Установки вихревого электролиза позволяют производить разнообразную продукцию из металлов и сплавов, в том числе такие металлы, как медь, никель, цинк, кобальт, железо и другие. Эти установки могут быть использованы для производства наночастиц и нанопорошков металлов, которые, как уже говорилось, имеют широкий спектр применения в различных отраслях промышленности, включая электронику, каталитическую химию, медицину и другие области.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Первый этап экспериментов

2.1.1 Методика проведения первого этапа работы

Для изучения влияния кислотности среды на электрохимические процессы на поверхности электрода был применен вольтамперометрический метод. Полученные в результате электролиза порошки были детально исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгенофазового анализа (РФА).

Выбор и приготовление электролитов. В работе были использованы следующие химические реактивы:

1) Нитрилотриметилфосфоновая кислота, $C_3H_{12}NO_9P_3$, марки «ч.д.а.»
2) Оксиэтилидендифосфоновая кислота, $C_2H_8O_7P_2$, марки «ч.д.а.»
3) Сульфат меди пятиводный, $CuSO_4 \times 5H_2O$, марки «х.ч.»
4) Хлорид калия, KCl, марки «х.ч.»
5) Серная кислота, H_2SO_4, концентрированная 98%

Чтобы поддерживать желаемое значение pH электролита, в процессе эксперимента добавляли концентрированную серную кислоту или раствор гидроксида натрия в зависимости от необходимости. Все химические вещества дозировались с высокой точностью на аналитических весах Sartorius LA 310S. Для приготовления растворов использовалась исключительно дистиллированная вода. Контроль за изменением pH осуществлялся с помощью pH-метра Consort C931.

В ходе вольтамперометрических исследований были использованы два типа рабочих электродов: медный с площадью поверхности 0,08 см² и платиновый с площадью поверхности 0,03 см². Вспомогательным электродом служил платиновый стержень. Все измерения потенциала проводились относительно хлорсеребряного электрода сравнения (Ag/AgCl), погруженного в насыщенный раствор хлорида калия. Для сопоставления полученных результатов с литературными данными необходимо учитывать, что потенциал хлорсеребряного электрода относительно стандартного водородного электрода составляет 0,2 В. Перед каждым экспериментом медный рабочий электрод полировали на наждачной бумаге с зернистостью 2000 единиц, платиновый электрод очищали от восстановленной на нем меди путем обработки концентрированной азотной кислотой.

Для исследования электрохимических процессов, протекающих с участием ионов меди в водных растворах с различным pH, применяли метод вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала. Экспериментальная установка включала в себя трехэлектродную ячейку, подключенную к универсальному потенциостату-гальваностату Autolab PGSTAT 128N, обеспечивающему точный контроль и регистрацию электрохимических сигналов.

Для получения медного порошка методом электролиза была разработана специальная электрохимическая ячейка. В качестве анода использовалась медная пластина площадью 7,5×2,5 см², а в качестве катода — титановая пластина площадью 5,9×0,5 см². Такой выбор материалов обусловлен их электрохимической инертностью и способностью обеспечивать эффективный процесс электролиза. Конструкция ячейки, представленная на рисунке 3, позволяла создать оптимальные условия для протекания электрохимических реакций.

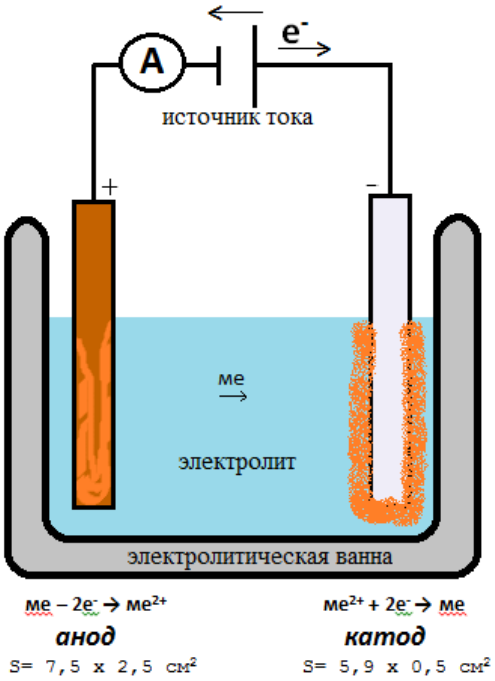


Рисунок 3 – Упрощенная схема электрохимической цепи для получения медного порошка

Серия опытов по получению медного порошка электролизом из кислых, нейтральных и щелочных электролитов с варьированием концентрации электролита ($CuSO_4 \times 5H_2O$) 5-20 г/л в пересчете на медь, где катодом выступал титановый электрод, а анодом-медный. Для электролиза использовали 100 мл электролита. Плотность тока на катоде варьировали в диапазоне от 500 до 2500 А/м² с целью изучения ее влияния на свойства получаемого порошка. Все эксперименты проводились при постоянной температуре 25±2 °С. После электролиза полученный медный порошок тщательно промывали мыльным раствором для удаления остатков электролита. Сушку порошка осуществляли в атмосфере аргона при постоянной температуре 90°С в термостате LOIP LT-100.

Морфологию поверхности и элементный состав порошков изучали с помощью современных методов микроскопии. Для получения изображений поверхности с высоким разрешением использовали сканирующий электронный микроскоп JSM 6610. Элементный состав образцов определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, встроенной в микроскоп.

Для более детального исследования топографии поверхности применяли атомно-силовой микроскоп JSPM 5200 (JEOL). Точность определения элементного состава составляла ±0,5 ат.%.

2.1.2 Исследования электрохимического поведения ионов меди из электролитов, содержащих нитрилотриметилфосфоновую кислоту

Для оптимизации и создания новых технологий электрохимического синтеза медных порошков ключевым направлением является изучение устойчивости комплексных соединений меди. Стабильность электролитов, используемых в этих процессах, напрямую зависит от прочности и структуры образующихся комплексных ионов. Особое внимание в последние годы уделяется фосфорорганическим комплексонам, которые благодаря своим уникальным свойствам могут существенно повлиять на эффективность и селективность электрохимических реакций. Нитрилотриметилфосфоновая кислота (НТФ), структура которой представлена на рисунке 4, представляет собой многофункциональный лиганд, сочетающий в своей структуре высокую координационную активность атома азота и сильные донорно-акцепторные свойства фосфоновых групп. Благодаря этому, НТФ образует прочные комплексы с большинством ионов металлов, что делает ее незаменимым реагентом в различных областях, включая процессы химического осаждения металлов [149]. Простота синтеза и доступность НТФ способствуют ее широкому применению в научных исследованиях и промышленности [150].

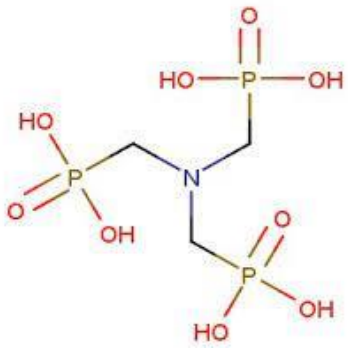


Рисунок 4 – Строение шестиосновной нитрилотриметилфосфоновой кислоты

С помощью метода циклической вольтамперометрии при скорости развертки потенциала 50 мВ/с на медном катоде было изучено влияние концентрации комплексообразующего агента НТФ на электрохимическое восстановление ионов меди(II) в нейтральных водных растворах.

Стоит отметить, что в отсутствие НТФ раствор сульфата меди при pH 7 неустойчивый и медь выпадает в осадок в виде гидроксида. При этом изначальный раствор имеет кислую реакцию вследствие гидролиза и имеет pH около 3,5. Добавление НТФ позволяет смещать pH в щелочную сторону с сохранением стабильности раствора. Экспериментальным путем установлено,

что минимальное соотношение меди и НТФ, обеспечивающее устойчивость раствора равно 1 : 3,5.

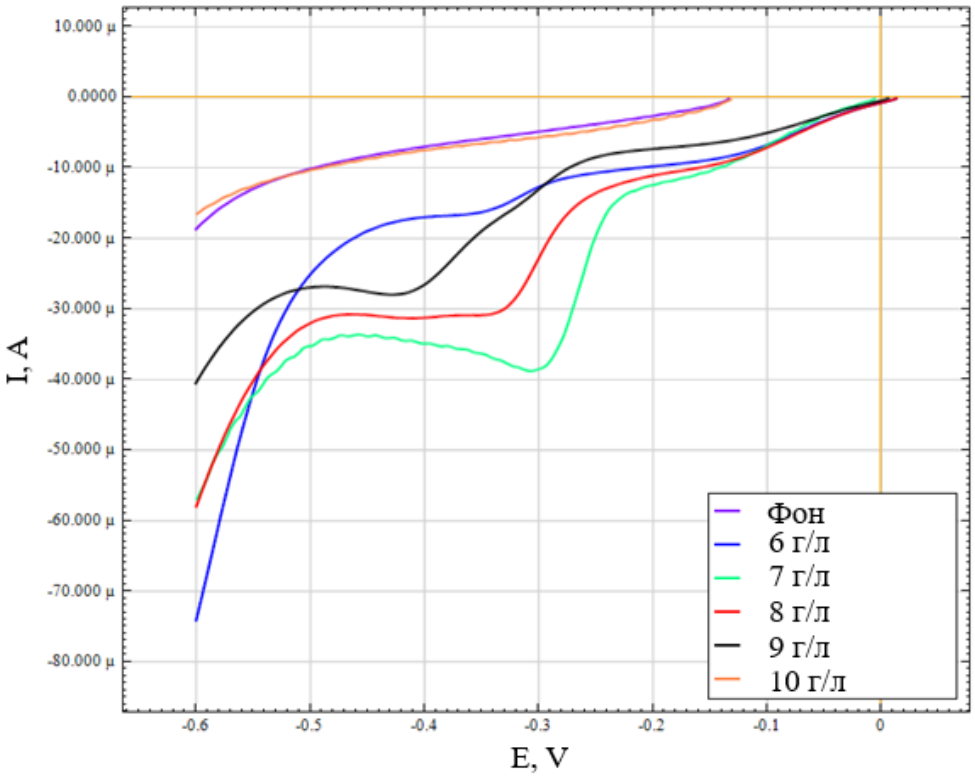
На катодной поляризационной кривой (рисунок 5) фиксируется один пик, соответствующий процессу восстановления меди. Потенциал максимума этого пика находится в диапазоне от -0,3 до -0,4 В и зависит от концентрации НТФ в электролите. Стоит отметить, что при последовательном увеличении количества НТФ в электролите до $C_{(НТФ)}$ = 7 г/л, наблюдается максимум высоты пика восстановления при Е= -0,3В, а при дальнейшем увеличении отмечается плавное падение высоты пиков вплоть до значения фоновой кривой. Смещение потенциала в отрицательную область свидетельствует о протекании процессов комплексообразования между ионами меди и нитрилотриметилфосфоновой кислотой [154].

Как было отмечено ранее, многофункциональность лиганда НТФ, способного координироваться с ионом металла через атом азота и атомы кислорода фосфоновых групп, обуславливает образование устойчивых комплексных соединений. В нейтральной среде ион меди преимущественно координируется четырьмя лигандами L, образуя стабильный тетраэдрический комплекс $[CuL]^{4-}$. Высокое значение логарифма константы устойчивости (16,07) свидетельствует о прочности этой связи. Искажение симметрии координационной сферы, вероятно, связано с влиянием стерических факторов и электронных эффектов.

Изменение pH среды в диапазоне от 6,5 до 8,0 существенно влияет на кинетику электровосстановления меди. Увеличение pH приводит к депротонированию лигандов, что способствует образованию гидрооксокомплексов меди. Эти комплексы менее устойчивы к электрохимическому восстановлению, что проявляется в снижении тока пика и смещении потенциала в более отрицательную область (рисунок 6). Кроме того, изменение состава электролита может влиять на морфологию и структуру получаемого металлического покрытия.

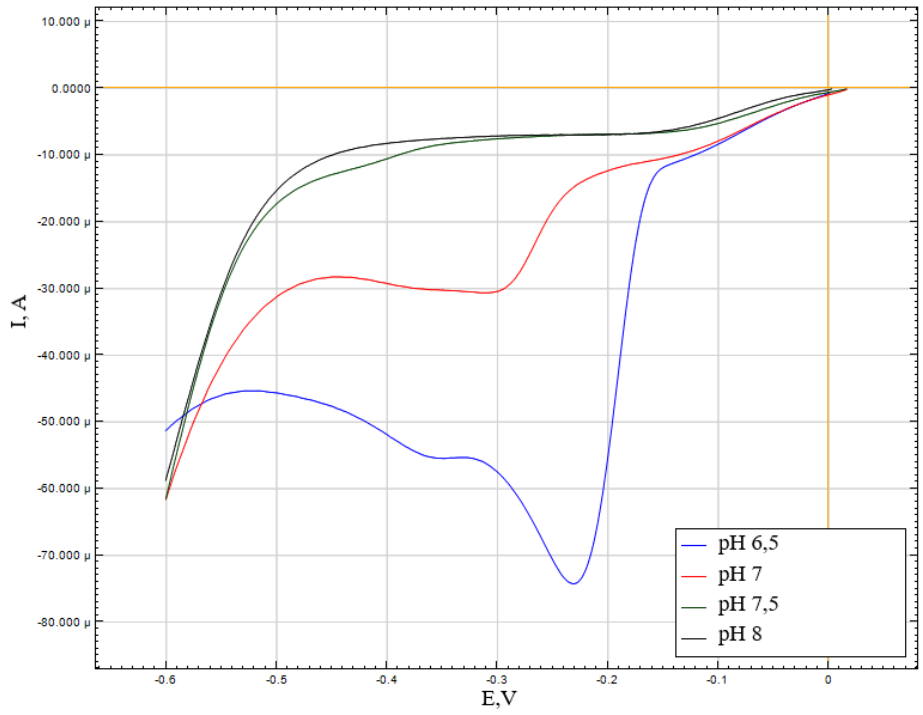
Согласно таблице 3, с увеличением pH заметно уменьшение логарифмов констант равновесия комплексов меди с НТФ, что указывает на нахождение НТФ в различных диссоциированных формах в зависимости от pH раствора. В сильнокислых электролитах (до 3,0) имеет место усиление плоскостной связи иона меди (II) с лигандом и вхождение молекулы НТФ в экваториальную плоскость меди, что приводит к ослаблению связей с аксиальными молекулами воды и возникновению протонированного комплекса $[CuH_3L]^{4-}$, где НТФ позиционируется как бидентантный лиганд [154].

В интервале pH от 3.5 до 5.0 наиболее вероятным является образование протонированного комплекса $[CuH_2L]^{2-}$. В этом комплексе два координационных места иона меди заняты кислородными атомами двух депротонированных фосфоновых групп лиганда НТФ.



pH 7, V =50 mV/s, C(Cu) = 2 г/л, C(Na_2SO_4) = 50 г/л

Рисунок 5 – Потенциодинамические поляризационные кривые в зависимости от концентрации НТФ



pH 7, V=50 mV/s, C(Cu) = 2 г/л, C(Na_2SO_4) = 50 г/л

Рисунок 6 – Потенциодинамические поляризационные кривые в зависимости от pH

В нейтральных облатсях при pH 6.5 и выше преобладает тетраэдрическая координация иона меди в комплексе $[CuL]^{4-}$, что обусловлено максимальной депротонизацией лиганда в этих условиях.

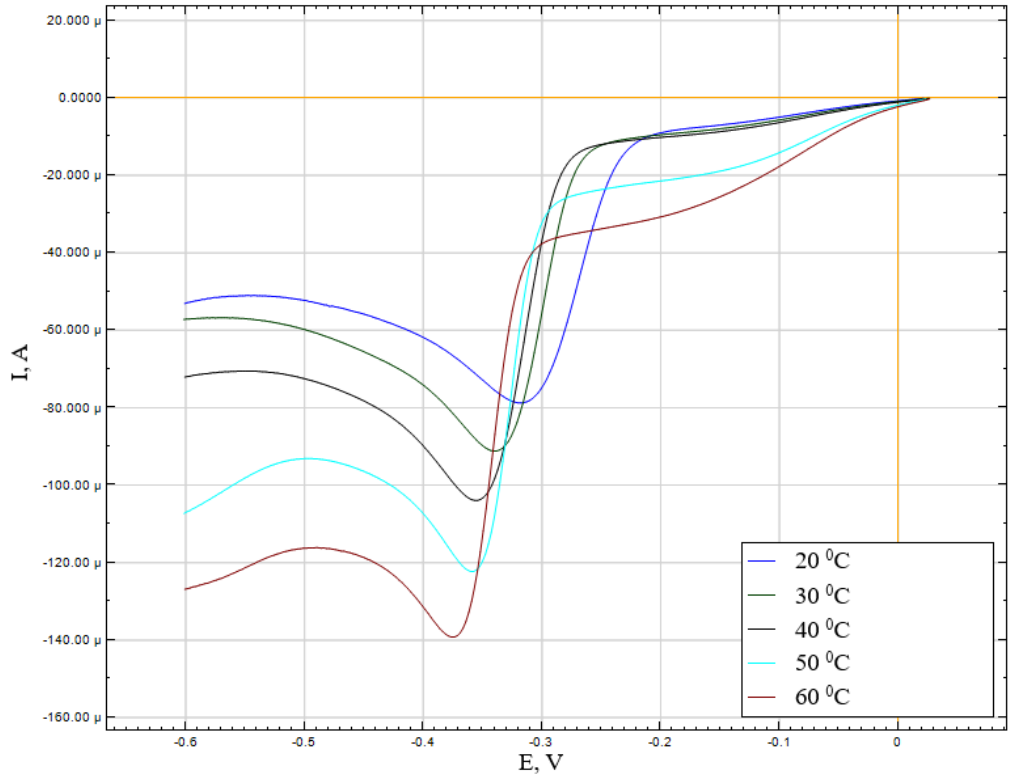
С увеличением pH в более щелочную среду наблюдается последовательное образование гидроксокомплексов меди. В диапазоне pH 6.5-13 преобладает смешанный комплекс $[Cu(OH)L]^{5-}$, в котором ион меди имеет координационное число пять и окружен одним лигандом НТФ и четырьмя гидроксид-ионами. При дальнейшем повышении pH происходит полное замещение лигандов НТФ гидроксид-ионами, образуется тетрагидроксокомплекс $[Cu(OH)_4]^{2-}$ с тетраэдрической геометрией. Такое изменение структуры комплексов обусловлено конкуренцией между лигандами НТФ и гидроксид-ионами за координационные места иона меди.

Таблица 3 – Константы равновесия и устойчивости комплексов меди (II) с нитрилотриметилфосфоновой кислотой

Комплекс	lgK_p	lgβ
$[CuH_3L]^{1-}$	-1,61	5,25
$[CuH_2L]^{2-}$	-4,92	8,08
$[CuHL]^{3-}$	-9,59	10,86
$[CuL]^{4-}$	-16,27	16,07
$[Cu(OH)L]^{5-}$	-28,08	18,26
$[Cu(OH)_4]^{2-}$	-37,10	18,90

Согласно данным рисунка 7, повышение температуры при постоянных значениях pH в присутствии комплексона НТФ приводит к увеличению скорости электровосстановления ионов меди, что проявляется в росте тока и смещении потенциала восстановления в более отрицательную область. При повышении температуры на каждые 10°C наблюдается закономерное возрастание пиков тока в среднем на 15 μA. Такое поведение характерно для диффузионно-контролируемых процессов и объясняется увеличением коэффициента диффузии реагентов с температурой. Кроме того, повышение температуры способствует десольватации ионов меди, что облегчает их разряд на электроде. Полученные результаты свидетельствуют о том, что повышение температуры может быть использовано для оптимизации процесса электроосаждения меди в последующих исследованиях.

В соответствии с рисунком 8 с увеличением скорости развертки потенциала происходит рост токов пиков и сдвиг потенциала пика в катодном направлении.

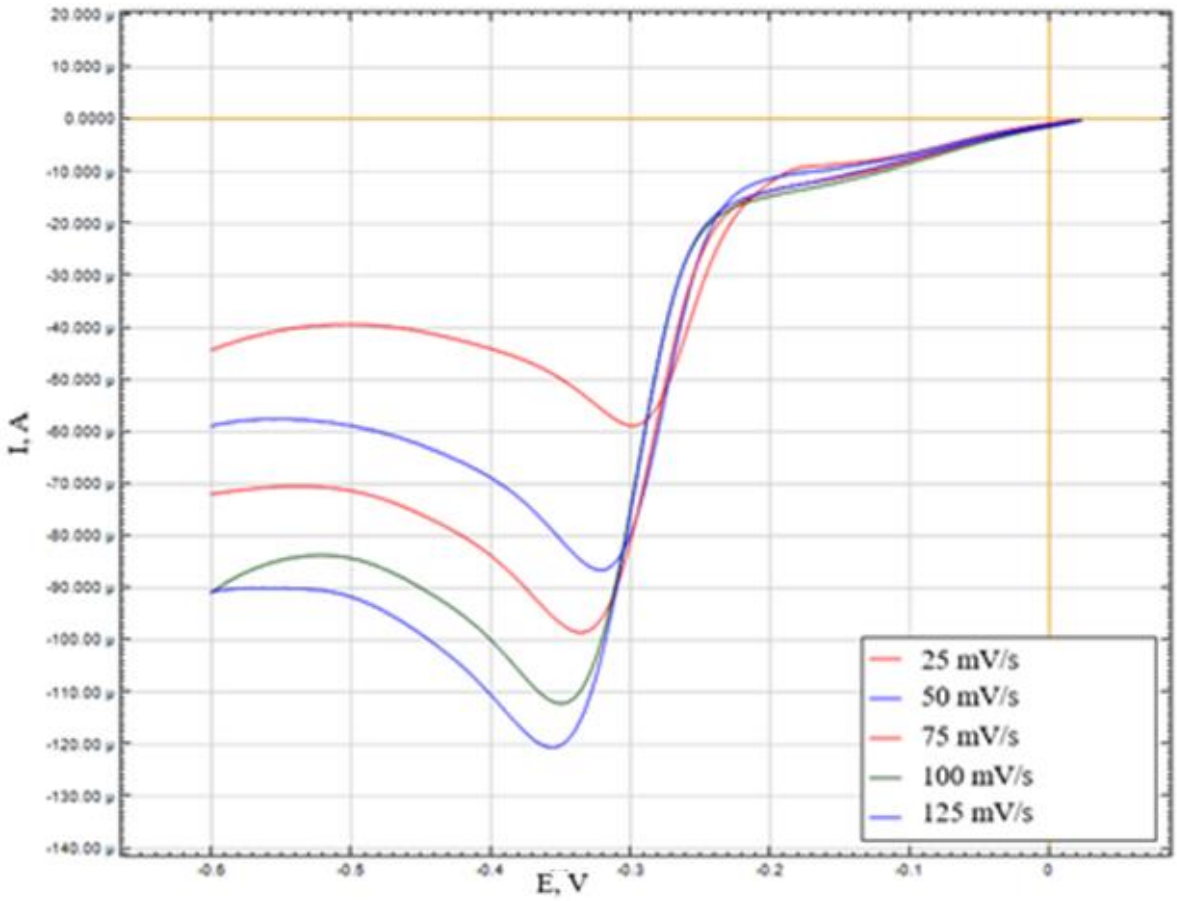


pH 7, V=50 mV/s, C(НТФ) = 14 г/л, C(Cu) = 4 г/л, $C(Na_2SO_4)$ = 50 г/л

Рисунок 7 – Потенциодинамические поляризационные кривые при разных температурах

Как видно из рисунка 9, зависимость пика тока восстановления меди от корня квадратного из скорости развертки потенциала имеет линейный характер. Такая зависимость является типичным признаком диффузионного контроля процесса, то есть скорость реакции в данном случае определяется скоростью подвода реагентов к электроду. Этот результат согласуется с данными о зависимости тока от концентрации меди и позволяет оптимизировать условия электролиза для получения качественного металлического покрытия. Согласно рисунку 10, угловой коэффициент логарифмической зависимости $\lg I_p - \lg V$ дает коэффициент скорости (критерий Семерано) равный 0,44.

Рисунок 11 демонстрирует рост катодных пиков восстановления меди при увеличении ее содержания в растворе. В соответствии с рисунком 12, логарифмическая зависимость $\lg I_p - \lg C_{Cu}$ является прямолинейной, угловой коэффициент равен 1,14.



pH 7, C(НТФ) = 14 г/л, C(Cu) = 4 г/л, $C(Na_2SO_4)$ = 50 г/л

Рисунок 8 – Потенциодинамические поляризационные кривые при разных скоростях развертки

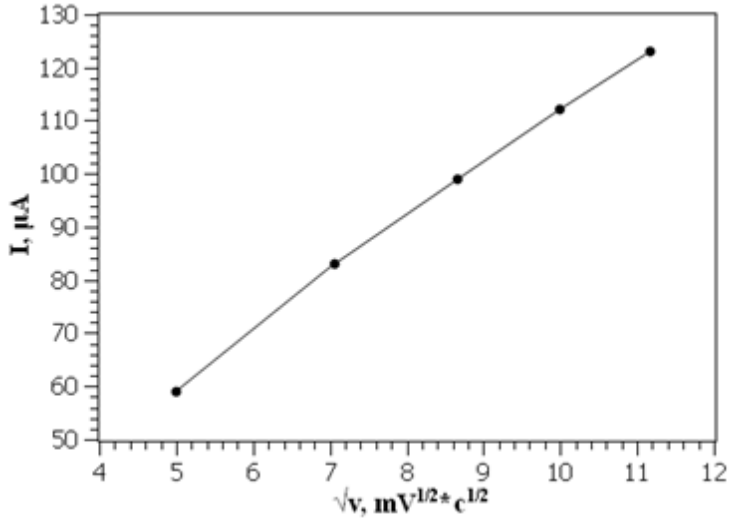


Рисунок 9 – Зависимость пика тока восстановления меди от корня квадратного из скорости развертки потенциала

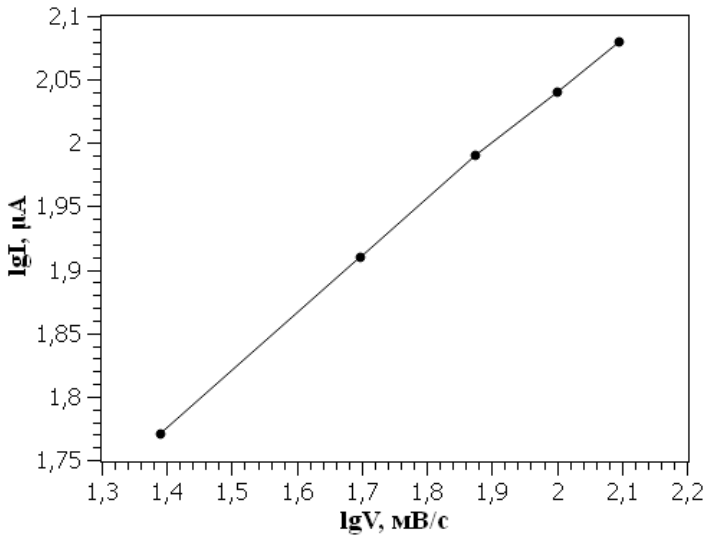
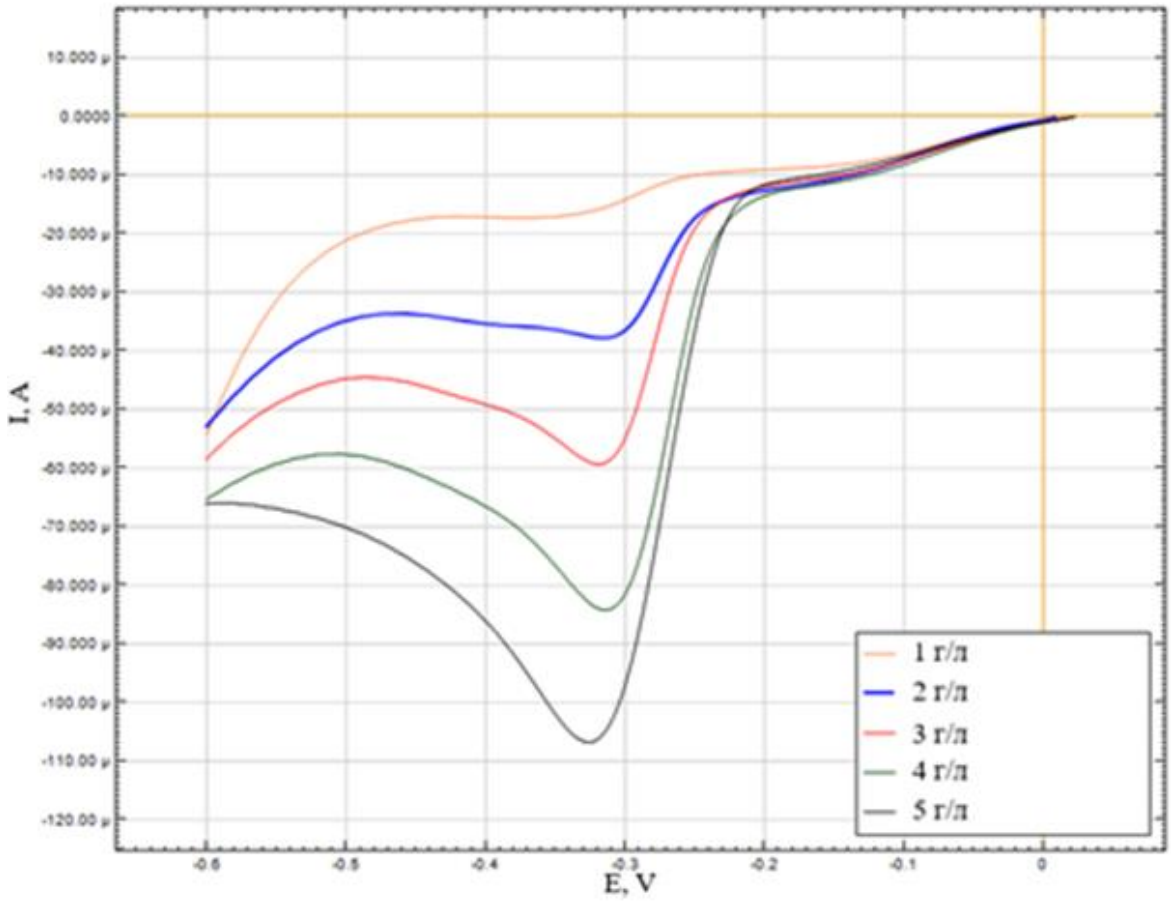


Рисунок 10 – Логарифмическая зависимость пика тока от скорости развертки потенциала



pH 7, V=50 mV/s, C(Na_2SO_4) = 50 г/л

Рисунок 11 – Потенциодинамические поляризационные кривые в зависимости от концентрации меди при соотношении Cu : НТФ 1 : 3,5

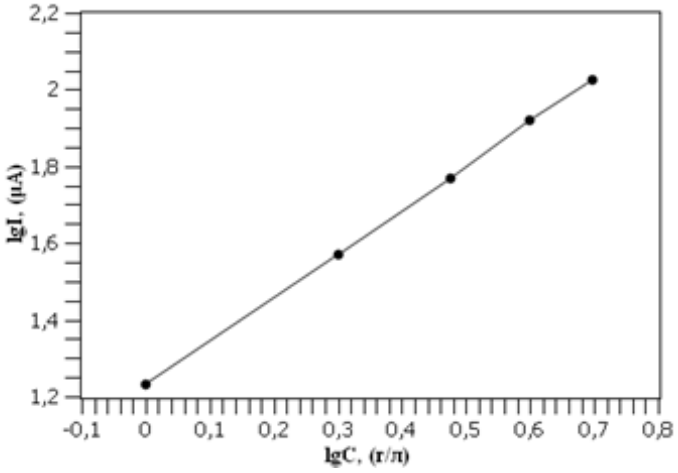


Рисунок 12 – Логарифмическая зависимость пика тока от концентрации меди при соотношении Cu : НТФ 1 : 3,5

2.1.3 Исследования электрохимического поведения ионов меди из электролитов, содержащих оксиэтилендифосфоновую кислоту

Особое внимание привлекают алкилдифосфоновые кислоты, обладающие выраженной способностью селективно взаимодействовать с различными катионами. Типичным представителем этой группы является оксиэтилендифосфоновая кислота. Благодаря наличию двух фосфоновых групп, способных к комплексообразованию в широком диапазоне pH, и оксиэтильной группы, обеспечивающей гидрофильность, этот лиганд образует прочные комплексы с большинством катионов, включая щелочные и щелочноземельные металлы [149]. Широкий спектр комплексообразующих свойств делает оксиэтилендифосфоновую кислоту незаменимой в различных областях, таких как водоподготовка, металлургия, фармацевтика и сельское хозяйство.

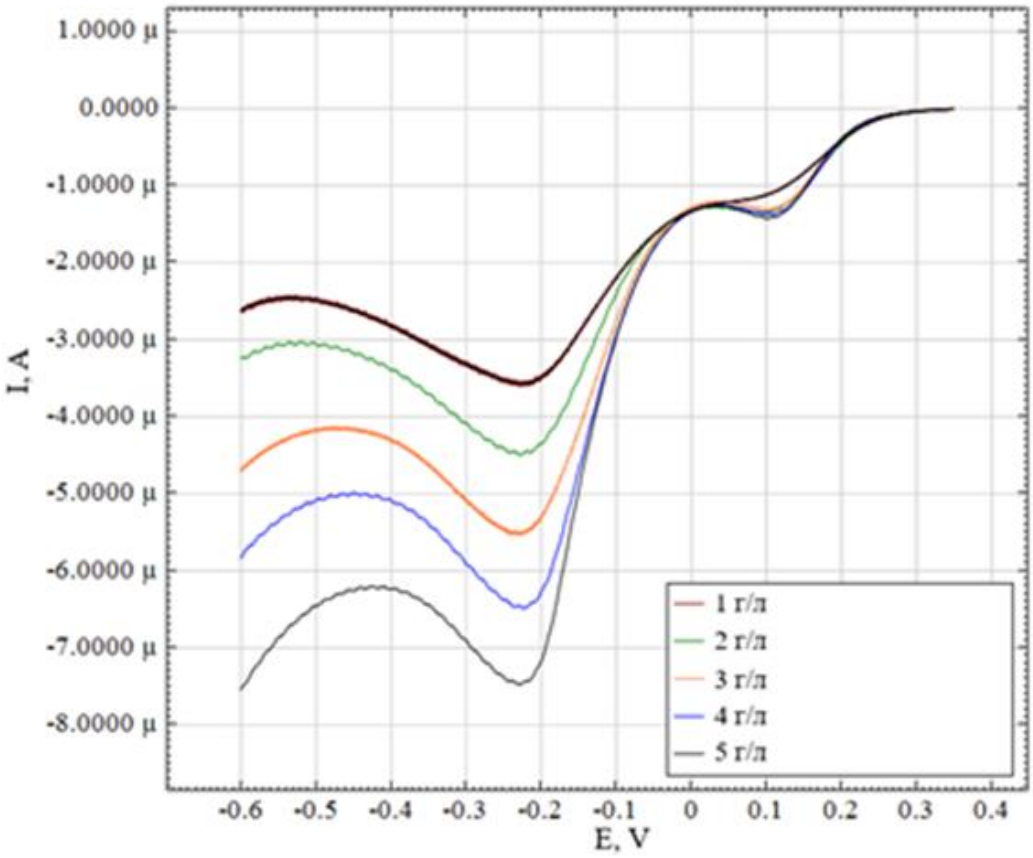
Оксиэтилидендифосфоновая кислота является уникальным лигандом, способным образовывать стабильные комплексы с различными катионами в широком диапазоне pH. Наличие двух фосфоновых групп и оксиэтильного фрагмента позволяет реализовать разнообразные координационные мотивы и создавать комплексы различной стехиометрии. Жесткая водородная конкуренция в молекуле лиганда приводит к образованию комплексов с различной степенью протонирования, что делает ОЭДФ незаменимым инструментом для изучения механизмов комплексообразования как в кислых, так и в щелочных средах [150, 151]. Поведение ОЭДФ в водных растворах в зависимости от pH хорошо изучено и описано в литературе [152].

Исследование [153] посвящено изучению процесса электрохимического осаждения меди из сильнощелочного раствора с pH 12,8, содержащего сульфат меди, оксиэтилидендифосфоновую кислоту (ОЭДФ), формальдегид и гидроксид натрия в определенных концентрациях. Авторы работы обнаружили, что использование ОЭДФ в качестве комплексообразующего агента

способствует получению высококачественных медных покрытий с улучшенными адгезией, однородностью и структурой.

Экспериментальным путем было установлено, что в нейтральной среде минимальное соотношение медь: ОЭДФ 1 : 2 по массе. При данном соотношении медь находится в растворе, который является стабильным. Добиться растворения сульфата меди можно и при меньшем соотношении, но со временем раствор заметно мутнеет. В исследуемом диапазоне pH (от 3,5 до 5) и при заданных концентрациях компонентов наблюдается образование нерастворимого комплекса меди с ОЭДФ. Установлено, что смещение pH от 6 в щелочную сторону никак не влияет на ход катодных кривых восстановления меди. Также не оказывает влияние на величину пика тока и увеличение концентрации ОЭДФ.

В соответствии с рисунком 13, восстановление меди происходит в две стадии. Потенциал первого пика приходится на потенциал 0,11 В, его величина растет только при увеличении до 2 г/л меди и далее не зависит от концентрации меди в растворе, его природа остается непонятной. Второй пик наблюдается при потенциале -0,21 В и с ростом концентрации меди в растворе увеличивается. В соответствии с рисунком 14, логарифмическая зависимость lg I_p – lg C_{Cu} является прямолинейной, угловой коэффициент равен 0,45.



pH 7, V=50 mV/s, C(Na_2SO_4) = 8 г/л

Рисунок 13 – Потенциодинамические поляризационные кривые в зависимости от концентрации меди при соотношении Cu : ОЭДФ 1 : 2

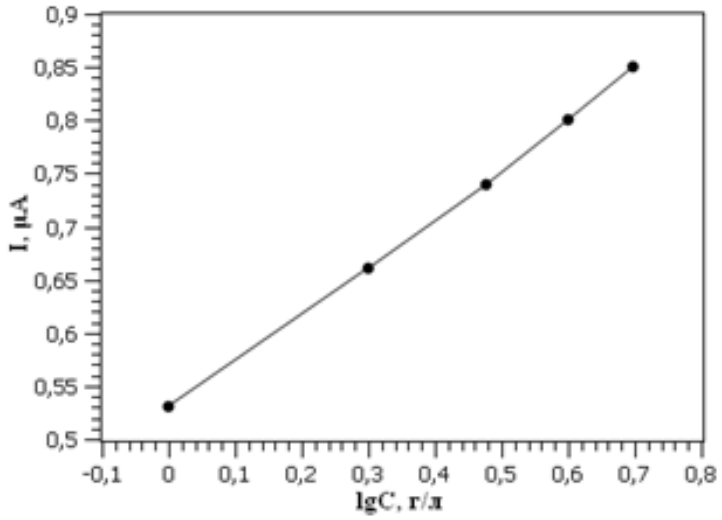
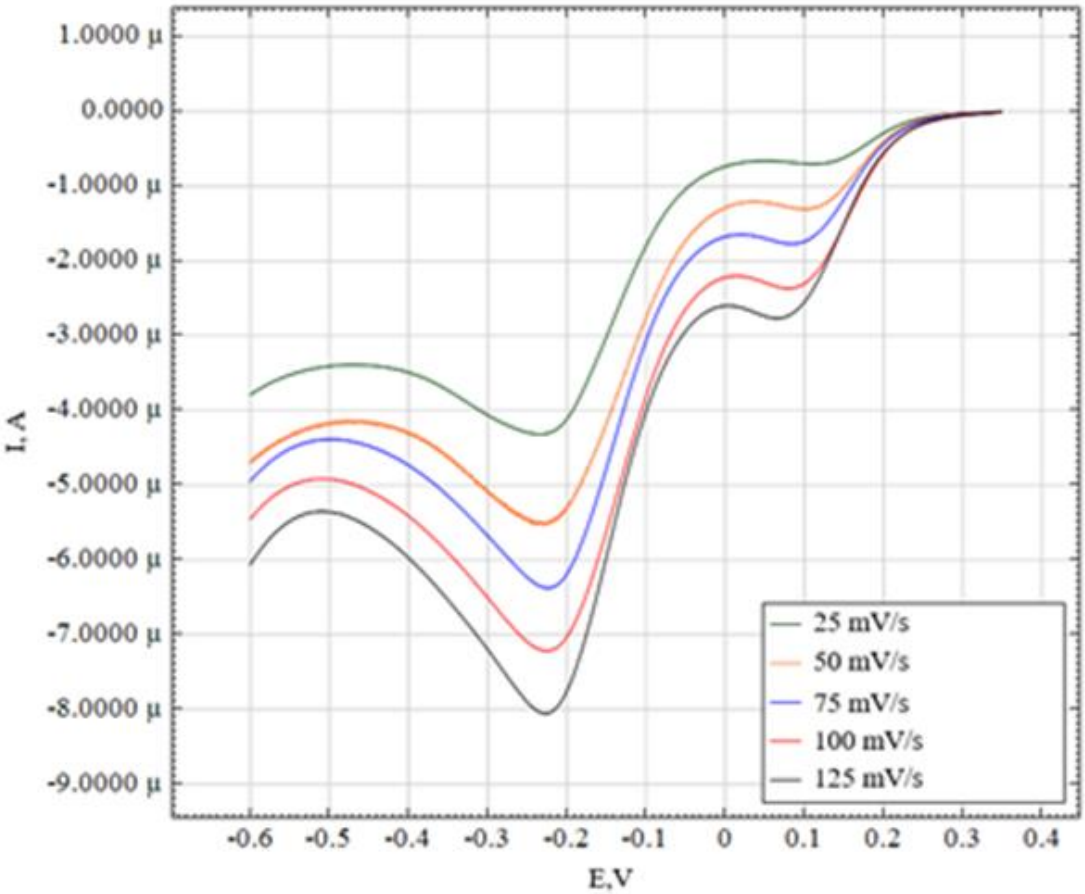


Рисунок 14 - Логарифмическая зависимость пика тока от концентрации меди при соотношении Cu : ОЭДФ 1 : 2

Анализ вольтамперограмм (рисунок 15) демонстрирует, что увеличение скорости развертки потенциала приводит к росту токов пиков восстановления меди и сдвигу потенциала первого пика в более отрицательную область. При этом потенциал второго пика остается практически неизменным.

Согласно рисунку 16, прямолинейная зависимость токов обоих пиков от корня квадратного из скорости развертки потенциала свидетельствует о диффузионном контроле электрохимического процесса. Это означает, что скорость реакции лимитируется скоростью переноса вещества (ионов меди) к электроду.

Коэффициенты скорости, рассчитанные из угловых коэффициентов логарифмических зависимостей $\lg I_p - \lg V$ (рисунок 17), равны 0,85 и 0,45 для первого и второго пиков соответственно. Эти значения указывают на различную степень обратимости электрохимических реакций, соответствующих каждому пику.



pH 7, C(ОЭДФ) = 6 г/л, C(Cu) = 3 г/л, $C(Na_2SO_4)$ = 8 г/л

Рисунок 15 – Потенциодинамические поляризационные кривые при разных скоростях развертки

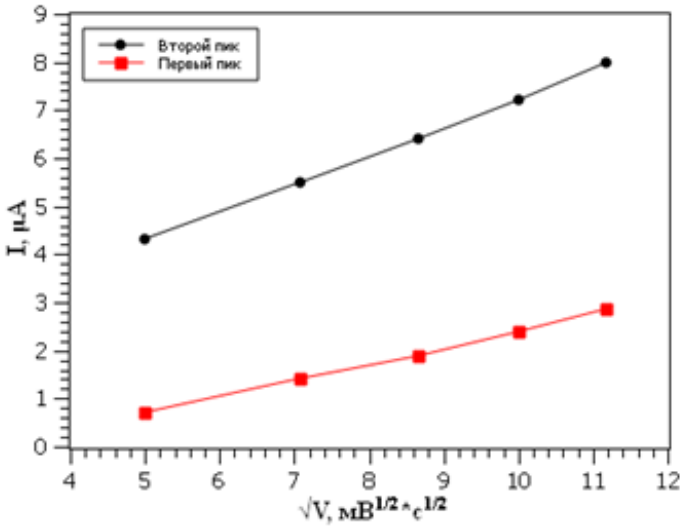


Рисунок 16 – Зависимость пика тока восстановления меди от корня квадратного из скорости развертки потенциала

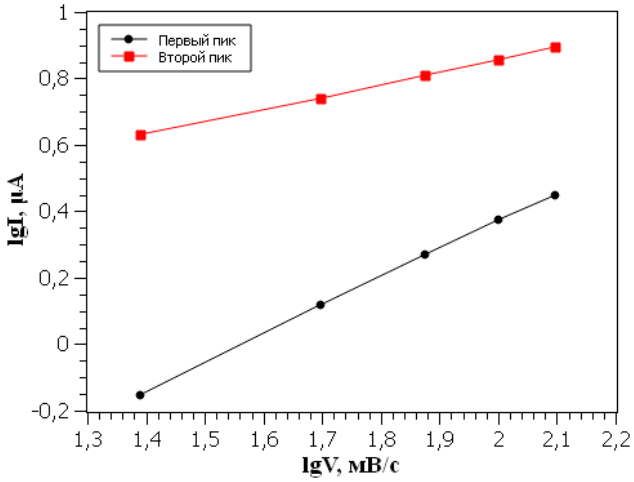
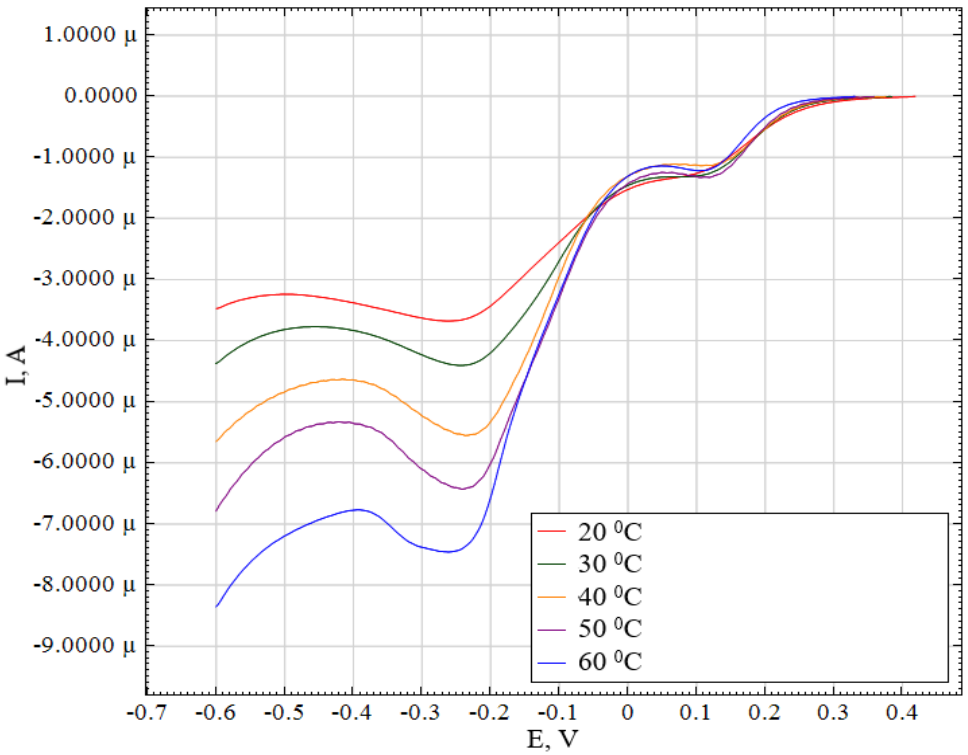


Рисунок 17 – Логарифмические зависимости пиков тока от скорости развертки потенциала

В соответствии с рисунком 18, поляризационные кривые, демонстрирующие результаты исследования влияния температуры на электрохимическое поведение ионов двухвалентной меди в присутствии комплексона ОЭДФ при постоянном pH электролита свидетельствуют о закономерном возрастании пиков тока в среднем на 1,2 μA при повышении температуры на каждые 10 ºС, а также отмечается сдвиг потенциала восстановления в катодную сторону.



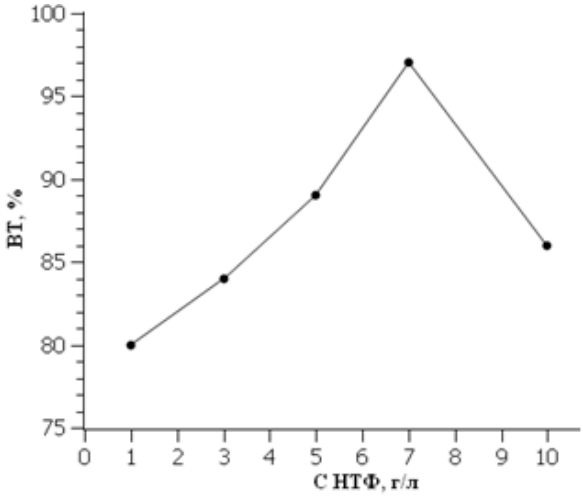
pH 7, V=50 mV/s, C(ОЭДФ) = 6 г/л, C(Cu) = 3 г/л, $C(Na_2SO_4)$ = 8 г/л

Рисунок 18 – Потенциодинамические поляризационные кривые при разных температурах

2.1.4 Электроосаждение медных порошков в присутствии нитрилотриметилфосфоновой кислоты

С целью оптимизации процесса получения медного порошка методом электролиза были проведены эксперименты при постоянной плотности катодного тока равной 1000 А/м². В ходе исследований изучалось влияние концентрации добавки НТФ (нитрилотриметилфосфоновой кислоты) в электролите на выход по току (ВТ). Данный параметр выбран в качестве ключевого, так как он напрямую связан с эффективностью использования электрической энергии и, следовательно, экономической целесообразностью процесса.

Эксперименты по электролизу проводились в течение 30 минут при комнатной температуре с целью изучения влияния концентрации НТФ на выход по току в сильнокислой среде. Полученные результаты, представленные на рисунке 19, свидетельствуют о наличии оптимальной концентрации НТФ, при которой эффективность процесса достигает максимума. Наивысший выход по току (96,7%) наблюдался при концентрации НТФ 7,5 г/л.



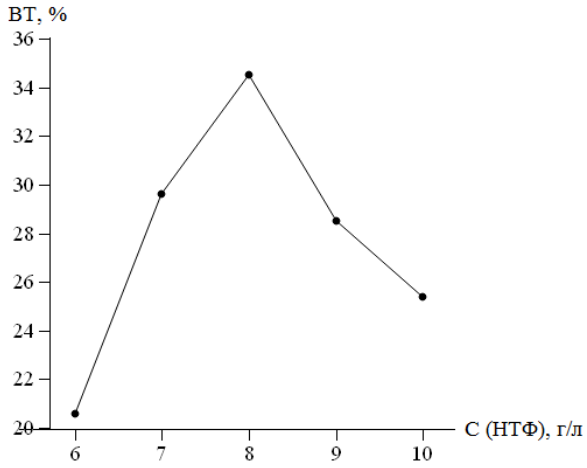
C(Cu) = 10 г/л, C (H_2SO_4) = 100 г/л, i = 1000 А/м^2

Рисунок 19 – Зависимость выхода по току от концентрации НТФ в кислой среде

Проведенные эксперименты показали, что концентрация ионов меди в электролите существенно влияет на морфологию образующегося осадка. При концентрации меди, превышающей 20 г/л, наблюдается переход от дисперсного осаждения медного порошка к формированию сплошного покрытия на титановом катоде. Этот факт свидетельствует о существенном изменении механизма электрокристаллизации меди при высоких концентрациях ионов металла в электролите. Кроме того, установлено, что выход по току при электроосаждении меди значительно выше в кислой среде по сравнению с нейтральной. Это связано с тем, что в кислой среде облегчается перенос заряда

и ускоряется процесс разряда ионов меди на катоде. На рисунке 20 представлена зависимость выхода по току от концентрации НТФ в нейтральном электролите. Экспериментальные данные свидетельствуют о существовании оптимальной концентрации НТФ, равной 8 г/л, при которой выход по току достигает максимального значения около 35%.

Полученные результаты подчеркивают ключевую роль НТФ в процессе электроосаждения меди в нейтральной среде. Введение НТФ позволяет существенно повысить эффективность процесса и получить дисперсный медный порошок, что в противном случае практически невозможно. Оптимизация концентрации НТФ открывает перспективы для создания более эффективных технологий получения медных порошков с заданными свойствами.



pH 7, C(Cu) = 2 г/л, $C(Na_2SO_4)$ = 50 г/л, i = 1000 А/м^2

Рисунок 20 – Зависимость выхода по току от концентрации НТФ в нейтральной среде

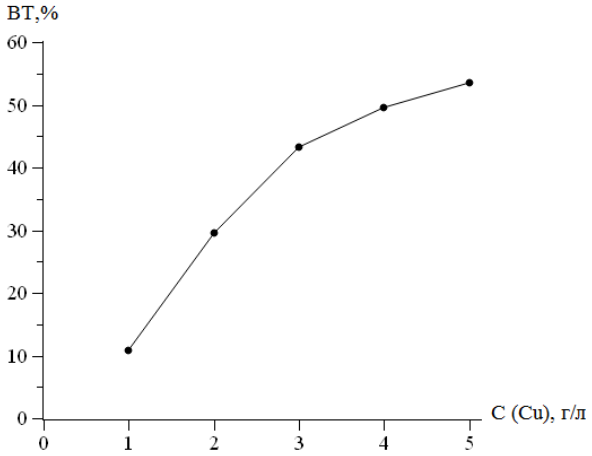
Необходимо отметить, что при синтезе порошка растворение медного анода происходило с образованием нерастворимой соли, которая полностью покрывала анод. При этом не происходило пассивации электрода, поскольку напряжение для поддержания заданной плотности тока не менялось в процессе электролиза. С течением времени соль частично опадала на дно электролизера. Образовавшаяся соль собиралась в течение нескольких серий экспериментов. Установлено, что она не растворяется в воде ни при комнатной температуре, ни при нагревании. Растворить соль удалось только при добавлении серной кислоты и НТФ. Образец соли был отмыт, отфильтрован, высушен и подвергся элементному анализу. В таблице 4 представлен процентный состав образца, который соответствует фосфату меди.

Исследовано влияние концентрации меди на выход по току медного порошка. В соответствии с рисунком 21, в диапазоне концентраций 1-5 г/л выход по току перманентно растет, достигая 54%. При достижении концентрации 3 г/л рост выхода по току замедляется, за счет осаждения части меди в виде покрытия.

Таблица 4 – Элементный состав образца соли

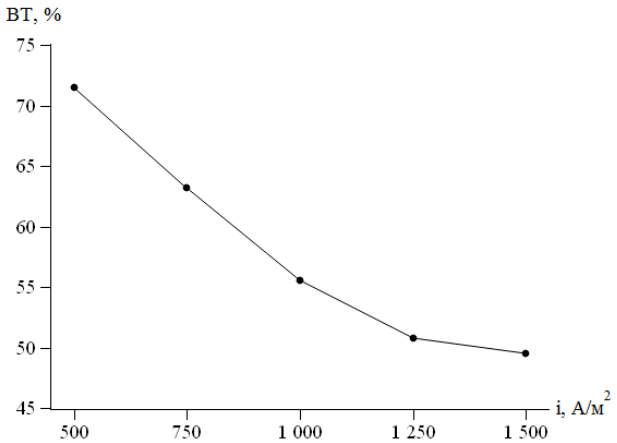
Спектр	O	Al	Si	P	S	Cl	Ca	Fe	Cu	Итог, вес.%
Спектр 1	31,57	0,10	0,03	21,21	0,12	0,20	0,16	0,17	46,46	100,00
Спектр 2	31,37	0,09	0,05	21,35	0,11	0,20	0,16	0,09	46,56	100,00
Спектр 3	30,95	0,10	0,06	21,58	0,11	0,20	0,14	0,12	46,74	100,00
Среднее	31,30	0,10	0,05	21,38	0,11	0,20	0,15	0,13	46,59	100,00

В соответствии с рисунком 22, при повышении плотности тока выход по току образования порошка падает, однако в присутствии НТФ возможно получение порошка даже при плотности тока 500 А/м^2 с выходом по току 73%.



C (Cu) : C (НТФ) = 1 : 3,5, pH 7, C(Na_2SO_4) = 50 г/л, i = 1000 А/м^2

Рисунок 21 – Зависимость выхода по току от концентрации меди



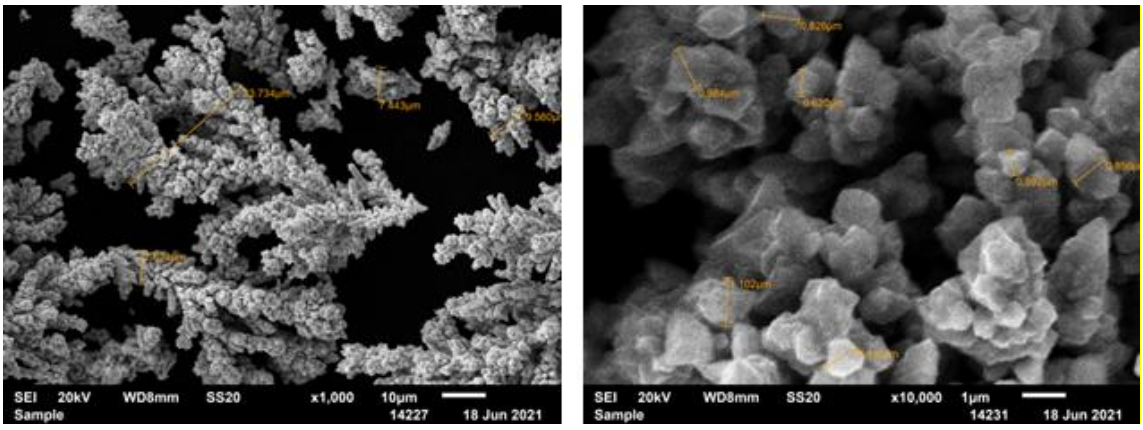
pH 7, C(Cu) = 5 г/л, C(НТФ) = 17,5 г/л, C(Na_2SO_4) = 50 г/л

Рисунок 22 – Зависимость выхода по току от плотности тока на катоде

Исследование морфологии полученных образцов медного порошка, полученных электролизом кислого раствора с добавлением НТФ, показало, что частицы имеют сложную дендритную структуру. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (рисунок 23), порошок состоит из агломератов, образованных остроконечными гранулами и неправильными многоугольниками. Средний размер частиц составляет 0.6-1 мкм. Такая морфология частиц обусловлена особенностями процесса электрокристаллизации меди в присутствии НТФ и может существенно влиять на свойства полученного порошка. Элементный анализ порошков меди приведен в таблице 5. Чистота порошка, полученного в кислой среде без добавления НТФ, составила 98,3%. Таким образом, в кислой среде добавление НТФ позволяет повысить чистоту конечного продукта и существенно повысить выход по току. Стоит отметить, что в кислой среде порошок представлен только частицами дендритной формы без включений других образований.

Таблица 5 – Элементный состав медного порошка

Спектр	O	Al	Si	Cu	Итог, вес.%
Спектр 1	0,28	0,08	0,03	99,62	100,00
Спектр 2	0,35	0,07	0,06	99,52	100,00
Спектр 3	0,41	0,05	0,06	99,48	100,00
Среднее	0,35	0,06	0,05	99,54	100,00



(а) (б)

(а) – увеличение ×1000; (б) – увеличение ×10000

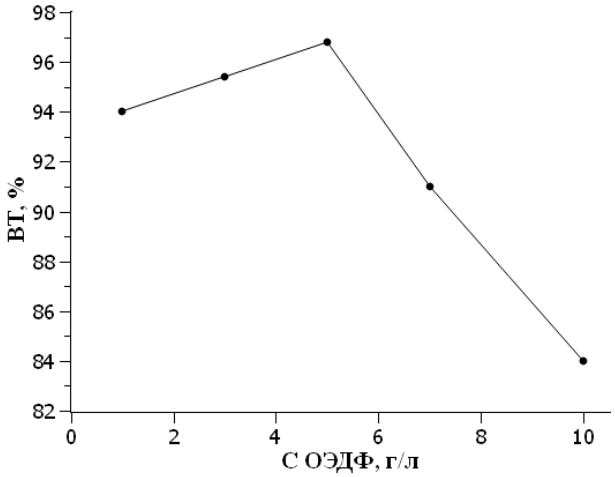
Рисунок 23 – Микрофотографии медного порошка при разном увеличении

2.1.5 Электроосаждение медных порошков в присутствии оксиэтилендифосфоновой кислоты

Исследован процесс формирования медного порошка в присутствии ОЭДФ. В соответствии с рисунком 24, в кислой среде добавление комплексона

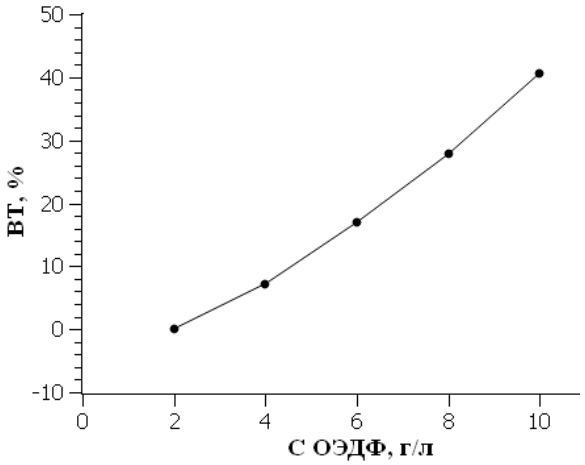
приводит к повышению выхода по току до 96,8% при содержании ОЭДФ 5 г/л, затем наблюдается его снижение до 84% при содержании ОЭДФ 10 г/л.

Введение органического комплексообразователя ОЭДФ в электролит существенно влияет на процесс электроосаждения меди. Как видно из рисунка 25, выход по току монотонно увеличивается с ростом концентрации ОЭДФ, достигая максимального значения 40,5% при концентрации 10 г/л. Такое поведение свидетельствует о том, что ОЭДФ играет ключевую роль в стабилизации ионов меди в растворе, предотвращая их гидролиз и образование труднорастворимых соединений. Кроме того, ОЭДФ может адсорбироваться на поверхности катода, влияя на кинетику процесса разряда ионов меди и способствуя формированию более дисперсного осадка. Как и в случае с НТФ растворение анода происходит с образованием ортофосфата меди.



pH 1, C(Cu) = 10 г/л, $C(H_2SO_4)$ = 100 г/л, i = 1000 А/м^2

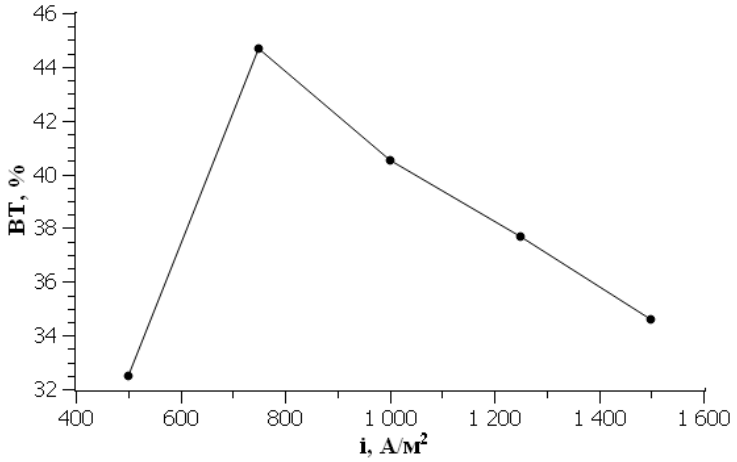
Рисунок 24 – Зависимость выхода по току от концентрации ОЭДФ в кислой среде



pH 7, C(Cu) = 2 г/л, $C(Na_2SO_4)$ = 8 г/л, i = 1000 А/м^2

Рисунок 25 – Зависимость выхода по току от концентрации ОЭДФ в нейтральной среде

На рисунке 26 представлена зависимость выхода по току образования порошка меди от катодной плотности тока. Минимальный ВТ наблюдается при плотности тока 500 А/м^2, в отличие от растворов, содержащих НТФ, в присутствии ОЭДФ низкий выход по току при тех же плотностях тока объясняется восстановлением большей части меди в виде крепко сцепленного с титановой основой покрытия. При 750 А/м^2 процесс формирования пленки тормозится за счет интенсификации выделения ионов водорода при разряде воды. Дальнейшее снижение ВТ происходит за счет преобладания процесса выделения водорода.



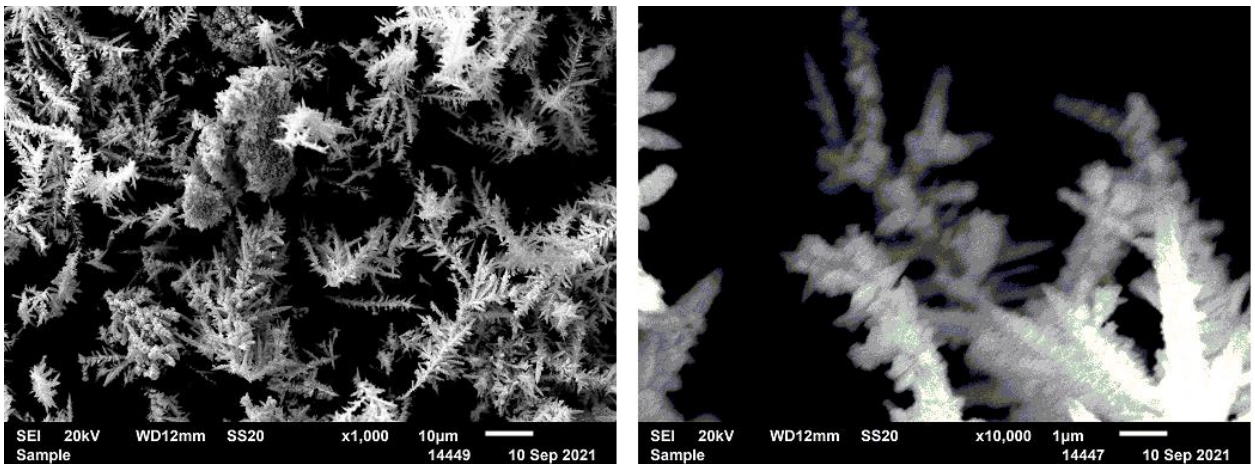
pH 7, C(Cu) = 5 г/л, C(ОЭДФ) = 10 г/л, C(Na_2SO_4) = 8 г/л

Рисунок 26 – Зависимость выхода по току от плотности тока

Были изучены физико-химические характеристики полученных образцов порошка меди из кислого электролита, содержащего ОЭДФ. По результатам сканирующей электронной микроскопии согласно рисунку 27, определены форма и размер частиц: полученные порошки преимущественно образованы дендритными агломератами, причем в отличие от порошков, полученных в растворах, содержащих НТФ, в данном случае агломераты имеют более ветвистую структуры и практически нет частиц другой формы. Размер частиц варьируется в широких пределах, агломераты достигают размеров 10 мкм и более и состоят из игольчатых отростков 1-2 мкм. Элементный анализ порошков меди приведен в таблице 6.

Таблица 6 – Элементный состав медного порошка

Спектр	O	Al	Si	P	S	Cu	Итог, вес.%
Спектр 1	0,35	0,17	0,13	0,07	0,16	99,12	100,00
Спектр 2	0,35	0,18	0,11	0,06	0,15	99,15	100,00
Спектр 3	0,63	0,13	0,12	0,13	0,21	98,77	100,00
Среднее	0,44	0,16	0,12	0,09	0,17	99,01	100,00



(а) (б)

(а) – увеличение ×1000; (б) – увеличение ×10000

Рисунок 27 – Микрофотографии медного порошка при разном увеличении

2.2 Второй этап экспериментов

2.2.1 Методика проведения второго этапа работы

Для получения мелкодисперсных медных порошков была спроектирована и собрана лабораторная установка вихревого электролиза. Установка состоит (рисунок 28) из термостатируемого резервуара с электролитом (1), соединительных шлангов (2), перистальтического насоса (3), электролизера (4) и источника питания (5).

Электролизёр (рисунок 29) представляет собой стеклянную трубку (1), через которую прокачивается электролит, внутри трубки размещены цилиндрический медный анод (4) и стальной (нержавеющая сталь) катод (5). Оба электрода центрированы относительно стеклянной трубки; в нижней части трубки размещен завихритель (2) для электролита, представляющий собой толстую шайбу из полиметилметакрилата с отверстиями, расположенными под углом к нормали катода. В верхней части ячейки анод уплотнен резиновой пробкой через цилиндрический патрубок со штуцером для слива электролита (3).

Электролит поступает в электролизер через его нижнюю часть и, проходя через завихритель, закручивается вихрем вокруг центрального электрода. Проходя по трубке в верхнюю часть электролизера, электролит захватывает выделяющийся при электролизе водород и через шланг сливается обратно в резервуар (колбу). В процессе работы такого электролизера свежий электролит постоянно подается к поверхности катода, что снижает концентрационную поляризацию и приводит к активному росту мелких зародышей и кристаллов меди. Вращение электролита в рабочей зоне электролизера увеличивает удельную активную поверхность электрохимической реакции (количество ионов меди, доступных для одностадийного разряда на поверхности катода).

Электролит готовили из пентагидрата сульфата меди $CuSO_4 \times 5H_2O$ (х.ч.), серной кислоты H_2SO_4 (98%) (х.ч.), нитрилотриметиленфосфоновой кислоты (НТФ) (ч.д.а.) и дистиллированной воды. Электролит готовили из расчета 1 л рабочего раствора установки. Необходимость использования НТФ была продиктована предыдущими исследованиями, где было установлено, что его присутствие в электролите повышает выход по току и чистоту порошка [154].

Состав основного электролита:

1) Концентрация ионов меди Cu^{2+} - 10 г/л;
2) Концентрация H_2SO_4 – 100 г/л;
3) Концентрация НТФ - 7 г/л.

Состав электролита менялся в зависимости от текущей цели исследования. Концентрации основных компонентов варьировались в следующих пределах:

1) Концентрация ионов меди Cu^{2+} - 4, 7, 10, 13, 16, 19 г/л;
2) Концентрация H_2SO_4 – 20, 60, 100, 140 г/л;
3) Концентрация НТФ - 1, 4, 7, 10 г/л.

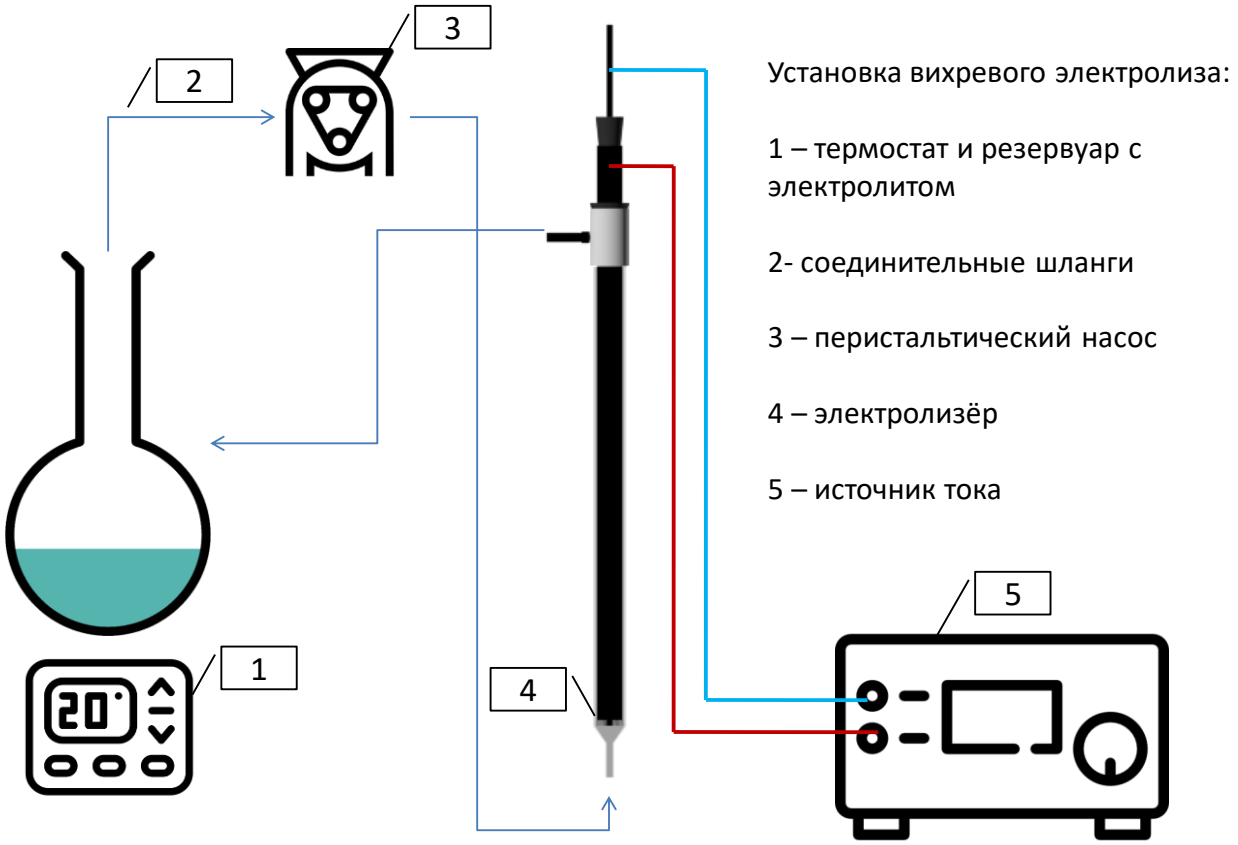
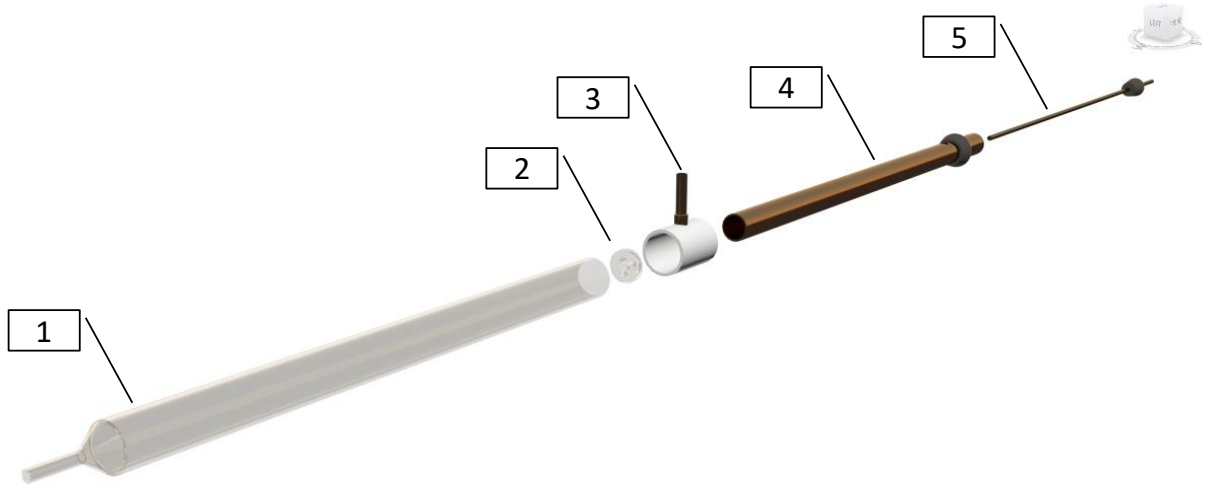


Рисунок 28 – Принципиальная схема установки вихревого электролиза



1 – стеклянная трубка; 2 - завихритель; 3 - патрубок; 4 - анод; 5 – катод

Рисунок 29 – Устройство электролизёра

Плотность рабочего (катодного) тока изменялась от 500 до 2500 А/м^2 с шагом 500 А/м^2. Диапазон исследуемых температур при электролизе составлял от 20 до 60 градусов Цельсия с шагом 10 °С. Скорость прокачки электролита во

всех экспериментах составляла 1,2 л/мин. Материалом анода служила медь марки М1 чистотой 99%, площадь рабочей поверхности 276 $см^2$; В качестве катода использовался электрод из нержавеющей стали с рабочей поверхностью 69 $см^2$.

Для работы также использовалось следующее оборудование: лабораторный выпрямитель QJ6030S; термостат лабораторный LOIP T-108a; весы OHAUSPA 214C и МК-6.2-С21; перистальтический насос ETATRON BH3-B; центрифуга ОПн-8УХЛ 4.2, спектрофотометр СФ-2000, электронный микроскоп JSM-6610LV.

Электролит заданного состава помещали в колбу-резервуар и термостатировали до заданной температуры. После этого запускали перистальтический насос и прокачивали электролит через установку вихревого электролиза, обеспечивая приведение температуры во всех ее частях к единому значению. После установления температуры на установку подавался электрический ток заданной плотности. После окончания процесса электролиза насос отключали и систему промывали от остатков электролита. Затем установку аккуратно разбирали на составные части, медный порошок смывали из рабочей камеры электролизера и с поверхности катода дистиллированной водой. Оставшийся электролит возвращали в колбу-накопитель и использовали повторно.

Полученные медные порошки многократно отмывали от остатков электролита дистиллированной водой с последующим центрифугированием. После этого порошки стабилизировали раствором 1% хозяйственного мыла и сушили в атмосфере аргона, после чего помещали в герметичные емкости и взвешивали (а также растворяли в азотной кислоте для проведения спектрофотометрии растворов) для определения выхода по току. Часть образцов порошков (10 образцов) была взята на элементный анализ и анализ их дисперсности.

2.2.2 Влияние плотности тока осаждения на получение медного порошка методом вихревого электролиза

Изучен диапазон плотностей тока от 500 до 2500 $А/м^2$. Получено 5 образцов порошка. Установлено, что выход по току меди принимает максимальное значение при плотности тока 1500 $А/м^2$; его значение составляет 95,5%. При малых плотностях тока выход порошка по току ниже из-за частичного осаждения меди в виде компактных покрытий и крупных листовых агрегатов (чешуек), которые нельзя отнести к порошкам. Продолжительность электролиза варьировали таким образом, чтобы за разные промежутки времени получить сопоставимые количества осадков. Полученные результаты представлены в таблице 7 и на рисунке 30.

Таблица 7 – Зависимость выхода по току и массы медного порошка от плотности тока осаждения

Плотность тока, А/м^2	Т, ^{o}С	Концентрация Cu^{2+}, г/л	Время электролиза, мин	Масса медного порошка, г	Выход по току, %
500	40	10	73,0	1,1470	22,9
1000	То же	То же	36,5	4,2579	85,2
1500	« »	« »	24,3	4,7759	95,5
2000	« »	« »	18,0	4,3587	87,2
2500	« »	« »	15,3	3,7717	75,4

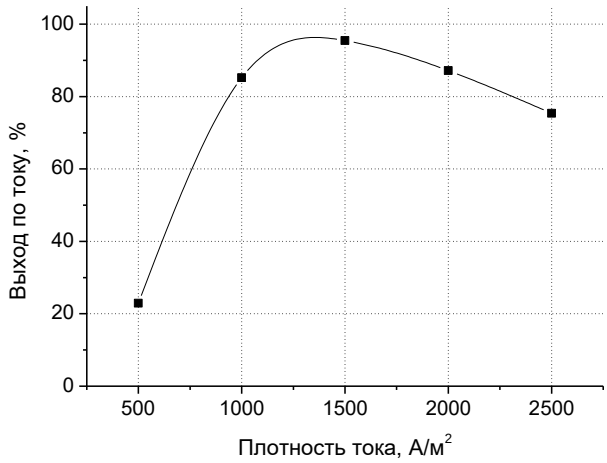
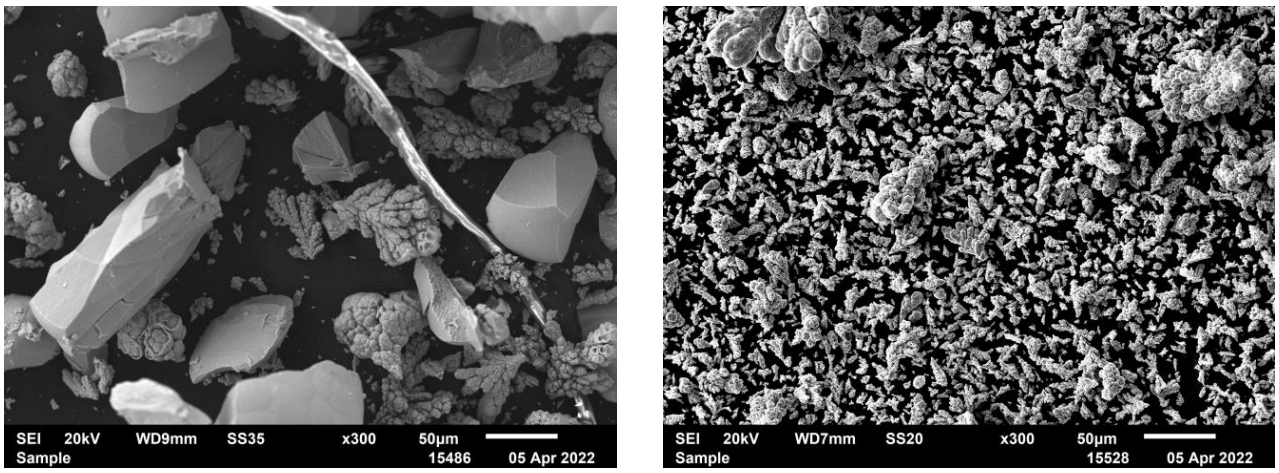


Рисунок 30 – Зависимость выхода по току от плотности тока осаждения

Эффективность процесса электрохимического извлечения меди тем выше, чем меньше электрического тока расходуется на побочные электрохимические процессы, например выделение водорода. Недостаточная плотность тока приводит к образованию частично восстановленных нерастворимых комплексов меди, которые могут существовать как в присутствии НТФ, так и в присутствии других комплексов, например ТЭА (триэтаноламина) [155]; эти комплексы затем растворяются в кислом электролите с восстановлением его исходного (равновесного) состава.

Чрезмерная плотность тока естественным образом приводит к электрохимическому восстановлению протонов H^+ с образованием газообразного водорода. Как отмечалось выше, это приводит не только к снижению выхода меди по току, но и к уменьшению кислотности электролита за счет разряда ионов водорода. Установленное в ходе эксперимента оптимальное значение плотности тока составляет 1500 А/м^2.



(а) (б)

(а) – 500 А/м^2; (б) – 2500 А/м^2

Рисунок 31 – Морфология и размер частиц медных порошков, полученных при различных плотностях тока

На рисунке 31 представлены СЭМ-изображения изображения образцов медного порошка, полученных при различных значениях катодной плотности тока. Полученные результаты подтверждают данные, представленные в работе [156], согласно которым увеличение плотности тока приводит к уменьшению размера частиц. Такая зависимость обусловлена возрастанием числа центров кристаллизации на катоде при повышении плотности тока, что способствует формированию более мелких и дисперсных частиц.

В полном соответствии с теоретико-научным обоснованием распределения дисперсности зародышей повышенная плотность тока приводит к образованию мелкокристаллического мелкодисперсного порошка, что связано с преобладанием стадии образования зародышей над стадией их роста.

На изображениях порошка, полученных при плотности тока 2500 А/м^2, видно, что преобладает фракция с размером частиц около 10 мкм (рис. 30-а). В то же время при плотности тока 500 А/см^2 размер частиц может достигать 50 и даже 100 мкм (рис. 30-б). По имеющимся данным, размер частиц медного порошка при обычном (не вихревом) электролизе может составлять ~45 мкм [157], по ГОСТ 4960-75 порошки с размером частиц 45–63 мкм относятся к группе ПМС-А. и марки ПМС-В (порошок высшей марки) [156]. Таким образом, увеличение плотности тока до известных пределов способствует образованию более мелкой фракции порошка.

2.2.3 Влияние температуры электролита на получение медного порошка методом вихревого электролиза

Изучался диапазон температур от 20 до 60°С. Получено 5 образцов порошка. Установлено, что выход по току меди имеет максимум при температуре 40°С; его значение составляет 95,5%. Полученные результаты представлены в таблице 8 и на рисунке 32.

Таблица 8 – Зависимость выхода по току и массы медного порошка от температуры осаждения

Плотность тока, А/м^2	Т, ^{o}С	Концентрация Cu^{2+}, г/л	Время электролиза, мин	Масса медного порошка, г	Выход по току, %
1500	20	10	24,3	3,9734	79,5
То же	30	То же	То же	4,6455	92,9
« »	40	« »	« »	4,7759	95,5
« »	50	« »	« »	4,4509	89,0
« »	60	« »	« »	4,2012	84,0

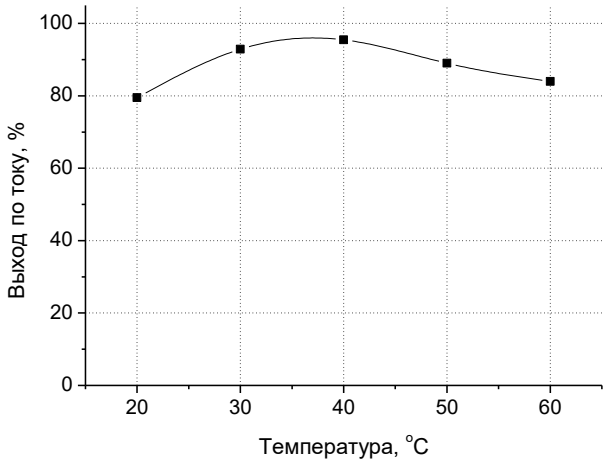
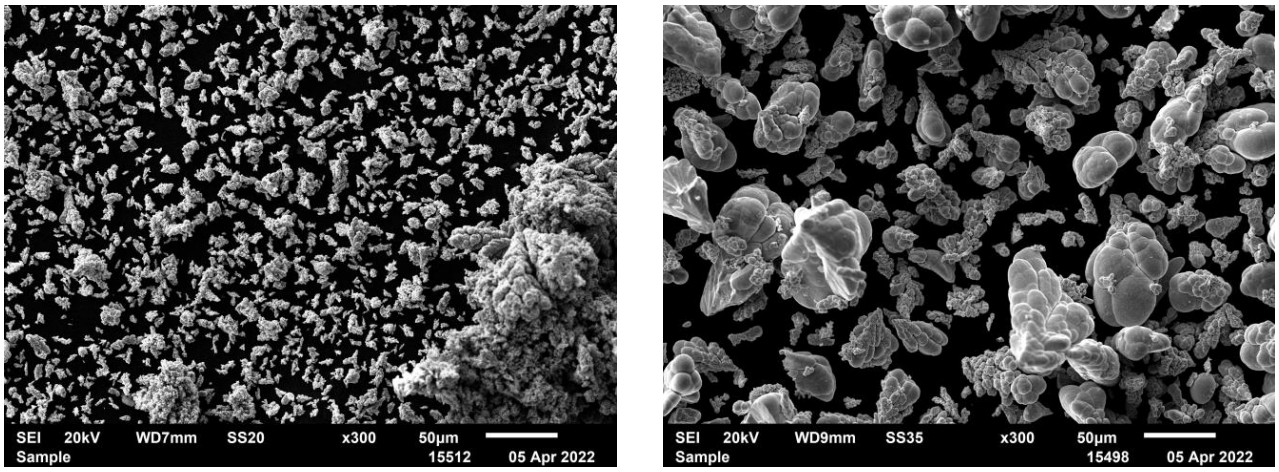


Рисунок 32 – Зависимость выхода по току от температуры электролита

Когда электролиз проводится без интенсивного перемешивания, повышение температуры ускоряет тепловое движение частиц, миграцию ионов [158] и облегчает доставку разряженных ионов; способствует укрупнению частиц получаемого рыхлого осадка. Повышение температуры приводит также и к ускорению протекания нежелательных процессов, например реакции выделения водорода. При этом температура влияет не только на величину предельного тока, но и на скорость зарождения и роста кристаллов из-за преобладания стадии образования зародышей над стадией их роста; пассивацию граней растущих кристаллов и другие факторы электролиза, которые по-разному изменяются с температурой.

В результате столь многогранного и неодинакового влияния температуры на различные факторы электролиза, определяющие формирование структуры порошкообразных отложений, она не является достаточно эффективным средством управления физико-технологическими свойствами медного порошка. Получено оптимальное значение температуры, при котором выход по току для медного порошка достигает максимального значения при сохранении его высокой дисперсности - 40 °С. На рисунке 33 показаны СЭМ-изображения образцов порошка, полученных при различных температурах. Совершенно

очевидно, что с повышением температуры приэлектродный слой все меньше обедняется разряженными ионами, что приводит к укрупнению зародышей и образованию более крупных частиц меди (рис. 33-б).



(а) (б)

(а) – 20 °С; (б) – 60 °С

Рисунок 33– Морфология и размер частиц медных порошков, полученных при различных температурах

2.2.4 Влияние концентрации меди на получение медного порошка методом вихревого электролиза

Изучен диапазон концентраций от 4 до 19 г/л. Получено 5 образцов порошка. Максимальный выход по току (95,5%), достигаемый при концентрации Cu^{2+} 10 г/л, может быть объяснен оптимальным соотношением скоростей подвода ионов меди к катоду и их разряда. Полученные результаты представлены в таблице 8 и на рисунке 34. При более низких концентрациях скорость подвода ионов может быть недостаточной, что приводит к снижению выхода по току. При более высоких концентрациях может наблюдаться конкуренция за активные центры на катоде между ионами меди и другими компонентами электролита, что также может привести к снижению выхода по току.

Увеличение концентрации ионов меди увеличивает проводимость электролита, что, в свою очередь, должно повысить выход по току [159]. Рисунок 34 показывает, что предположение верно и именно это и происходит.

С увеличением концентрации ионов меди предельная плотность тока увеличивается, а коэффициент обеднения снижается, поэтому концентрация ионов меди должна оказывать наиболее существенное влияние на дисперсность катодного осадка; при этом ее значение легче изменять и легче контролировать в ходе электролиза.

Таблица 9 – Зависимость выхода по току и массы медного порошка от концентрации ионов меди в электролите

Плотность тока, А/м^2	Т, ^{o}С	Концентрация Cu^{2+}, г/л	Время электролиза, мин	Масса медного порошка, г	Выход по току, %
1500	40	4	24,3	3,4795	69,6
То же	То же	7	То же	4,2958	85,9
« »	« »	10	« »	4,7759	95,5
« »	« »	13	« »	4,4727	92,3
« »	« »	16	« »	4,6131	89,5
« »	« »	19	« »	4,4652	89,3

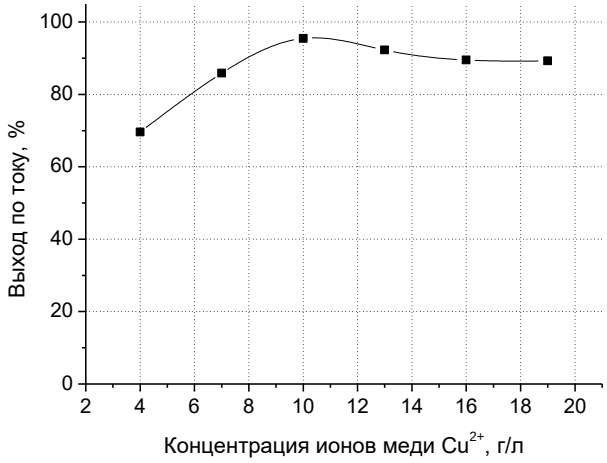
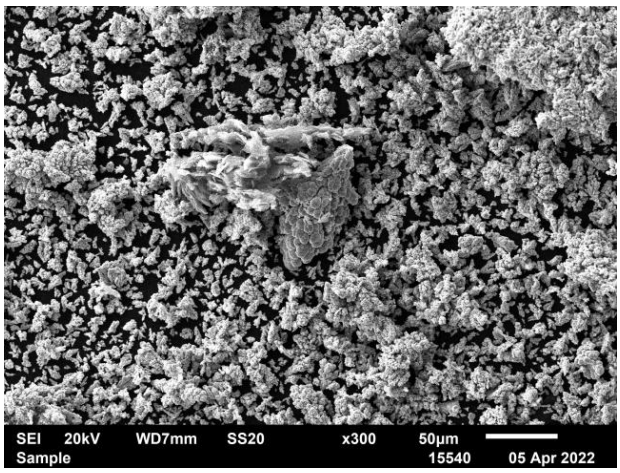


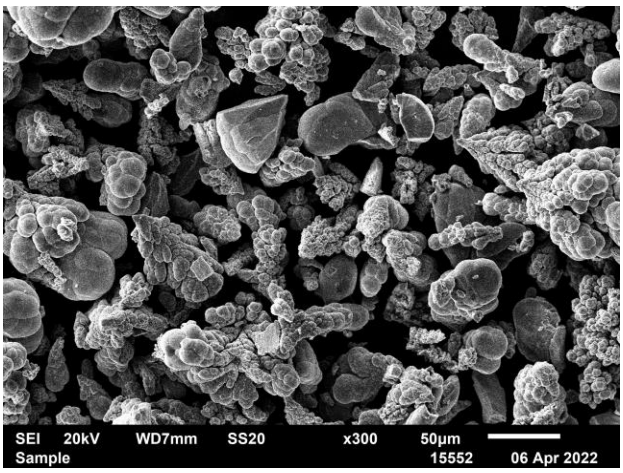
Рисунок 34 – Зависимость выхода по току от концентрации меди в электролите

На рисунке 35 представлены СЭМ-изображения образцов порошка, полученных при различных концентрациях меди в составе электролита. С увеличением концентрации ионов меди наблюдается значительное увеличение дисперсности порошка. В этом случае средний размер частиц увеличивается линейно (рис. 35-б). С увеличением концентрации Cu^{2+} ускоряется их разряд и ослабляется действие факторов, вызывающих образование дендритной структуры частиц; поэтому наряду с уменьшением дисперсности снижается дендритность частиц и (теоретически) увеличивается насыпная плотность порошков.

Оптимальная концентрация Cu^{2+} – 10 г/л.



(а)



(б)

(а) – 4 г/л; (б) – 19 г/л

Рисунок 35 – Морфология и размер частиц медных порошков, полученных при различных концентрациях меди в электролите

2.2.5 Влияние концентрации серной кислоты на получение медного порошка методом вихревого электролиза

Исследовался диапазон концентраций от 20 до 140 г/л. Получено 4 образца порошка. Установлено, что выход по току по меди имеет максимум при концентрации 100 г/л; его значение составляет 95,5%. Полученные результаты представлены в таблице 10 и на рисунке 36.

Таблица 10 – Зависимость выхода по току и массы медного порошка от концентрации серной кислоты в электролите

Плотность тока, $А/м^2$	Т, ^oC	Концентрация H_2SO_4, г/л	Время электролиза, мин	Масса медного порошка, г	Выход по току, %
1500	40	20	24,3	4,3526	87,0
То же	То же	60	То же	4,6384	92,8
« »	« »	100	« »	4,7759	95,5
« »	« »	140	« »	3,9834	79,7

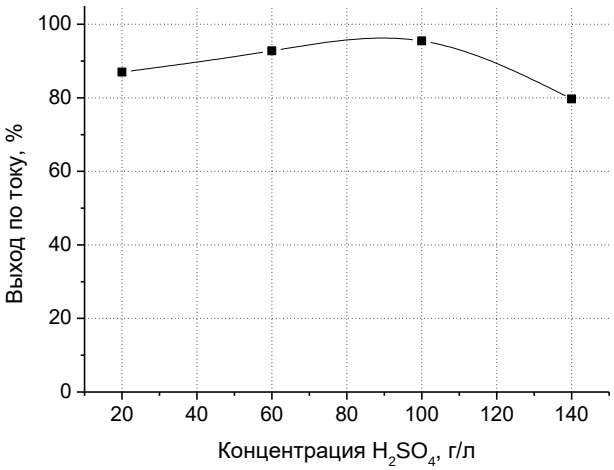
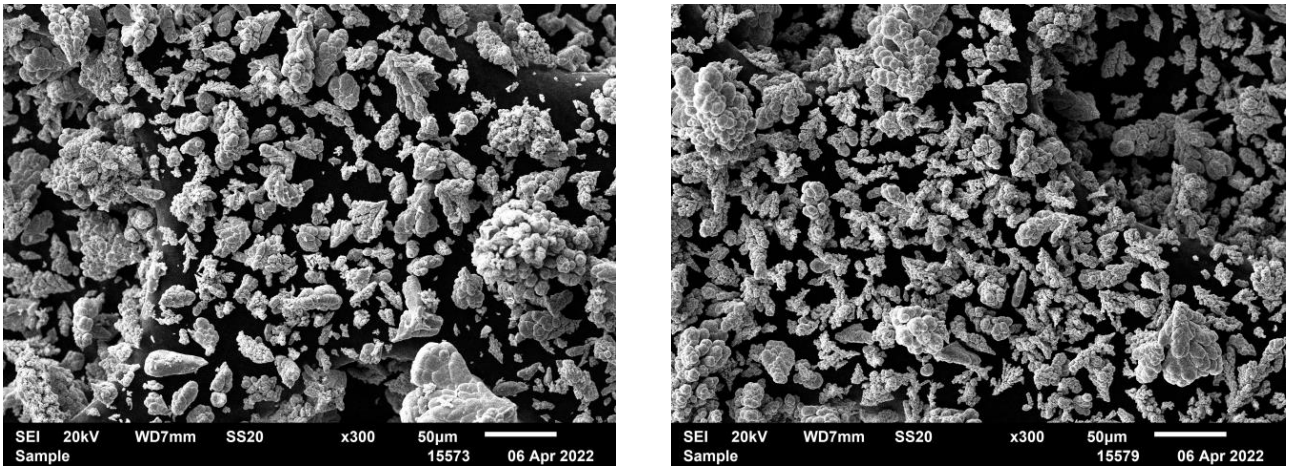


Рисунок 36 – Зависимость выхода по току от концентрации серной кислоты в электролите

Более высокая концентрация серной кислоты увеличивает электропроводность электролита. Из основ физической химии известно, что электропроводность растворов электролитов (с увеличением их концентрации) возрастает лишь до определенного предела, после чего начинает снижаться из-за возрастающего влияния межмолекулярных взаимодействий. Однако в условиях интенсивного принудительного перемешивания (циркуляции) электролита влияние концентрации серной кислоты менее выражено, что видно из полученных результатов (рисунок 36). Выход меди по току меняется незначительно, в пределах 87-95%. Небольшое снижение выхода по току может быть связано с пассивацией катода при очень высокой концентрации серной кислоты [160].



(а) (б)

(а) – 20 г/л; (б) – 140 г/л

Рисунок 37 – Морфология и размер частиц медных порошков, полученных при различных концентрациях серной кислоты в электролите

На рисунке 37 показаны СЭМ-изображения образцов порошка, полученных при различных концентрациях серной кислоты в электролите. С увеличением концентрации серной кислоты размер образующихся кристаллов не претерпевает существенных изменений (рис. 37-а, 37-б). При этом отмечается изменение цвета образовавшихся медных порошков: с увеличением концентрации кислоты цвет порошка становится более светлым и насыщенным, что может косвенно свидетельствовать об увеличении размера частиц, а также увеличение доли чистой меди и снижение доли ее оксидов в порошке.

2.2.6 Влияние концентрации нитрилотриметиленфосфоновой кислоты (НТФ) на получение медного порошка методом вихревого электролиза

Изучен диапазон концентраций от 1 до 10 г/л. Получено 4 образца порошка. Установлено, что выход по току по меди имеет максимум при концентрации НТФ 7 г/л; его значение составляет 95,5%. Полученные результаты представлены в таблице 11 и на рисунке 38.

Таблица 11 – Зависимость выхода по току и массы медного порошка от концентрации НТФ в электролите

Плотность тока, А/м^2	Т, ^{o}С	Концентрация НТФ, г/л	Время электролиза, мин	Масса медного порошка, г	Выход по току, %
1500	40	1	24,3	4,1512	83,0
То же	То же	4	То же	4,1408	82,8
« »	« »	7	« »	4,7759	95,5
« »	« »	10	« »	4,1979	83,9

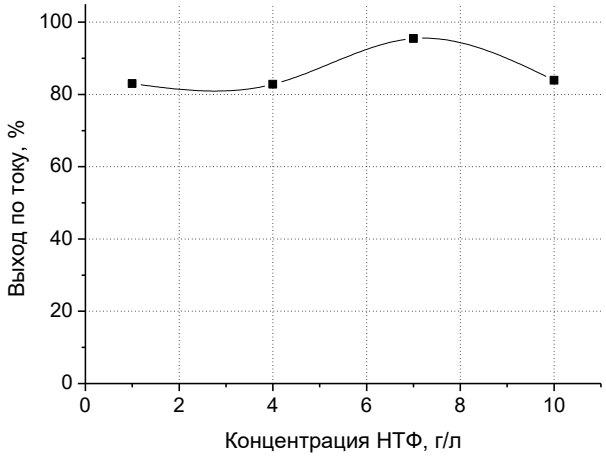
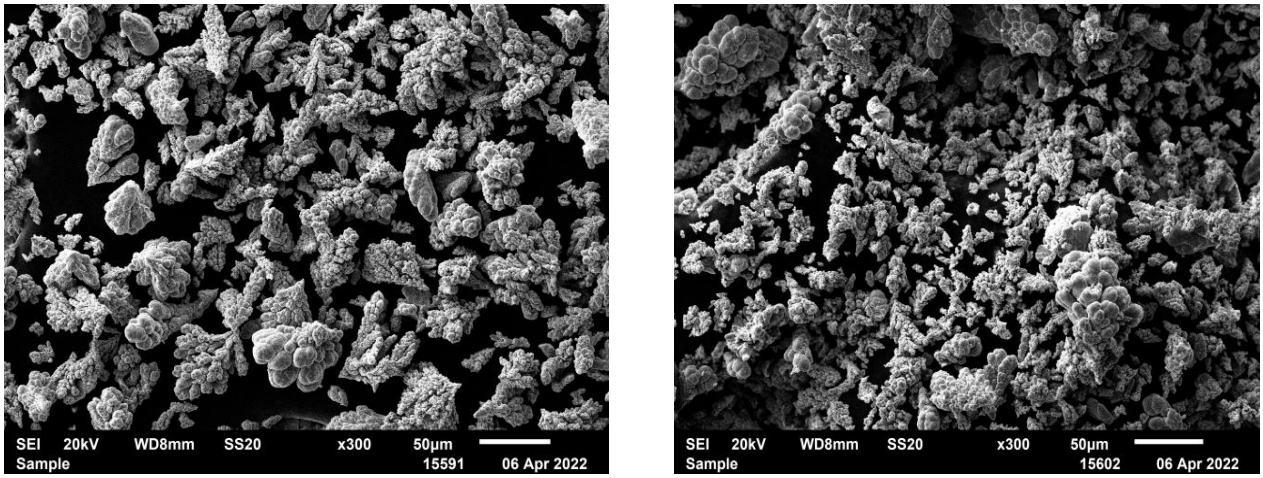


Рисунок 38 – Зависимость выхода по току от концентрации НТФ в электролите

Согласно рисунку 39 концентрация НТФ в электролите не оказывает решающего влияния на морфологию и размер частиц медного порошка. Средний размер частиц остается неизменным, влияние НТФ ограничивается только влиянием на выход меди по току. Вблизи концентрации 7 г/л выход меди по току достигает 95,5%. Избыточная концентрация НТФ (>7 г/л) приводит к снижению выхода по току, вероятно, из-за увеличения выделения водорода из-за поляризующего действия добавки.



(а) (б)

(а) – 1 г/л; (б) – 10 г/л

Рисунок 39 – Морфология и размер частиц медных порошков, полученных при различных концентрациях НТФ в электролите

2.2.7 Элементный анализ порошков, полученных вихревым электролизом

Проведен элементный анализ образцов порошков, полученных при следующих условиях: плотность тока осаждения 1000-1500 А/м^2; температура 40 °С; концентрация Cu^{2+} в электролите 10 г/л; Концентрация H_2SO_4 - 100 г/л и концентрация НТФ - 7 г/л. Полученные результаты представлены в таблице 12.

Как видно из полученных данных, содержание основного компонента (меди) в порошке составляет ~99,5%. По ГОСТ 4960-75 такие порошки соответствуют требованиям технологического регламента. Химический состав порошка соответствует нормам, указанным в ГОСТ 4960-75 [161]. Повысить чистоту порошка можно за счет более тщательной подготовки электролита и модернизации электролизера для достижения химической инертности его компонентов в электролите.

Таблица 12 – Элементный состав медных порошков

Элемент	Масс. %, 1000 А/м^2				Масс. %, 1500 А/м^2			
	P	S	Cu	Total	P	S	Cu	Итог, вес.%
Спектр 1	0,27	0,15	99,58	100,00	0,29	0,07	99,64	100,00
Спектр 2	0,35	0,28	99,36	100,00	0,26	0,06	99,67	100,00
Спектр 3	0,35	0,12	99,53	100,00	0,25	0,04	99,71	100,00
Среднее	0,33	0,18	99,49	100,00	0,27	0,06	99,68	100,00

2.2.8 Влияние продолжительности электролиза на процесс образования порошка меди

Данная серия экспериментов была проведена с целью изучения изменения состава электролита в процессе электролиза, а также проверки работы электролизера в длительном режиме и определения выхода по току для большего количества медного порошка. Общая продолжительность процесса составила 2,5 часа.

Концентрацию меди в электролите контролировали методом спектрофотометрии комплексных аммиачных растворов, приготовленных путем аликвотного отбора части рабочего электролита. Концентрацию остаточной серной кислоты контролировали титрованием 0,1 NaOH. Полученные результаты показаны на рисунке 40.

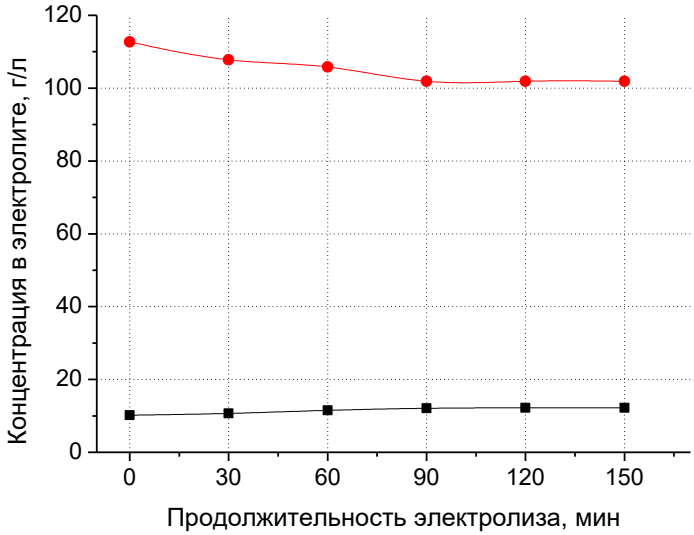


Рисунок 40 – Зависимость концентрации Cu^{2+} and H_2SO_4 в электролите от продолжительности электролиза

В течение 90 минут электролиза наблюдается устойчивое снижение концентрации H_2SO_4, сопровождающееся некоторым увеличением концентрации ионов Cu^{2+} в составе электролита. В течение следующих 60 минут изменений концентрации этих компонентов больше не наблюдалось.

Объяснение этого явления состоит в том, что с поверхности анода растворяется больше меди, чем восстанавливается на катоде за тот же период времени. Иными словами, выход по току для анодного процесса близок к 100%, тогда как для катодного процесса по ряду объективных причин он меньше 100%. После нескольких циклов удаления порошка из-за уменьшения концентрации серной кислоты катодный выход по току по меди должен снизиться (см. п.2.5 «Влияние концентрации серной кислоты»); это приводит ко все меньшему и меньшему изменению концентрации меди в электролите. Через определенное время оно достигает определенного равновесного значения. Общее изменение концентрации Cu^{2+} составляет около 17,1%.

Концентрация серной кислоты при электролизе в течение 90 мин изменяется от 112,7 до 101,9 г/л (9,6%), после этого изменение концентрации также прекращается. Кислота расходуется на побочный электрохимический процесс, связанный с выделением водорода; с уменьшением его концентрации этот процесс затрудняется, что приводит к стабилизации концентрации H_2SO_4 на определенном равновесном значении.

Интенсивное перемешивание электролита способствует поддержанию практически постоянной концентрации ионов меди в прикатодном слое, что создает условия для роста крупных зерен металлической меди. Однако с увеличением времени электролиза, по мере удаления диффузионного фронта вглубь раствора, возникает диффузионное ограничение подвода ионов меди к катоду. Это приводит к измельчению зерен осадка. Интересно отметить, что процесс измельчения имеет определенный предел, связанный с уменьшением истинной плотности тока при увеличении площади поверхности раздела фаз. На катоде может образоваться крупный низкодисперсный осадок.

В зависимости от требуемого гранулометрического состава, для различных составов электролитов и режимов электролиза должен существовать оптимальный период между съемами. Выход порошка по току при общей массе 27,8025 г составил 90,3% от теоретической расчетной массы 30 г, что является достаточно высоким значением эффективности установки вихревого электролиза и подтверждает правильность выбранных условий электролиза и состава раствора. Данные условия наиболее благоприятны для получения мелкодисперсных порошков меди из сернокислых электролитов.

2.3 Третий этап экспериментов

2.3.1 Конструкция полупромышленной установки вихревого электролиза

Конструкция полупромышленной установки вихревого электролиза базируется на опыте создания лабораторной установки [162] производительностью до 5 г медного порошка в час. Производительность полноразмерной полупромышленной установки – до 200 г медного порошка в час. Агрегат состоит (рисунок 41) из бака из нержавеющей стали (1) с электролитом с медным теплообменником (2), пластиковых соединительных трубопроводов (3) с кранами для переключения потоков (4), центробежного химического (стойкого) насоса (5), электролизерной колонны (6) и источника питания (7). Бак-резервуар содержит медный змеевиковый теплообменник, соединенный с лабораторным термостатом (8), что позволяет контролировать температуру процесса электролиза.

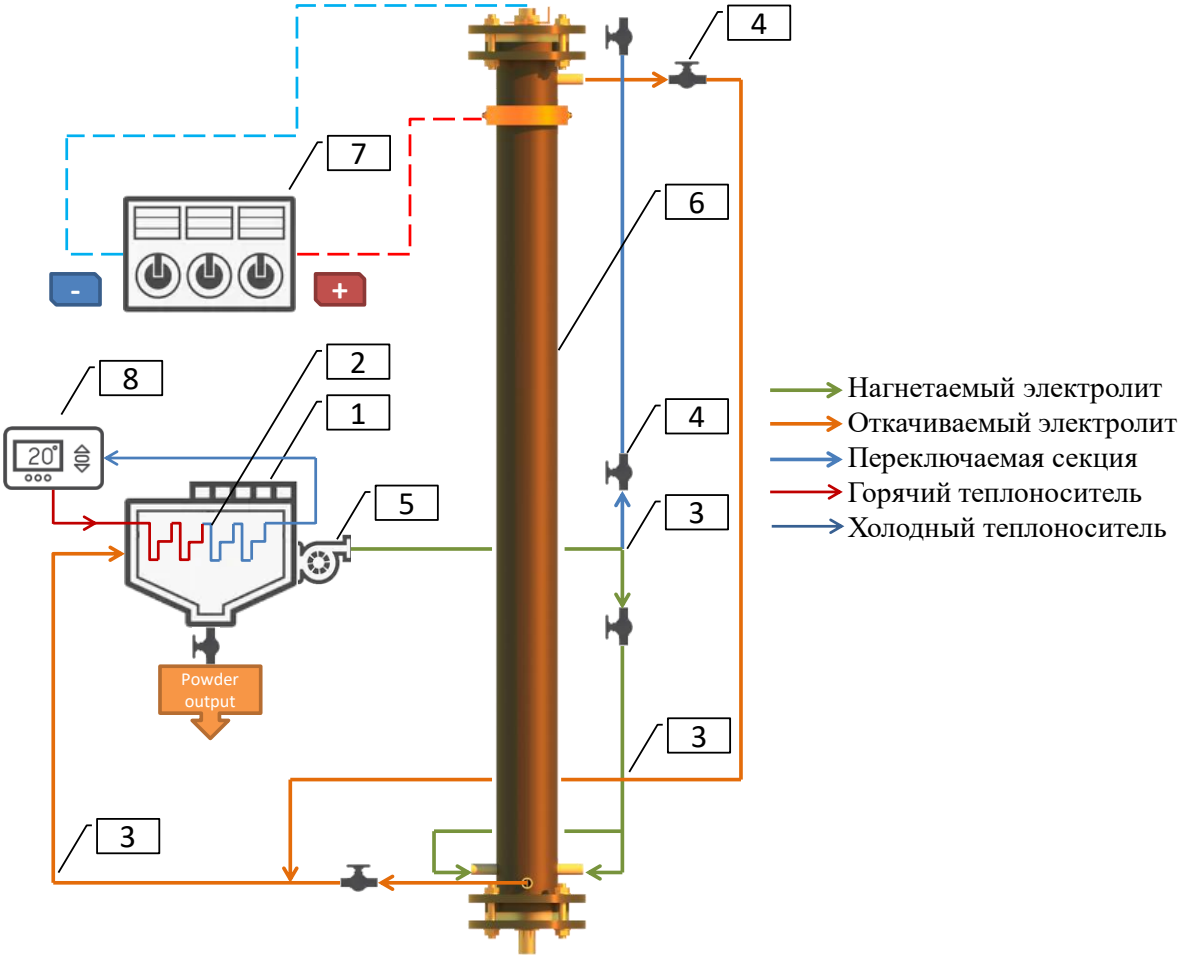


Рисунок 41 – Принципиальная схема установки вихревого электролиза

Электролизер (рисунок 42) представляет собой толстостенную полиэтиленовую трубу (1) внутренним диаметром 90 мм (1), через которую

прокачивается электролит. Направление потока электролита при работе агрегата – снизу вверх. Внутри трубы находится медный анод (2), представляющий собой толстостенный медный цилиндр, и катод из нержавеющей стали диаметром 30 мм (3). Оба электрода центрированы относительно колонны с помощью уплотнительных крышек из полиметилметакрилата (4). В нижней части колонны установлены два сопла из ПТФЭ (политетрафторэтилена) (5), выбрасывающие потоки электролита под углом 45 градусов относительно нормали колонны. В самой нижней части колонны расположен патрубок (6) для слива электролита и извлечения медного порошка.

В верхней части колонны на трех медных болтах (7) закреплен медный анод, к которому подключена медная токоподводящая жила сечением 8 мм, идущая на положительный вывод трансформатора питания. Для равномерного распределения тока и уменьшения локального нагрева установлено медное кольцо (8), соединяющее все болты между собой. Там же находится отводной патрубок (9), по которому из колонны выходит отработанный электролит, а также газообразный водород. В верхней части колонны к катоду подсоединяется второй медный кабель, также сечением 8 мм. Кабель соединяется с катодом через медные шайбы и гайку и идет на отрицательный вывод трансформатора – источника питания.

Вся конструкция скреплена и герметизирована резиновыми прокладками (10) и уплотнительными шайбами (11) и стянута восемью стальными шпильками (12) с шестнадцатью стальными гайками.

Агрегат смонтирован на стальной раме, на которой закреплены элементы управления насосом.

Электролит засасывается из бака насосом, затем поступает в электролизер в его нижнюю часть, проходит через сопла и закручивается вихрем вокруг центрального электрода. При подаче электрического тока начинается образование медного порошка на катоде.

Проходя через колонну в верхнюю часть электролизера, электролит захватывает водород, образующийся при электролизе, и затем через систему трубопроводов сбрасывается обратно в резервуар. Для удаления водорода крышка бака снабжена штуцером, соединенным с перистальтическим насосом, откачивающим газ во время работы электролизера.

В процессе работы такого электролизера на поверхность катода непрерывно подается свежий электролит, что снижает концентрационную поляризацию и приводит к активному росту мелких зародышей и дендритов меди. Вращение электролита в рабочей зоне электролизера увеличивает удельную активную поверхность электрохимической реакции (количество ионов меди, доступных для одностадийного разряда на поверхности катода).

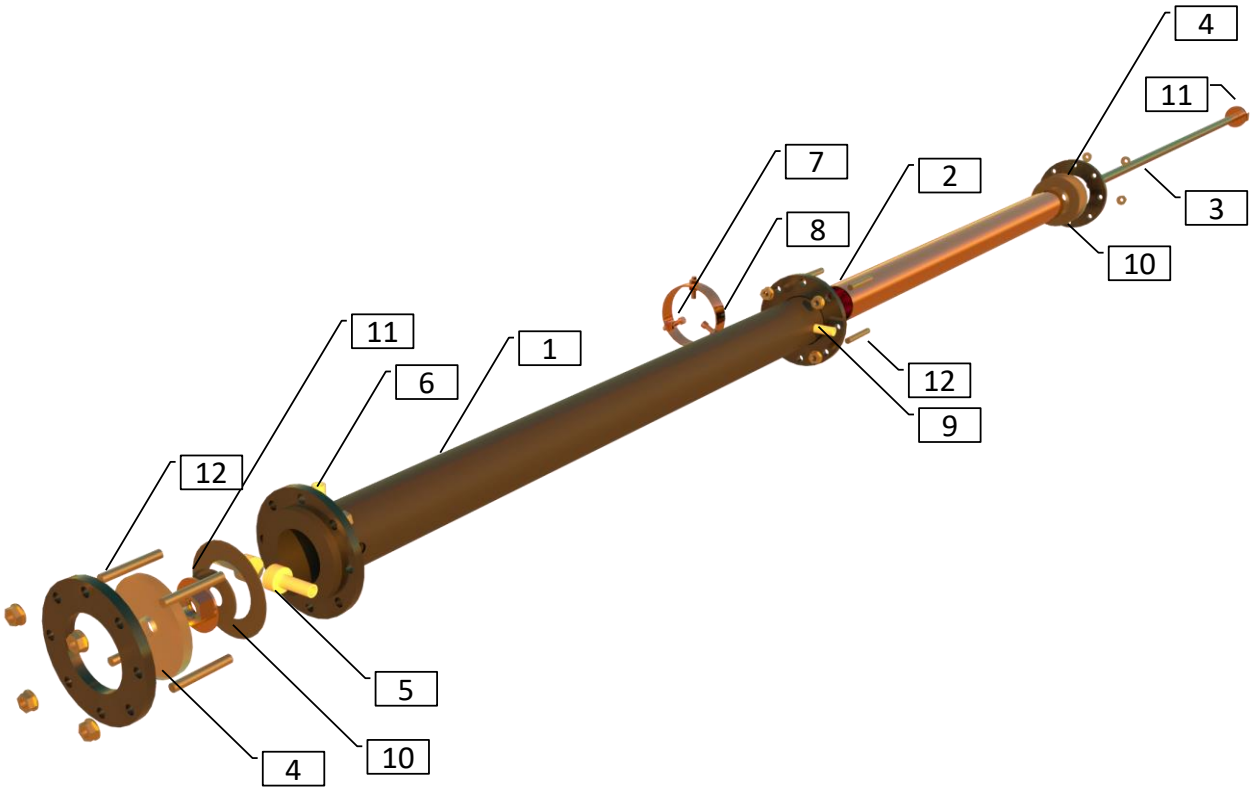


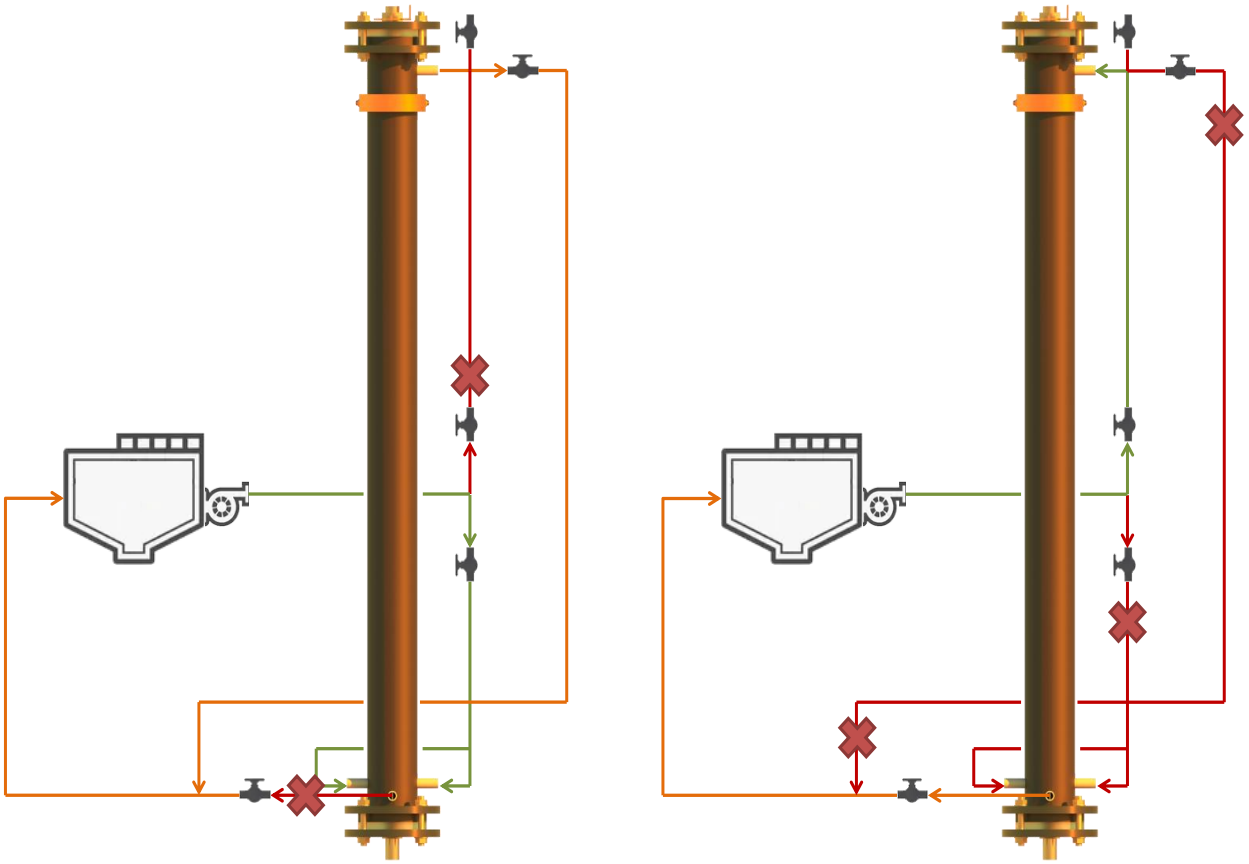
Рисунок 42 – Устройство вихревого электролизёра

Часть образующегося медного порошка захватывается потоком электролита и вымывается обратно в бак, где оседает на его дне, имеющем воронкообразную форму. Для полного удаления медного порошка из колонны предусмотрена система промывки, меняющая направление потока электролита через колонну. Поток электролита омывает катод и колонну, а медный порошок смывается в резервуар-накопитель. Осевший медный порошок затем вручную удаляется из бака через сливное отверстие в нижней его части, что позволяет агрегату продолжать работу без разборки, чистки и дополнительного обслуживания.

На схеме (рисунок 43) показано направление потоков электролита в режиме электролиза (а) и в режиме промывки (б). Объём системы 30 литров.

2.3.2 Методика проведения эксперимента третьего этапа

Электролит готовили из пентагидрата сульфата меди $CuSO_4 \times 5H_2O$ (х.ч.), серной кислоты H_2SO_4 (98%) (х.ч.), нитрилотриметиленфосфоновой кислоты (НТФ) (ч.д.а.) и дистиллированной воды. Электролит готовили из расчета 30 л рабочего раствора. Необходимость использования НТФ была продиктована предыдущими исследованиями, в которых было установлено, что его присутствие в электролите повышает выход по току и чистоту порошка [162, 163].



(а) (б)

(а) – режим электролиза; (б) – режим промывки

Рисунок 43 – Режимы работы установки

Состав электролита менялся в зависимости от текущей цели исследования. Концентрации основных компонентов варьировали в следующих пределах:

1) Концентрация ионов меди Cu^{2+} – 2; 6; 10; 14; 18 г/л;
2) концентрация H_2SO_4 – 20; 60; 100; 140; 180 г/л;
3) концентрация НТФ – 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 г/л.

Плотность тока рабочего (катодного) электролиза изменялась от 1000 до 3000 А/м^2 с шагом 500 А/м^2. Диапазон исследуемых температур при электролизе составлял от 20 до 60 градусов Цельсия с шагом 10 ^oC. Метод математического планирования предусматривает сведением всех параметров в одну таблицу 13.

Уровни изучаемых факторов:

X_1 – плотность тока, А/м^2: 1000; 1500; 2000; 2500; 3000.
X_2 – температура, ^oC: 20; 30; 40; 50; 60.
X_3 – концентрация меди (Cu^{2+}), г/л: 2; 6; 10; 14; 18.
X_4 – концентрация серной кислоты, г/л: 20; 60; 100; 140; 180.
X_5 – концентрация НТФ, г/л: 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0.

Таблица 13 – Уровни изучаемых факторов

Фактор	Уровни факторов				
	1	2	3	4	5
X_1	500,0	1000,0	1500,0	2000,0	2500,0
X_2	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0
X_3	2,0	6,0	10,0	14,0	18,0
X_4	20,0	60,0	100,0	140,0	180,0
X_5	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0

Основной уровень фактора: Интервал варьирования фактора:

$$x_0 = \frac{X_{max} + X_{min}}{2} \quad (6) \qquad I = \frac{X_{max} - X_{min}}{2} \quad (7)$$

Скорость циркуляции электролита во всех экспериментах составляла 50 л/мин. Материалом анода служила медь марки М1 чистотой 99%.Электролиз проводили в ячейке, оснащенной цилиндрическим анодом диаметром 90 мм и длиной 1350 мм, что обеспечивало площадь рабочей поверхности 0,424 м^2. Катод, изготовленный из нержавеющей стали, имел меньший диаметр (30 мм) и ту же длину (1350 мм), что соответствовало рабочей поверхности 0,126 м^2.

2.3.3 Математическое планирование эксперимента

В работе использован метод рационального планирования многофакторного эксперимента. За основу взята предложенная [164] М.М. Протодьяконовым (старшим) формула для обработки статистических данных. В.П. Малышев предложил [165] использовать известные критерии математической статистики для устранения возникающих трудностей при расчётах. Применительно к рациональному планированию эксперимента для матрицы с *m* столбцов и *n* строк количество столбцов соответствует количеству изучаемых факторов, а количество строк равно количеству экспериментов. Для каждого фактора эксперимента устанавливается определенное количество уровней *p*. Именно количество этих уровней и определяет общее число необходимых экспериментов, согласно формуле 8:

$$n = p^2 \quad (8)$$

В диссертационной работе использовался пятиуровневый факторный эксперимент. Это означает, что каждый фактор будет принимать пять

различных значений. Такой подход требует проведения 25 опытов, план которых представлен в таблице 14.

Эксперимент, описанный в таблице 14, сбалансирован таким образом, что каждый уровень каждого фактора встречается одинаковое число раз в сочетании с уровнями других факторов. Это обеспечивает равномерное изучение влияния всех комбинаций уровней факторов на выходной параметр. Такая сбалансированность достигается путем повторения каждого уровня каждого фактора 5 раз, что соответствует общему количеству уровней в эксперименте. Благодаря такой структуре эксперимента, влияние каждого фактора на выходной параметр усредняется по всем возможным комбинациям уровней остальных факторов. Это позволяет снизить случайную ошибку и повысить статистическую значимость полученных результатов. По сути, такой подход эквивалентен проведению бесконечно большого числа экспериментов со случайным варьированием всех факторов.

Величина выхода по току ($Y_Э$) рассматривается как функция, значения которой зависят от значений пяти независимых переменных (факторов), выбранных для исследования. Далее в ходе работы на основе полученных данных будут вычислены алгебраические зависимости.

Электролит заданного состава готовили в резервуаре из нержавеющей стали емкостью 30 л и термостатировали до заданной температуры. После этого запускали центробежный насос и прокачивали электролит через установку вихревого электролиза, обеспечивая приведение температуры во всех ее частях к единому значению. После установления температуры на установку подавался электрический ток заданной плотности. После окончания процесса электролиза насос отключали и систему промывали от остатков электролита и порошка. Для этого переключением кранов меняли направление потока электролита (рисунок 43-б) и промывали колонну до тех пор, пока стекающий электролит не становился чистым и без следов порошка. Медный порошок смывался из рабочей камеры электролизера и с поверхности катода и оседал на дне бака. После этого порошок удалялся из бака через сливное отверстие в его нижней части. Оставшийся электролит возвращали в бак и при необходимости использовали повторно.

Полученные медные порошки многократно промывали от остатков электролита дистиллированной водой методами седиментации и декантации с последующим центрифугированием. После этого порошки стабилизировали раствором 1% хозяйственного мыла и сушили в атмосфере аргона [166], после чего помещали в герметичные контейнеры и взвешивали для определения выхода по току.

Для работы также использовалось следующее оборудование: Выпрямитель питания Xingtongli 48В 500А; весы OHAUSPA 214C и МК-6.2-С21; перистальтический насос ETATRON BH3-B; центробежный химический насос FLUIMAC CM10KV-TA-70; термостат лабораторный LOIP T-108a.

Таблица 14 – Матрица пятифакторного эксперимента на пяти уровнях (план)

№	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	$Y_Э$
1	1000	20	10,0	60,0	1,0	Y_1
2	1000	40	6,0	180,0	0,8	Y_2
3	1000	30	18,0	140,0	0,2	Y_3
4	1000	60	14,0	20,0	0,6	Y_4
5	1000	50	2,0	100,0	0,4	Y_5
6	1500	20	6,0	140,0	0,6	Y_6
7	1500	40	18,0	20,0	0,4	Y_7
8	1500	30	14,0	100,0	1,0	Y_8
9	1500	60	2,0	60,0	0,8	Y_9
10	1500	50	10,0	180,0	0,2	Y_{10}
11	2000	20	18,0	100,0	0,8	Y_{11}
12	2000	40	14,0	60,0	0,2	Y_{12}
13	2000	30	2,0	180,0	0,6	Y_{13}
14	2000	60	10,0	140,0	0,4	Y_{14}
15	2000	50	6,0	20,0	1,0	Y_{15}
16	2500	20	14,0	180,0	0,4	Y_{16}
17	2500	40	2,0	140,0	1,0	Y_{17}
18	2500	30	10,0	20,0	0,8	Y_{18}
19	2500	60	6,0	100,0	0,2	Y_{19}
20	2500	50	18,0	60,0	0,6	Y_{20}
21	3000	20	2,0	20,0	0,2	Y_{21}
22	3000	40	10,0	100,0	0,6	Y_{22}
23	3000	30	6,0	60,0	0,4	Y_{23}
24	3000	60	18,0	180,0	1,0	Y_{24}
25	3000	50	14,0	140,0	0,8	Y_{25}

2.3.4 Основные результаты и выборка частных функций

Всего было проведено 25 экспериментов. Определены значения выходов по току для медных порошков, полученных в различных условиях. Численный результат эксперимента, после математической обработки, превращается в зависимую переменную, то есть в функцию, значение которой определяется значениями других переменных, участвующих в эксперименте. Количество обобщённых уравнений равно количеству исследуемых параметров процесса.

Первоначальная запись результатов представлена непосредственно в табл. 14. Столбец $Y_Э$ содержит результаты всех экспериментов. Частные значения функций представлены в таблице 16, где Y_1, Y_2 и т. д. являются частными функциями факторов X_1, X_2 и т. д. Для получения значения функции Y_1 на первом уровне фактора X_1 результаты экспериментов 1-5 суммируются и делятся на 5.

Для получения значения Y_1 на втором уровне X_1 необходимо сложить результаты опытов №11-15 и разделить сумму на 5 и т.д.

Принцип выборки на остальные функции остается неизменным, но здесь одинаковые уровни располагаются вразброс, поэтому соответствующие им результаты эксперимента разбросаны по тем же строкам. Например, при выборке на первый уровень функции Y_2 результаты экспериментов №1, 6, 11, 16, 21, соответствующие первому уровню фактора X_2, следует сложить и разделить на 5.

Среднее значение $Y_С$ – сумма всех результатов, деленная на количество матричных экспериментов рассчитывается по формуле 9:

$$Y_С = \frac{\sum_{i=1}^{25} Y_Э}{25} \quad (9)$$

Таблица 16 – Экспериментальные значения частных функций

Функция	Уровни факторов					Среднее
	1	2	3	4	5	
Y_1	61,26	77,98	94,81	78,41	49,58	72,41
Y_2	67,13	78,99	74,39	72,12	69,41	72,41
Y_3	61,76	68,79	82,66	80,41	68,41	72,41
Y_4	64,68	76,99	76,71	72,41	71,25	72,41
Y_5	57,03	69,79	75,38	80,08	79,76	72,41

Таблица 14 – Матрица пятифакторного эксперимента на пяти уровнях (25 экспериментов)

№	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	$Y_Э$
1	1000	20	10,0	60,0	1,0	82,75
2	1000	40	6,0	180,0	0,8	59,90
3	1000	30	18,0	140,0	0,2	49,64
4	1000	60	14,0	20,0	0,6	58,43
5	1000	50	2,0	100,0	0,4	55,59
6	1500	20	6,0	140,0	0,6	75,65
7	1500	40	18,0	20,0	0,4	70,21
8	1500	30	14,0	100,0	1,0	97,97
9	1500	60	2,0	60,0	0,8	77,76
10	1500	50	10,0	180,0	0,2	68,33
11	2000	20	18,0	100,0	0,8	94,42
12	2000	40	14,0	60,0	0,2	97,59
13	2000	30	2,0	180,0	0,6	97,13
14	2000	60	10,0	140,0	0,4	93,21
15	2000	50	6,0	20,0	1,0	91,69
16	2500	20	14,0	180,0	0,4	78,51
17	2500	40	2,0	140,0	1,0	74,02
18	2500	30	10,0	20,0	0,8	98,78
19	2500	60	6,0	100,0	0,2	65,30
20	2500	50	18,0	60,0	0,6	75,43
21	3000	20	2,0	20,0	0,2	4,31
22	3000	40	10,0	100,0	0,6	70,25
23	3000	30	6,0	60,0	0,4	51,43
24	3000	60	18,0	180,0	1,0	52,36
25	3000	50	14,0	140,0	0,8	69,55

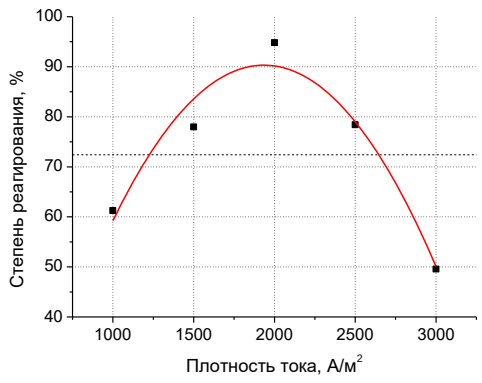
Таблица 16 – Экспериментальные значения частных функций

Функция	Уровни факторов					Среднее
	1	2	3	4	5	
Y_1	61,26	77,98	94,81	78,41	49,58	72,41
Y_2	67,13	78,99	74,39	72,12	69,41	72,41
Y_3	61,76	68,79	82,66	80,41	68,41	72,41
Y_4	64,68	76,99	76,71	72,41	71,25	72,41
Y_5	57,03	69,79	75,38	80,08	79,76	72,41

Использование всех 25 экспериментальных данных для расчета средних значений по каждому уровню каждого фактора приводит к тому, что средние значения всех функций (Y_1, Y_2 и т.д.) равны общему среднему арифметическому, в нашем случае 72,41. Это свидетельствует об отсутствии систематических ошибок в данных и корректности проведенных вычислений. Проверка данного условия является стандартной процедурой при анализе результатов экспериментов.

2.3.5 Точечные графики частных функций и аппроксимирующие кривые

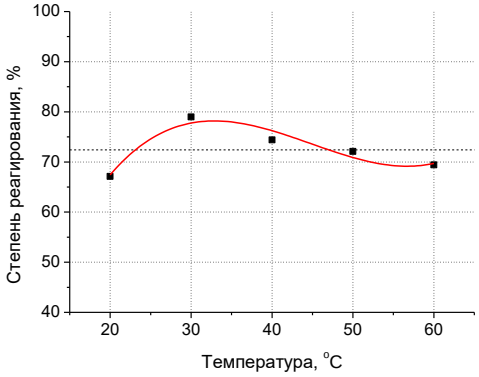
По данным таблицы 16 построены графики частных функций (рисунок 44).



(а)

$$Y_1 = -3{,}552 \times 10^{-5} X_1^2 + 1{,}375 \times 10^{-1} X_1 - 42{,}750$$

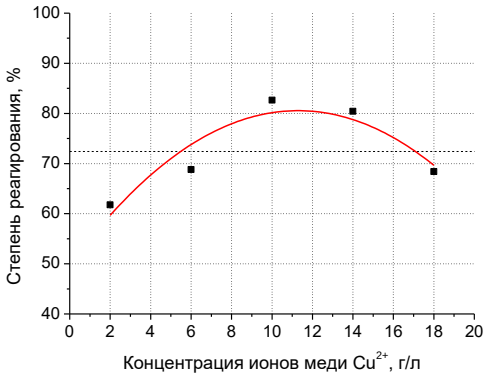
Стат. параметры	Значение
Число точек	5
Степени свободы	2
Остат. сумма квадратов	57,5986
Значение R	0,9760
R-квадрат (COD)	0,9526
Коэф. детерм. R	0,9051



(б)

$$Y_2 = 1{,}330 \times 10^{-3}X_2^3 - 1{,}794 \times 10^{-1}X_2^2 + 7{,}463X_2 - 20{,}762$$

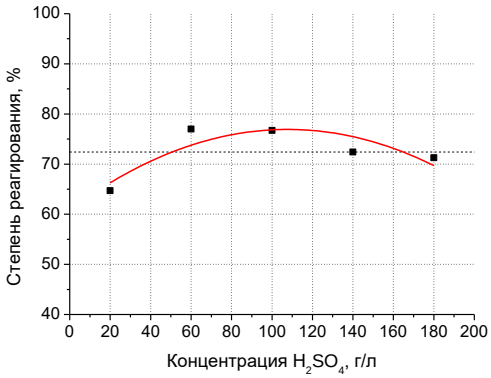
Стат. параметры	Значение
Число точек	5
Степени свободы	2
Остат. сумма квадратов	6,6405
Значение R	0,9598
R-квадрат (COD)	0,9211
Коэф. детерм. R	0,6845



(в)

$$Y_3 = -2{,}419 \times 10^{-1}X_3^2 + 5{,}461X_1 + 49{,}729$$

Стат. параметры	Значение
Число точек	5
Степени свободы	2
Остат. сумма квадратов	39,8121
Значение R	0,9339
R-квадрат (COD)	0,8722
Коэф. детерм. R	0,7445

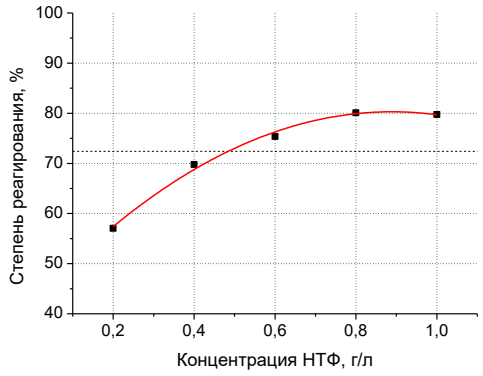


(г)

$$Y_4 = -1{,}380 \times 10^{-3}X_4^2 + 2{,}978 \times 10^{-1}X_4 + 60{,}869$$

Стат. параметры	Значение
Число точек	5
Степени свободы	2
Остат. сумма квадратов	24,7717
Значение R	0,8681
R-квадрат (COD)	0,7537

Коэф. детерм. R	**0,5074**



(д)

$$Y_5 = -4{,}830 \times 10^1 X_5^2 + 8{,}584 \times 10^1 X_5 + 42{,}158$$

Стат. параметры	Значение
Число точек	**5**
Степени свободы	**2**
Остат. сумма квадратов	**2,0104**
Значение R	**0,9972**
R-квадрат (COD)	**0,9945**
Коэф. детерм. R	**0,9890**

Примечание - Пунктирная линия – общее среднее.

Зависимость степени реагирования (выхода по току) от:

(а) – плотности тока; (б) – температуры**;** (в) – концентрации Cu^{2+}; (г) – концентрации H_2SO_4; (д) – концентрации НТФ

Рисунок 44 – Точечные графики, аппроксимирующие кривые и уравнения частных зависимостей.

При выборе аппроксимирующей функции большинство методов основано на методе наименьших квадратов (МНК). Для наших нужд мы использовали «OriginLab» [167], программное обеспечение для интерактивного научного построения графиков и анализа данных. Данная программа имеет весь необходимый набор функций для проведения математического анализа.

Все типы аппроксимирующих кривых являются полиномами: четыре кривые – квадратичные функции (параболы) и одна кривая – кубическая парабола.

Выведены частные зависимости для каждого из изучаемых параметров. Они представлены соответствующими уравнениями. После подбора всех частных зависимостей их расчетные значения Y_T при матричных уровнях аргументов записываются в отдельную таблицу 17:

Общее среднее, рассчитанное из теоретических значений частичных функций, составляет 72,31 и отличается от экспериментального общего среднего всего на 0,13%:

$$\Delta = \frac{72.41-72.31}{72.41} \times 100 = 0.13\% \qquad (10)$$

Таблица 17 – Расчётные значения частных функций

Функция	Уровни факторов					Среднее
	1	2	3	4	5	
Y_1	59,23	83,58	90,17	79,00	50,07	72,31
Y_2	67,38	77,58	75,84	70,14	68,46	72,31
Y_3	59,68	73,79	80,15	78,77	69,65	72,31
Y_4	66,28	73,78	76,87	75,54	69,80	72,31
Y_5	57,39	68,76	76,27	79,91	79,69	72,31

2.3.6 Определение значимости частных функций, обобщенное уравнение процесса

В рамках математической статистики и теории вероятностей функции, описывающие исследуемые явления, классифицируются как значимые или незначимые. Если колебания значений функции укладываются в допустимый диапазон, определяемый доверительным интервалом, то функция считается незначимой. Для количественной оценки значимости функции применяется коэффициент нелинейной множественной корреляции, рассчитать который можно используя уравнение 11:

$$R = \sqrt{1 - \frac{(N-1)\sum_1^N (Y_Э - Y_Т)^2}{(N-K-1)\sum_1^N (Y_Э - Y_С)^2}} \qquad (11)$$

и его значимостью t_R для 5%-го уровня, достаточного при химико-металлургических исследованиях, по формуле 12:

$$t_R = R\frac{\sqrt{N-K-1}}{1-R^2} > 2 \qquad (12)$$

где $N -$ число описываемых точек; $K -$ число действующих факторов; $Y_Э -$ экспериментальный результат; $Y_Т -$ теоретический (расчетный) результат; $Y_С -$ среднее экспериментальное значение. Для анализа значимости частной функции $H = 5$ и $K = 1$.

Результаты расчета коэффициента корреляции и его значимость представлены в таблице 18. Как видно из результатов расчетов, все частные зависимости значимы.

Таблица 18 – Коэффициент корреляции R и его значимость t_R для частных функций.

Функция	R	t_R	Значимость функции
Y_1	0.97	$26.51 \gg 2$	Значима
Y_2	0.93	$11.28 \gg 2$	То же
Y_3	0.91	$9.25 \gg 2$	« »
Y_4	0.82	$4.32 > 2$	« »
Y_5	1.00	$234.33 \gg 2$	« »

М.М. Протодьяконов (старший) предложил следующую формулу 13 для описания статистических многофакторных зависимостей:

$$Y_{\text{П}} = \frac{\prod_{i=1}^{n} Y_i}{Y_{\text{C}}^{n-1}} \tag{13}$$

где $Y_{\text{П}} -$ обобщенная функция; $Y_i -$ частичная функция; $\prod_{i=1}^{n} Y_i -$ произведение всех частных функций; $Y_{\text{C}} -$ общее среднее всех учитываемых значений обобщенной функции в степени, на единицу меньшей числа частных функций.

Для нашего эксперимента формула будет выглядеть следующим образом (формула 14):

$$Y_{\text{П}} = \frac{Y_1 \times Y_2 \times Y_3 \times Y_4 \times Y_5}{Y_{\text{C}}^4} \tag{14}$$

Подставив в формулу (8) уравнения частных функций, получим уравнение 15:

$$Y_{\text{П}} = \frac{1}{72{,}41^4} \times [-3{,}552 \times 10^{-5} X_1^2 + 1{,}375 \times 10^{-1} X_1 - 42{,}750] \times$$

$$\times [1{,}330 \times 10^{-3} \text{X}_2^3 - 1{,}794 \times 10^{-1} \text{X}_2^2 + 7{,}463 \text{X}_2 - 20{,}762] \times \tag{15}$$

$$\times [-2{,}419 \times 10^{-1} \text{X}_3^2 + 5{,}461 \text{X}_1 + 49{,}729] \times$$

$$\times [-1{,}380 \times 10^{-3} X_4^2 + 2{,}978 \times 10^{-1} X_4 + 60{,}869] \times$$

$$\times [-4{,}830 \times 10^{1} X_5^2 + 8{,}584 \times 10^{1} X_5 + 42{,}158]$$

Корректность уравнения будет подтверждена путем сопоставления расчетных данных, полученных на основе таблицы 4, с результатами 25 матричных экспериментов. Результаты расчетов приведены в таблице 19 (столбец $Y_П$).

Коэффициент корреляции R при $H = 25$ и $K = 5$ равен 0,88, а значимость t_R равна 16,55; что указывает на адекватность обобщенного уравнения. Ошибка уравнения вычисляется по формуле:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_1^n (Y_Э - Y_П)^2}{N - K - 1}} \qquad (16)$$

Погрешность обобщенного уравнения σ составляет 10,19%.

Ключевое отличие уравнения Протодьяконова от уравнения регрессии заключается в способе объединения частных зависимостей. В первом случае используется произведение, а во втором – сумма. Это приводит к различным поведенческим характеристикам моделей. Так, если в уравнении регрессии при нулевом значении одного из факторов его вклад просто исключается из общей суммы, то в уравнении Протодьяконова общая функция обращается в нуль, даже если значения других факторов отличны от нуля.

Таким образом, уравнение регрессии можно использовать лишь в очень узких пределах, поскольку для многих химических процессов обращение в ноль одного из параметров (например, продолжительности процесса) должно приводить к нулевому выходу продукта, чего не происходят при использовании уравнения полиномиальной регрессии.

Формула Протодьяконова учитывает это и исключает подобные ошибки расчета. Важно также отметить, что обобщенную функцию в уравнении Протодьяконова можно ограничить сверху (не допуская выхода продукта более 100%), чего нельзя сделать в уравнении регрессии.

Таблица 19 – Сравнение экспериментальных значений и расчетных значений обобщенной функции

№	$Y_Э$	$Y_П$	$Y_Э - Y_П$
1	82,75	68,41	14,34

Продолжение таблицы 19

2	59,90	76,25	-7,35
3	49,64	50,47	-0,83
4	58,43	58,73	-0,30
5	55,59	47,67	7,92
6	75,65	87,09	-11,44
7	70,21	73,19	-2,98
8	97,97	113,81	-15,84
9	77,76	73,24	4,52
10	68,33	68,46	-0,13
11	94,42	94,56	-0,14
12	97,59	82,97	14,62
13	97,13	80,85	16,28
14	93,21	93,48	-0,27
15	91,69	89,66	2,03
16	78,51	73,20	5,31
17	74,02	78,30	-4,28
18	98,78	94,64	4,14
19	65,30	64,04	1,26
20	75,43	79,00	-3,57
21	4,31	27,86	-23,55
22	70,25	64,91	5,34
23	51,43	52,89	-1,46
24	52,36	48,31	4,05
25	69,55	60,74	8,81

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения работы было исследовано электрохимическое поведение двухвалентной меди из комплексных электролитов, содержащих НТФ и ОЭДФ в нейтральной среде. Установлено, что катодный процесс в присутствии НТФ протекает при потенциалах -0,3: -0,35В. С увеличением концентрации НТФ до 7 г/л происходит рост катодного пика, потенциал которого смещается сначала в анодном направлении, в дальнейшем пик уменьшается вплоть до полного исчезновения с одновременным смещением в сторону отрицательных значений потенциала, что говорит об изменении состава образующихся комплексов. При увеличении pH, потенциал пика также смещается в катодном направлении и исчезает полностью при pH 7,5. По-видимому, данное явление связано с увеличением отрицательного заряда образующегося комплекса, что приводит к затруднению его разряда на катоде.

Установлено, что с увеличением скорости развертки потенциала происходит рост катодных токов и сдвиг потенциала пика в катодном направлении. Зависимость пика тока восстановления меди от корня квадратного из скорости развертки потенциала является прямолинейной, что указывает на диффузионную природу процесса. Коэффициент скорости составляет 0,44. С увеличение концентрации меди происходит закономерное повышение катодных токов, логарифмическая зависимость $\lg I_p - \lg C_{Cu}$ является прямолинейной, угловой коэффициент равен 1,14. Экспериментальным путем было установлено, что в нейтральной среде минимальное соотношение медь:ОЭДФ равняется 1:2 по массе. При данном соотношении медь находится в растворе, который является стабильным. Установлено, что катодное восстановление меди в присутствии ОЭДФ происходит в две стадии. Потенциал первого пика приходится на 0,11В, его величина растет только при увеличении до 2 г/л меди и далее не зависит от концентрации меди в растворе. Второй пик наблюдается при потенциале -0,21В и с ростом концентрации меди в растворе увеличивается. Логарифмическая зависимость $\lg I_p - \lg C_{Cu}$ является прямолинейной, угловой коэффициент равен 0,45.

Показано, что с увеличением скорости развертки потенциала происходит рост токов пиков и сдвиг потенциала первого пика в катодном направлении. Потенциал второго пика не смещается. Зависимости обоих пиков тока восстановления меди от корня квадратного из скорости развертки потенциала являются прямолинейными, что указывает на диффузионную природу процессов. Угловой коэффициент логарифмической зависимости $\lg I_p - \lg V$ 0,85 и 0,45 для первого и второго пика соответственно. При электролизе в кислой среде в присутствии НТФ наибольший ВТ наблюдался при ее концентрации 7,5 г/л и составил 96,7%. В нейтральной среде максимальный ВТ приходится на концентрацию НТФ 8 г/л и составляет 35%. Несмотря на низкий выход по току эксперименты в нейтральной среде демонстрируют принципиальную возможность получения медного порошка при pH = 7. По

результатам элементного анализа установлено, что анодное растворение меди протекает с образованием ортофосфата меди.

Исследовано влияние концентрации меди на выход по току медного порошка. В диапазоне концентраций от 1 до 5 г/л выход по току перманентно растет, достигая 54%. При достижении концентрации 3 г/л рост выхода по току замедляется, за счет осаждения части меди в виде покрытия. Таким образом для нейтральной среды оптимальными параметрами для получения порошка меди в присутствии НТФ являются следующие параметры: C_{Cu} – 4-5 г/л, $C_{НТФ}$ 14-17,5 г/л, плотность тока 500-750 А/м^2.

Исследован процесс формирования медного порошка в присутствии ОЭДФ. В кислой среде добавление комплексона приводит к повышению выхода по току до 96,8% при содержании ОЭДФ 5 г/л, затем наблюдается его снижение до 84% при содержании ОЭДФ 10 г/л.

В нейтральной среде ВТ растет во всем диапазоне исследованных концентраций ОЭДФ, достигая 40,5% при концентрации 10 г/л. Максимальный ВТ 44,7 % приходится на плотность тока 750 А/м^2 и затем постоянно снижается. Таким образом, для нейтральной среды оптимальными параметрами для получения порошка меди в присутствии ОЭДФ являются следующие параметры: C_{Cu} – 5 г/л, $C_{ОЭДФ}$ 10 г/л и выше, плотность тока 750 А/м^2.

Исследование показало, что введение НТФ в электролит при получении медных порошков приводит к образованию дендритных структур. Полученные порошки состоят из частиц неоднородной формы: от остроконечных гранул до неправильных многоугольников. Средний размер частиц в таких порошках составляет от 0,6 до 1 микрометра. В присутствии ОЭДФ порошки преимущественно образованы дендритными агломератами, имеющими более ветвистую структуру. Размер частиц варьируется в широких пределах, агломераты достигают размеров 10 мкм и более и состоят из игольчатых отростков 1-2 мкм. Чистота порошков колеблется от 99,01% до 99,54% в зависимости от условий эксперимента.

Таким образом, показана принципиальная возможность получения медных порошков в растворах с нейтральным pH, содержащих комплексоны. В кислых растворах для обеих кислот удалось повысить эффективность процесса на 4-16% и чистоту образцов на 0,7-1,2%. В нейтральных растворах установлены оптимальные массовые соотношения меди и комплексонов для получения устойчивых во времени растворов. Электролиз возможно проводить с относительно высокими выходами по току 40-70% при плотностях тока 500-750 А/м^2. Нейтральные растворы имеют преимущество в виде улучшения условий производства в виде отсутствия токсичных испарений и упрощения требований к материалам электролизеров. Однако имеется недостаток, связанный с расходом комплексонов в анодном процессе на образование ортофосфата меди. Перспективно рассмотреть растворы, содержащие ОЭДФ в качестве растворов электрохимического меднения, поскольку наблюдалась тенденция к образованию покрытий даже при плотности тока 500 А/м^2. Применение комплексонов в кислых растворах дает только положительные

эффекты, связанные с повышением эффективности процесса и качества получаемого продукта, при этом отсутствует побочный процесс образования ортофосфата меди.

Были изучены пять различных параметров электрохимического процесса и оценен характер изменения состава электролита в процессе электролиза. Подтверждена работоспособность и эффективность лабораторной установки вихревого электролиза для получения мелкодисперсных порошков меди с высоким (не менее 90%) выходом по току. Разработанная установка обеспечивает получение порошков со средним размером частиц 5-10 мкм в вихревом потоке электролита с широкими возможностями изменения рабочих параметров процесса.

Установлено, что наибольший вклад в образование мелкодисперсных порошков меди вносят параметры плотности тока, температуры и концентрации ионов меди в растворе. Наиболее мелкие порошки образуются при высоких ($\geq$1500 А/м^2) плотностях тока, низких (до 40°С) температурах и низких (до 10 г/л) концентрациях меди в электролите. Серная кислота дополнительно защищает порошок от потемнения из-за окисления воздухом. Проведенные исследования подтверждают стабильность предлагаемого электролита и показывают незначительные колебания концентрации его основных компонентов, которые легко поддаются коррекции. Наиболее оптимальными условиями получения мелкодисперсного медного порошка с высоким выходом по току являются: плотность тока осаждения 1500 А/м^2; температура 40°С; концентрация Cu^{2+} в электролите 10 г/л; концентрация H_2SO_4 - 100 г/л и концентрация НТФ - 7 г/л. Размер частиц порошка в этом случае составляет 5-10 мкм, выход по току - 95,5%.

Исследования показывают, что каждый из параметров электролиза вносит частный вклад в совокупную эффективность формирования медного порошка. Величина этого вклада варьируется от параметра к параметру и наибольшее влияние на процесс оказывает плотность тока. Правильный подбор плотности тока обеспечивает выход по току для медного порошка более 90%.

Концентрация меди Cu^{2+} и НТФ являются вторыми по степени влияния, а концентрация серной кислоты и температура оказывают наименьшее влияние на процесс. Следует, однако, отметить, что «оказывает наименьшее влияние» не означает «не влияет вовсе». Предложенная методика математического планирования эксперимента и обработки результатов позволяет оценить степень влияния каждого параметра в отдельности, а также их обобщенное влияние. Как видно из результатов расчетов, все частные зависимости математически значимы.

Установка вихревого электролиза зарекомендовала себя с лучшей стороны. Удалось добиться качественного и количественного масштабирования технологии вихревого электролиза по сравнению с пилотной лабораторной установкой. Технология вихревого электролиза не только обеспечивает высокую эффективность по току и удобство производства порошков, но и существенно повышает экологическую безопасность. Все пары электролита и

кислот не имеют выхода в атмосферу; нет разбрызгивания электролита, нет контакта электролита с оператором установки.

Определены оптимальные параметры электролиза, обеспечивающие наилучшие условия для образования медного порошка. Этими параметрами являются:

1) Плотность тока – 2000 А/м^2;
2) Температура – 30 ^{o}C;
3) Концентрация ионов меди – 10÷14 г/л;
4) Концентрация серной кислоты – 60÷100 г/л;
5) Концентрация НТФ – 0,8÷1 г/л.

КПД по току в этом случае может достигать 98%. Эти условия процесса отражены в проведенном математическом анализе процесса электролиза.

Из полученных уравнений выведена закономерность изменения выхода меди по току в зависимости от влияния каждого из параметров. Выведенное обобщенное уравнение процесса позволяет исследователю без проведения практического эксперимента определить эффективность предполагаемого процесса образования медного порошка, оперируя только входными параметрами электролиза для данного типа установки. Погрешность расчета составит не более 10,19%.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 https://://www.statista.com/statistics/264626/copper-production-by-country/

2 Данилов А.И., Молодкина Е.Б., Полукаров Ю.М. Влияние адсорбции анионов на кинетику формирования адатомных слоев меди на поликристаллической платине // Электрохимия. - 2000. - Т. 36, №9. - С.1106-1117.

3 Данилов А.И., Молодкина Е.Б., Полукаров Ю.М. Формирование адатомных слоев меди на поликристаллической платине. Механизм активации поверхности // Электрохимия. - 1998. - Т. 34, №12. - С.1395-1399.

4 Данилов А.И., Молодкина Е.Б., Полукаров Ю.М. Природа активных центров при электрокристаллизации меди на платине // Электрохимия. - 2000. - Т. 36, №9. - С.1130–1140.

5 Данилов А.И., Молодкина Е.Б., Полукаров Ю.М. Начальные стадии электрокристаллизации меди из сульфатных электролитов. Циклическая вольтамперометрия на платиновом электроде с кольцом // Электрохимия. - 2000. - Т. 36, №9. - С.1118-1129.

6 Gorbunova K.M., Tkachik Z.A. Copper electrocrystallisation mechanism according to morphological data and impedance measurements // Electrochimica Acta. - 1971. - Vol.16, No.2. - P.191-200.

7 Вайнер Я.В. Технология электрохимических покрытий. - Л.: Машиностроение, 1972. –460 с.

8 Лежава Т.Н., Меладзе К.Г. Влияние концентрации водородных ионов на механизм электроосаждения меди из растворов «простых» солей // Электрохимия. - 1978. - Т. 14, №11. - С.1651-1657.

9 Гудавичуте Л.Ю., Вишомирскис Р.М., Валентелис Л.Ю. Кинетика процесса электроосаждения Си из сернокислых электролитов // Тр. АН ЛитССР. - сер.Б. - 1987. - Т. 5, №162. С.3-11.

10 Яцимирский К.Б., Васильев В.П. Константы нестойкости комплексных соединений. - М.: Изд-во АН СССР, 1959. - 108 с.

11 Copper facts, Government of Canada. https://natural-resources.canada.ca/our-natural-resources/minerals-mining/minerals-metals facts/copper-facts/20506/, 2023 (accessed July 2023).

12 Иванова Н.П., Великанова И.А. Гидроэлектрометаллургия: электронный конспект лекций «Технология электрохимических производств». - Минск: БГТУ, 2010. - 103 с.

13 Чехова В.И., Солженицына А.С. Гидроэлектрометаллургия: учебное пособие. - Москва: Издательский дом «Наука», 2008. - 215 с.

14 Лернер М.И. Современные технологии получения наноразмерных материалов. - Томск: ТПУ, 2007. - 120 с.

15 Балоян Б.М., Колмаков А.Г., Алымов М.И., Кротов А.М. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения. Учебное пособие. - М.: 2007 - 125 с.

16 Дерлугян П.Д., Иванов В.В., Иванова И.В., Шишка В.Г., Дерлугян Ф.П., Бережной Ю.М. Формирование линейчатых фрактальных структур с необходимыми характеристиками в 2d-пространстве // Современные наукоемкие технологии. - 2013. - №10-11. - С.158-160.

17 Neikov O.D., Naboychenko S.S., Dowson G. Handbook of Powders of Non-ferrous Metals. - Amsterdam: Elsevier, 2009. - 634 p.

18 Kwok W.S., Yong L. Morphology, large scale synthesis and building applications of coppernanomaterials // Construction and Building Materials. - 2018. - V.180. - P.544-578.

19 Kole M., Dey T.K. Enhanced thermophysical properties of copper nanoparticles dispersed in gear oil // Appl. Therm. Eng. - 2013. - V.56. - P.45-53.

20 Ruparelia J.P., Chatterjee A.K., Duttagupta S.P., Mukherji S. Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles // Acta Biomater. - 2008. - V.4. - P.707-716.

21 Гарасько Е.В., Тесакова М.В., Чуловская С.А., Парфенюк В.И Применение наноразмерных медьсодержащих порошков в качестве эффективных биоцидных препаратов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 2008. - Т.51, №10. С.116 -119.

22 Ge Z., Gao Z. Applications of Nanotechnology and Nanomaterials in Construction // First International Conferernce on Construction in Developing Countries. - 2008. - P.235-240.

23 Lin S.C., Al-Kayiem H.H. Evaluation of copper nanoparticles-paraffin wax compositions for solar thermal energy storage // Solar Energy. - 2016. - V.132. - P.267-278.

24 Abiraman T., Balasubramanian S. Synthesis and characterization of large scale, (<2 nm) chitosan decorated copper nanoparticles and their application in anti-fouling coating // Ind. Eng. Chem. Res. - 2017. - V.56. - P.1498-1508.

25 Khalaj M., Kamali M., Khodaparast Z., Jahanshahi A. Copper-based nanomaterials for environmental decontamination - An overview on technical and toxicological aspects // Ecotoxicology and Environmental Safety. - 2018. - V.148. - P.813-824.

26 Wenbo L., Weiquan C., Ping L., Junling S., Shili Zh., Yi Zh., Wei J. Additives-assisted electrodeposition of fine spherical copper powder from sulfuric acid solution // Powder Technology. – V.326. – 2018. - P.84-88.

27 Yingying C., Mengjun Ch., Shu Ch., Bin W., Kaibin F., Haiyan Ch. Micro-copper powders recovered from waste printed circuit boards by electrolysis // Hydrometallurgy. - 2015. - V.156. - P.152-157.

28 Lekkaa M., Koumoulisb D., Kouloumbib N., Bonora P.L. Mechanical and anticorrosive properties of copper matrix micro-andnano-composite coatings // Electrochim. Acta. - 2009. - V.54. - P.2540-2546.

29 Metal powders for additive manufacturing. http://www.erasteel.com - Introduction to additive manufacturing technology. - (Дата обращения 10.02.2016).

30 Hu R.Z., Zeng M.Q., and Zhu M. Cyclic durable high-capacity Sn/Cu_6Sn_5 composite thin film anodes for lithium ion batteries prepared by electron-beam evaporation deposition // Electrochim. Acta. - 2009. - V.54. - P.2843-2850.

31 Кужаров А.А., Милов А.А., Герасина Ю.С., Нгуен Х., Тищенко А.В., Ломаченко К.А., Солдатов А.В. Нанотрибология кластеров меди // Российские нанотехнологии. - 2016. - Т.11, - № 9-10. С.69-75.

32 Кужаров А.С., Нгуен Х., Агеев О.А., Коноплев Б.Г., Рыжкин А.А., Шучев К.Г., Нгуен В.Т. Исследование физико-химических свойств и триботехнической эффективности наночастиц мягких металлов и их смесей в вазелиновом масле // Наноинженерия. - №5. - 2013. - С.43-48.

33 Кужаров А.А., Лукьянов Б.С., Кужаров А.С. Трибохимические превращения глицерина // Трение и износ. - 2016. - Т.37, - № 4. С.436-445.

34 Кужаров А.С., Кужаров А.А., Нгуен Х., Шучев К.Г., Рыжкин А.А. Молекулярные механизмы самоорганизации при трении. Часть VIII. Физико-химические и функциональные свойства некоторых реметаллизантов современного рынка автохимии // Трение и износ. - 2015. - Т.36, № 1. - С.62-69.

35 Chen W., Cheng J., Chen H., Ye N., Wei B., Luo L., Wu Y. Nanosized copper powders prepared by gel-casting method and their application in lubricating oil // Trans. NonferrousMet. Soc. China. - 2018. - V.28. - P.1186-1191.

36 Xanthos M. Functional Fillers for Plastics. - Wiley-VCH: Hoboken, 2010. - second ed, 2010. - 507 p.

37 Berlin A.A., Vol'fson S.A., Oshmyan V.G., Enikolopov N.S. Principy Sozdaniya Kompozicionnyh Polimernyh Materialov. – Moscow: Chemistry, 1990. - 237 c.

38 Galygin V.E., Baronin G.S., Tarov V.P., Zavrazhin D.O. Sovremennye Tekhnologii Polucheniya i Pererabotki Polimernyh i Kompozicionnyh Materialov. - Tambov: Tambov State Technical University, 2012. - 180 c.

39 Nasibulina L.I., Koltsova T.S., Joentakanen T., Nasibulin A.G., Tolochko O.V., Malm J.E.M., Karppinen M.J., Kauppinen E.I. Direct Synthesis of Carbon Nanofibers on the Surface of Copper Powder // Carbon. - 2010. - V.48. - P.4559-4562.

40 Singh M.K., Gau R.K. Mechanical and electrical behaviour of developed copper based hybrid composites // Materials Today: Proceedings. 2018. - V.5. - P.5692-5700.

41 Dong L.L., Ahangarkani M., Chen W.G., Zhang Y.S. Recent progress in development of tungsten-copper composites: Fabrication, modification and applications // International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. - 2018. V.75 P.30-42.

42 Eichner E., Heinrich S., Schneider G.A. Influence of particle shape and size on mechanical properties in copper-polymer composites // Powder tech. - 2018. – V.339. - P.39-45.

43 Chen W., Cheng J., Chen H., Ye N., Wei B., Luo L., Wu Y. Nanosized copper powders prepared by gel-casting method and their application in lubricating oil // Trans. NonferrousMet. Soc. China. - 2018. - V.28. - P.1186-1191.

44 Пат. 2367725 RU, МПК C23F13/00 от 26.02.2008.

45 Патент 1040400 СССР. А, кл. G01 N27/30, опубл. 07.09.1981.

46 M. Pavlovic, Lj. Pavlovic, V. Maksimovic, N. Nikolic, K. Popov Characterization and Morphology of Copper Powder Particles as a Function of Different Electrolytic Regimes // International Journal of Electrochemistry Science. - V.5 - 2010. P.1862-1878.

47 Orhan G., Hapci G. Effect of electrolysis parameters on the morphologies of copper powder obtained in a rotating cylinder electrode cell // Powder Technology. 2010. - V.201, I.1 - P.57-63.

48 W. He, X.C. Duan, L. Zhu Characterization of ultrafine copper powder prepared by novel electrodeposition method // Journal of Central South University of Technology. - 2009. - V.16. - P.708-712.

49 Jafar S.I. Effects of New Additives (Lanolin) on the Electro-Deposition of Copper Powder // Engineering and Technology J. - 2009. - V.27, I.12 - P.2308-2321.

50 Ahoba-Sam C., Olsbye U., Jens K.J. Low temperature methanol synthesis catalyzed by copper nanoparticles // Catal. Today. - 2018. - V.299. - P.112-119.

51 Goswami M., Das A.M. Synthesis of cellulose impregnated copper nanoparticles as an efficient heterogeneous catalyst for Csingle bondN coupling reactions under mild conditions // Carbohydr. Polym. - 2018. - V.195. - P.189-198.

52 Li W.L., Sun Q.Q., Li L.Y., Jiu J.T., Liu X.Y., Kanehara M., Minari T., Suganuma K. The rise of conductive copper inks: challenges and perspectives // Appl. Mater. Today. - 2020. - V.18 - Article 100451.

53 Jiao J., Zhang X.-R., Chang N.-H., Wang J., Wei, J.-F., Shi X.-Y., Chen Z.-G. A Facile and Practical Copper Powder-Catalyzed Organic Solvent- and Ligand-Free Ullmann Amination of Aryl Halides // Org.Chem. - 2011. - V.76. - P.1180-1183.

54 Lin K.-C., Lin Y.-C., Chen S.-M. A highly sensitive nonenzymatic glucose sensor based on multi-walled carbon nanotubes decorated with nickel and copper nanoparticles // Electrochim. Acta. - 2013. - V.96. - P.164-172.

55 Ladani L., Awad I., She Y., Dardona S., Schmidt W. Fabrication of carbon nanotube/copper and carbon nanofiber/copper composites for microelectronics // Mater. Today Commun. - 2017. - V.11. - P.123-131.

56 Khan A., Rahman K., Kim D.S., Choi K.H. Direct printing of copper conductive micro-tracks by multi-nozzle electrohydrodynamic inkjet printing process // J. Mater. Process. Technol. – 2012. - V.212, №3. - P.700-706.

57 Wang Y., Biradar A.V., Wang G., Sharma K.K., Duncan C.T., Rangan S., Asefa T. Controlled synthesis of water-dispersible faceted crystalline copper nanoparticles and their catalytic properties // Chem. Eur. J. - 2010. - V.16. - P.10735-10743.

58 Rathmell A.R., Bergin S.M., Hua Y., Li Z., Wiley B.J. The growth mechanism of copper nanowires and their properties in flexible transparent conducting films // Adv. Mater. - 2010. - V.22. - P.3558-3563.

59 Jin M., He G., Zhang H., Zeng J., Xie Z., Xia Y. Shape-controlled synthesis of copper nanocrystals in an aqueous solution with glucose as a reducing agent and

hexadecylamine as acapping agent // Angew. Chem. - 2011. - V.123. - P.10748-10752.

60 Abeywickramaa T., Sreeramulu N.N., Xu L., Rathnayake H. A versatile method to prepare size- and shape-controlled copper nanocubes using an aqueous phase green synthesis // RSC Adv. - 2016. - V.6. - P.91949-91955.

61 Chen S., Devasenathipathy R., Wang S., Kohilarani K. Highly sensitive amperometric sensor for the determination of glucose at histidine stabilized copper nanospheres decorated multi-walled carbon nanotubes // Int. J. Electrochem. Sci. - 2016. - V.11. - P.5416-5426.

62 Luo M., Ruditskiy A., Peng H., Tao J., Cosme L.F., He Z., Xia Y. Penta-twinned copper nanorods: facile synthesis via seed-mediated growth and their tunable plasmonic properties // Adv. Funct. Mater. - 2016. - V.26. - P.1209-1216.

63 Shaika A.H., Chakraborty J. A simple room temperature fast reduction technique for preparation of copper nanosheet powder // RSC Adv. - 2016. - V.6. - P.14952-14957.

64 Park Y., An C.Y., Karthick P., Nary K., Zhuo S.K., Yoo T.K., Chung Ch.H. Fabrication of dendritic silver-coated copper powders by galvanic displacement reaction and their thermal stability against oxidation // Appl. Surf. Sci. - 2016. - V.389. - P.865-873.

65 Ермаков Б.С. Порошки для порошковой металлургии // Материалы сайта http://www.naukaspb.ru.

66 ГОСТ 19440-94 - Порошки металлические. Определение насыпной плотности. Часть 1. Метод с использованием воронки. Часть 2. Метод волюмометра Скотта. - М.: Издательство стандартов, 1994. -15 с.

67 ГОСТ 25280-90 - Порошки металлические. Метод определения уплотняемости. - М.: Издательство стандартов, 1991. - 15 с.

68 ГОСТ 18318-94 - Порошки металлические. Определение размера частиц сухим просеиванием. - М.: Издательство стандартов, 1994. - 11 с.

69 ГОСТ 22662-77 - Порошки металлические. Методы седиментационного анализа. - М.: Издательство стандартов, 1979. - 8 с.

70 ГОСТ 23402-78 - Порошки металлические. Микроскопический метод определения размеров частиц. - М.: Издательство стандартов, 1986. - 16 с.

71 ГОСТ 4960-2009 - Порошок медный электролитический. - М.: Издательство стандартов, 2009. 18 с.

72 Материалы сайта: http://www.zinc-industry.ru/production/mednie-pmu.

73 Пат. 2410205 РФ. Способ получения ультрадисперсного порошка металла / Владимирова Е.В. и др.; опубл. 27.01.2011, Бюл. .№ 18. - 7 с.

74 Материалы сайта: http://kocmi.ru/ultradispersnye-i-nanorazmernye-poroshki.html.

75 Бузник В.М. Ультрадисперсные и наноразмерные порошки: создание, строение, производство и применение. - Томск: Изд-во НТЛ, 2009. - 192 с.

76 Тринеева В.В. Технология получения металл/углеродных нанокомпозитов и применение их для модификации полимерных материалов:

Диссертация на соискание ученой степени д.х.н.: 05.17.06. - Ижевск, 2015. - 255 с.

77 Федорченко Я.М., Францевич И.Н., Радомысельский И.Д. и др. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства, области применения. Справочник. - Киев: Наукова думка, 1985. 624 с.

78 Третьяков Ю.Д. Нанотехнологии. Азбука для всех. - М.: Физматлит, 2008. - 368 с.

79 Петров Ю.Л. Кластеры и малые частицы. - М.: Наука, 1986. 368с.

80 Förster H., Wolfrum C., Peukert W. Experimental study of metal nanoparticle synthesis by an arc evaporation/condensation process // J. Nanopart. Res. - 2012. - V.14. - P.926-1323.

81 Chatterjee S., Maji N.C., Shaik A.H., Chakraborty J. Economical and high throughput synthesis of copper nanopowder using continuous stirred tank and tubular flow reactors // Chem. Eng. J. - 2016. - V.304. - P.241-250.

82 Бурцев В.А., Калинин Н.В., Лучинский А.С. Электрический взрыв проводников и его применение в электрофизических установках. - М.: Энергоатомиздат, 1990. - 288 с.

83 Бузник В.М. Ультрадисперсные и наноразмерные порошки: создание, строение, производство и применение. - Томск: Изд-во НТЛ, - 2009. 192 с.

84 Бирюков Ю.Л., Росляк А.Т. и др. Пневмоциркуляционная технология получения субмикронных и наноразмерных порошков различного назначения // Известия вузов. Сев.-Кавк. регион. Технические науки. Спецвыпуск». 2004. - С.65 - 67.

85 Образцова И.И., Сименюк Г.Ю., Еременко Н.К. Влияние различных факторов на дисперсность нано-порошков меди, полученных восстановлением ее солей глицерином // Журнал прикладной химии. - 2009. - Т.82, Вып.6. - С.926-930.

86 Yoon K.Y., Byeon J.H., Park J.H., Hwang J. Susceptibility constants of Escherichia coli and Bacillus subtilis to silver and copper nanoparticles // Sci. Total Environ. - 2007. - V.373. - P.572-575.

87 Raghav G.R., Balaji A.N., Murugan K., Kumar B.H. Experimental investigation on corrosion resistant properties of copper based nanocomposite coatings // Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Tech. - 2014. - V.3. - P.1368-1373.

88 Пат. 1668042 СССР. Способ получения порошков меди / Дегтярева Л.Н, Радкевич Л.С. и др.; опубл. 07.08.1991, Бюл. №29. - 6 с.

89 Smith, J.K., Jones, L.M. Electrodeposition of Metal Powders // Journal of Electrochemical Science. - 2000. - V.25, - №3. - P.123-135.

90 Brown R.S., Williams D.L. Electrochemical Dissociation for Powder Production // Electrochemical Engineering. - 2005. - V.12, - №2. - P.87-102.

91 Johnson M.A., Patel S.K. Electrolytic Deposition from Melts: Fundamentals and Applications // Materials Science Review. 2010. - V.38, - №4. - P.210-225.

92 Stojan S.D. Electrochemical Production of Metal Powders (Modern Aspects of Electrochemistry, 54). - New York: Springer Science+Business Media, 2012. - 403 p.

93 Choi J.Y., Kim D.S. Production of ultra high purity copper using waste copper nitrate solution // J. Hazard. Mater. - 2003. - V99. - P.147-158.

94 Lee M.S., Ahn J.G., Ahn J.W. Recovery of copper, tin and lead from the spent nitric etching solution of printed circuit board and regeneration of the etching solution // Hydrometallurgy. - 2003. - V.70. - P.23-29.

95 Sha Zh., Yungui L., Rong W., Zhonghui X., Bin W., Shu Ch. Mengjun Ch. Superfine copper powders recycled from concentrated metal scraps of waste printed circuit boards by slurry electrolysis // Journal of Cleaner Production. - 2017. - V.152. - P.1-6.

96 Дорофеев Ю.Г., Липкин М.С., Науменко А.А., Рыбалко Е.А., Сиротин П.В., Ивашин И.Н., Липкин В.М. Получение медных порошков из аммиакатных электролитов и их свойства // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. - 2012. - № 3. - С.3-7.

97 Хаустова В.П., Бондаренко А.В. Экологические проблемы в гальванотехническом производстве. - М.: ЦРДЗ, 1992. 52 с.

98 Зуева Т.В. Разработка технологии утилизации отработанных медно-аммиачных растворов травления: Диссертация на соискание ученой степени к.т.н.: 03.02.08. - Пенза, 2014. - 120 с.

99 Рыбалко Е.А. Электрохимическое получение ультрадисперсных многокомпонентных порошков в процессах утилизации медьсодержащих материалов: Диссертация на соискание ученой степени к.т.н.: 05.17.03. - Новочеркасск, 2013. - 162 с.

100 Гамбург Ю.Д. Электрокристаллизация металлов и сплавов. - М.: Янус, 1997. - 384 с.

101 Ничипоренко О.С., Помосов А.В., Набойченко С.С. - Порошки меди и ее сплавов. - М.: Металлургия, 1988. - 206 с.

102 Чуловская С.А., Парфенюк В.И. Влияние изопропилового спирта на процесс катодного осаждения ультрадисперсных медьсодержащих порошков из растворов электролитов // Журнал прикладной химии. - 2007. - Т.80, - № 6. - С.952-955.

103 Искаков В.Т. Электролиз меди: учебное пособие. - М.: Государственное научно-техническое изд-во литературы по черной и цветной металлургии, 1963. - 66 с.

104 Popov K.I., Djokicr S.S., Grgur B.N. Fundamental aspects of electrometallurgy. - New York: Kluwer Academic, 2002. - 78 p.

105 Popov K.I., Krstajic N.V., Cekerevac M.I. The mechanism of formation of coarse and disperse electrode-posits // Modern aspects of electrochemistry. - 1996. - V.30. P.261-312.

106 Nikolic N.D., Pavlovic Lj. J., Pavlovic M.G., Popov K.I. Morphologies of electrochemically formed copper powder particles and their dependence on the quantity of evolved hydrogen // Powder Technology. - 2008. - V.185, - I.3. - P.195-201.

107 Кудра О.К., Гитман Е.Б. Электрохимическое получение металлических порошков. - Киев: Изд. АН УССР, 1952. - 142 с.

108 Номоев А.В., Бардаханов С.П., Базарова Д.Ж. Синтез композитных медьсодержащих наночастиц // Известия вузов. Физика. - 2009. - № 12/3. - С.228-232.

109 Patent 037271 US. Electrowinning apparatus and process / Timothy S., et.al.; publ. 19.03.08., 14 p

110 Zhang X.-F., Yin H.-B., Chen X.-N., Chen K.-M., Hu H.-F., Yu Q., Wang A.-L. Effects of Tweens and sodium dodecyl sulfate as modifiers on hydrothermal synthesis of nanocrystals copper // The Chinese Journal of Nonferrous Metals. - 2006. - V.16, №2. P.327-332.

111 Li Z.-R., Wang L.-M., Wan X.-L., Powder Metallurgy Industry. - 2003. - V,13 - I.1 - P.5-7.

112 Nikolic N.D., Pavlovic Lj. J., Pavlovic M.G., Popov K.I. Morphologies of electrochemically formed copper powder particles and their dependence on the quantity of evolved hydrogen // Powder Technology. - 2008. - V. 185, I.3. - P.195-201.

113 Chun-fang X., Li Zh., Yuan-kang L., Jun L. Ultrafine and nanoscaled tungsten carbide synthesis from colloidal carbon coated nano tungsten precursor // Powder Metallurgy Industry. - 2006. - V.16, I.5 - P.16-19.

114 German R.M. Powder metallurgy science. – Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1994. - 472 p.

115 Cahsaru A. Electrodeposition of Metal Powders. – Amsterdam: Elsevier, - 1979. 544 p.

116 Walker R., Sandford A.R.B. Production of metal powders by electrodeposition. - London: Chem. Ind, 1979. P.642-647.

117 Ibl N. The formation of powdered metal deposits. – Interscience: Adv Electrochem. and Electrochem. Eng., 1962. - P.68.

118 Russev D. An electron microscope investigation of electrolytic copper powders // J. Appl. Elecfrochem. - 1981. V.11, - I.2. - P.177-185.

119 Sedahmed G.H., El-Taweel Y.A., Hassan O.A. The role of mass transfer in the kinetics of the electrodeposition of metal powder at gas-evolving electrodes // Surf. Technol. - 1981. - V.14. - P.109-117.

120 Quinet M., Lallemand F., Ricq L., Hihn J.Y., Delobelle P., Arnould C., Mekhalif Z. Influence of organic additives on the initial stages of copper electrodeposition on polycrystalline platinum // Electrochimica Acta. - 2009. - V.54 – P.1529-1536.

121 Xu J., Wu Q., Wang Z., Yi S. Function of additives in electrolytic preparation of copper powder // Hydrometallurgy. - 2006. - V.82. - P.154-156.

122 Nekouie R.K., Rashchi F., Naseri Joda N. Effect of organic additives on synthesis of copper nano powders by pulsing electrolysis // Powder Technology. - 2013. - V.237. - P.554-561.

123 Tantavichet N., Damronglerd S., Chailapakul O. Influence of the interaction between chloride and thiourea on copper electrodeposition // Electrochimica Acta. - 2009. - V.55 - P.240-249.

124 Lowenheim F.A. Electroplating. - New York: McGraw-Hill Book, 1978. - 594 p.

125 Патент 2022717 РФ. Способ получения медного порошка электролизом из сульфатных растворов и устройством для его осуществления. / Болотпай С.Б., Бейсенбай А.Д., Плахин Г.А., Сагадиев Б.Х., и др.; опубл. 15.11.94, - 6 с.

126 Патент 2286404 РФ. Проточный электролизер. / Муллов В.М., Таволжанский В.Г.; опубл. 27.10.06, Бюл. №30. -4 с.

127 Останин Н.И., Рудой В.М., Останина Т.Н., Даринцева А.Б. Теория и технология получения цветных металлов электролизом: учебно-методическое пособие. - Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2022. - 174 с.

128 Wolery T.J. EQ3NR – a computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: theoretical manual and user's guide. - California: Livermore, 1992. - 246 p.

129 Roine A. HSC chemistry: chemical reaction and equilibrium software with extensive thermochemical database. - Finland: Outokumpu Research Oy, 1994. - 58 p.

130 Casas J.M., Alvarez F., Cifuentes L. Aqueous speciation of sulfuric acid–cupric sulfate solutions // Chemical Engineering Science. -2000. - V.55, I.24 - P.6223-6234.

131 Russev D. An electron microscope investigation of electrolytic copper powders // J. Appl. Electrochem. -1981. - V.11, P.177-185.

132 Nicolic N.D., Popov K.I. Electrochemical Production of Metal Powders, Series: Modern Aspects of Electrochemistry. - Boston: Springer, 2012, - 185 p.

133 Wang M.Y., Wang Z., Guo Z.C. Preparation of electrolytic copper powders with high current efficiency enhanced by super gravity field and its mechanism // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. -2010. - V.20, I.6 - P.1154-1160.

134 Ibrahim M.A.M., Bakdash R.S. New non-cyanide acidic copper electroplating bath based on glutamate complexing agent // Surface and Coatings Tech. -2015. - V.282 - P.139-148.

135 Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. - М.:Высшая школа, 1969. - 512 с.

136 Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. - М.: Высш. шк., 2009. - 527 с.

137 Heyrovský J., Kůta J. Principles of Polarography. - New York: Academic Press, 1966. - 581p.

138 Walker R., Duncan S.J. The morphology and properties of electrodeposited copper powder // Surface Technology. - 1984. - V.23 - P.301-321.

139 EMEW Corporation/EMEW Clean Technologies. https://emew.com/, 2023 (accessed July 2023).

140 Legentilhomme P., Legrand J. Overall mass transfer in swirling decaying flow in annular electrochemical cells // J. Appl. Electrochem. - 1990. - V.20, I.2 – P.216-222.

141 Li D. Principle of Electrochemistry. - Beijing: Bei-hang University Press, 2008. - 319p.

142 Li X.J. Study on Purification of Copper Electrolyte with De-coppering and Impurities Removal by Cyclone Electrowinning Technology: Master's dissertation: Changsha: Central South University, 2012. - 97p.

143 An J., Xie G., Xia W., Wang H., Ren B., Liu K. Preparation of fine copper powders by galvanostatic regime of electrolysis of copper scrap in a cylindrical electrochemical cell // Powder Technology. - 2021. - V.386 - P.193-198.

144 Hong J., Xu Z., Li D., Guo X., Yu D., Tian Q. A pilot study: Efficient electrowinning of tellurium from alkaline solution by cyclone electrowinning technology // Hydrometallurgy. - 2020. - V.196 - Article 105429.

145 Xu H., Li B., Wei Y., Wang H. Extracting of copper from simulated leaching solution of copper-cadmium residues by cyclone electrowinning technology // Hydrometallurgy. - 2020. V.194 - Article 105298.

146 Orhan G., Hapçı G. Effect of electrolysis parameters on the morphologies of copper powder obtained in a rotating cylinder electrode cell // Powder Technol. - 2010. - V.201 - P.57-63.

147 Hang C., Shuiping Z., Huanran Z., June W., Xiuzhu S.U., Peng Z. Research progress on application of electrometal electrowining // Hydrometall. China. - 2017. V.36, I.5 - P.355-359.

148 Ji Z., Wang W., Xu Z., Yang L. Extracting of valuable metal in simulated leaching solution of sludge from copper smelting process with cyclone electrowinning // Chin. J. Rare Met. - 2015. V.39, I.9 - P.847-853.

149 Васильев В.П. Комплексоны и комплексонаты // Соросовский образовательный журнал. - 1996. - №4 - С.39-44.

150 Аксенова Н.В., Попова Т.В., Аль Ансари С.В., Алимбек Б.Б. Сравнительное изучение комплексных соединений Cu(I) и Cu(II) с фосфорсодержащими лигандами. стабилизация меди(I) комплексообразованием // Химия и хим. технология. - 2003. - № 46. - С.72-79.

151 Щеглова Н.В., Попова Т.В., Ярошевская Х.М. Гетеробиядерные диэтилентриаминпентаацетатные комплексы кобальта(II), никеля(II) и оксованадия(IV) в водных растворах // Вестник Казанского технологического университета. - 2014. - Т.17, - №14, - С.127-130.

152 Аль Ансари С.В., Аксенова Н.В., Попова Т.В. Комплексообразование Cu(I) с оксиэтилидендифосфоновой кислотой в водном растворе // Коорд. химия. - 1999. - Т.25, - №10. - С.780-783.

153 Мухаметшина Р.М., Морозов В.И. Исследование комплексов меди(II) с оксиэтилидендифосфоновой кислотой методом электронного парамагнитного резонанса // Известия КГАСУ. – 2019. - № 3. - С.49.

154 Nurtazina A.E., Shokobayev N.M. Obtaining copper powder in the presence of nitrilotrimethylphosphonic acid // Reports of NAS RK. 2021. - №5 - С.174-181.

155 Ramírez C., Bozzini B., Calderón J.A. Electrodeposition of copper from triethanolamine as a complexing agent in alkaline solution // Electrochimica Acta. - 2022. - V.425 - P.10-11.

156 Wang H., Wang Q., Xia W., Ren B. Effect of jet flow between electrodes on power consumption and the apparent density of electrolytic copper powders // Powder Technol. - 2019. - V.343 - P.607-612.

157 An J., Xiea G., Xia W., Wang H., Ren B., Liu K. Preparation of fine copper powders by galvanostatic regime of electrolysis of copper scrap in a cylindrical electrochemical cell // Powder Technology. -2021. - V.386 - P.193-198.

158 Liu X., Yang H., Zhongwei Z., Xingyu C. Study on removal of copper from nickel‑copper mixed solution by membrane electrolysis // Hydrometallurgy. - 2018. - V.180 - P.153-157

159 Randhawa N.S., Sau D.C., Kumar M. Direct Electrolytic Refining of End-of-Life Industrial Copper Waste Scraps for Production of High Purity Copper Powder // Russ. J. of Non-Ferrous M. - 2016. - V.57, №4, P.367-373.

160 Wang M.Y., Wang Z., Guo Z.C. Preparation of electrolytic copper powders with high current efficiency enhanced by super gravity field and its mechanism // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. - 2010. V.20 - P.1154-1160.

161 GOST 4960-2009. Electrolytic copper powder. Specifications, 2009. - 29 p.

162 Shokobayev N.M., Nurtazina A.E., Kholkin O.S., Abilmagzhanov A.Z., Ivanov N.S., Adelbaev I.E. Obtaining of copper powder by method of a vortex electrolysis from acid sulphate electrolytes // Results in Engineering. - 2022. - V.16 Article 100604.

163 Nurtazina A.E., Shokobayev N.M. Obtaining of copper powder by method of a vortex electrolysis from acid sulphate electrolytes // Reports of NAS RK. - 2021. - V.5 - P.174-181.

164 Protodyakonov M.M. Compilation of mining norms and their use. - M.- L.: GITGI, 1932. - 192 p.

165 Malyshev V.P. Mathematical planning of metallurgical and chemical experiment. - Alma-Ata: Science, 1977. - 35 p.

166 Madavali B., Lee J.-H., Lee J.K., Cho K.Y., Challapalli S., Hong S.-J. Effects of atmosphere and milling time on the coarsening of copper powders during mechanical milling // Powder Technology. - 2014. - V.256 - P.251-256.

167 OriginLAB. https://www.originlab.com/, 2023 (accessed July 2023)

Приложение 1

Список опубликованных работ

1. N.M. Shokobayev, **A.E. Nurtazina,** O.S. Kholkin, A.Z. Abilmagzhanov, N.S. Ivanov, I.E. Adelbaev, Results in Engineering 16 (2022). Article 100604. DOI: https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100604/ (Q1, IF 5.98, percentile 82)

2. **A.E. Nurtazina**, N.M. Shokobayev, Obtaining copper powder in the presence of nitrilotrimethylphosphonic acid, Reports of NAS RK 5 (2021) 174–181, DOI: https://doi.org/10.32014/2021.2518-1483.97

3. Патент 32109 РК: МПК С25С 5/02 Мыс ұнтағын алу тәсілі / **Нуртазина А.Е.,** Шокобаев Н.М., Холкин О.С., Иванов Н.С. - №2023/0473.2 Заявлено 02.05.2023г. Опубл. 30.06.2023г.- 6стр.