

при который отмечается общая тенденция: с увеличением «времени контакта» - уменьшение автобензина.

Для зависимости газообразования от «времени контакта» сырья на испытуемых катализаторах при температурах 450-500⁰С общей закономерностью является возрастание газа с увеличением «времени контакта». Частное рассмотрение кривых показывает, что на катализаторах, изготовленных на базе цеолита «У» (АШНЦ-3 и ЦЕОКАР-2), наблюдается большее газообразование.

Таким образом, применение цеолитсодержащих катализаторов при крекинге эмбинских нефтей позволяет значительно повысить выход мотобензина по сравнению с промышленным катализатором при заметном уменьшении содержания кокса.

Литература

1. Norton C.J. The catalytic effect zeolites with the atoms of K and Na in the oil retiming // Chem. Ind .- 1982.- 6, 258, 10. –P. 24-25.
2. Weisz P.B., Frilette V.I. Cracking of n-paraffins on zeolite –containing catalysts //J. Phys. Chem.-2000.-Vol 44.- P. 382-385.

ЕМБИ МҰНАЙЛАРЫН ЦЕОЛИТ ҚҰРАМДЫ КАТАЛИЗАТОРЛАРДА КРЕКИНГТЕУ АРҚЫЛЫ АЛЫНҒАН ӨНІМДЕРДІҢ КӨМІРСУТЕКТІК ҚҰРАМЫНА ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ ҮРДІСТІҢ ПАРАМЕТРЛЕРІНІҢ ӘСЕРІ

А.Т. Ягудеев, Е.М Шайқутдинов

Ембі мұнайларын цеолит құрамды катализаторларда крекингтеу арқылы алынған өнімдерге технологиялық үрдістің параметрлерінің әсері зерттелген. Цеолитқұрамды катализаторларды қолдану өндірістік катализатормен салыстырғанда мотобензиннің шығымын әдеуір өсіруге және кокс мөлшерін азайтуға мүмкіндік беретіндігі көрсетілген.

THE INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS FOR HYDROCARBON COMPOSITION OF THE PRODUCT OBTAINED BY CRACKING EMBA OIL ON ZEOLITE-CONTAINING CATALYSTS

A.T. Yagudeev, E.M. Shaikhutdinov

The influence of technological parameters of the product obtained by cracking Emba oil on zeolite-containing catalysts. It is shown that the use of zeolite catalysts can significantly improve the yield of motobenzina compared with the industrial catalyst, with a marked decrease in the content of the coke.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ МЕДИ

Б.Б. Демеев, В.П. Дзекунов, М.К. Наурызбаев
Каз НУ имени аль-Фараби

Изучение влияния различных этапов в процессе электрокристаллизации представляет очень сложную экспериментальную задачу, и для электроосаждения меди еще не получен однозначный вывод. В статье рассмотрены различные подходы к электрохимическому получению ультрадисперсных порошков меди и проведен их сравнительный анализ.

В связи с изобретением сканирующего туннельного (зондового) и атомно-силовых микроскопов, позволяющих заглянуть в микромир на уровне кластеров атомов /1, 2/, появилась возможность получения наноматериалов с заданными свойствами. Следует отметить, что так называемые наноматериалы (т.е. объекты, у которых размерность в одном из измерений не превышает 100 нм) были известны науке давно, но название наноматериалы они получили только в последнее время. Материалы, относящиеся к исследованиям одномерных, или нитеобразных, кристаллов (1D) и двумерных (2D или монослойных осадков), явились базой для дальнейшего развития науки о наноматериалах.

Как известно, разряд ионов металлов сопровождается образованием первичных продуктов реакции еще не выделившихся в объемную фазу, находящихся в адсорбированном состоянии частиц – адатомов, которые образуют монослой с последующей агрегацией атомов. При электроосаждении меди, как отмечалось в работах [3-5], вклад активационной поляризации по сравнению со стадией

кристаллизации очень значителен [6]. Однако введение некоторых поверхностно-активных веществ (ПАВ) в электролиты осаждения меди при благоприятном изменении структуры катодного осадка не сопровождается сколь-нибудь значительным увеличением поляризации, как например в случае полиакриламида. Эти вещества влияют непосредственно на стадию кристаллизации [7], сказываясь на морфологии роста и текстуре осадка. Также ясно, что ПАВ, влияющие на активационную поляризацию, влияют и непосредственно на стадию кристаллизации [8].

Бокрис [9], исходя из рассмотрения диаграмм потенциальная энергия-расстояние, постулировал, что при электроосаждении металла переносимой частицей является анион, а не адатом, поскольку энергия активации переноса из гидратированной формы в растворе в незаряженную частицу слишком велика, поэтому такой перенос не может быть осуществлен с заметной скоростью. Достижение ионами места встраивания возможно двумя путями: а) вслед за переносом иона через двойной слой следует поверхностная диффузия аниона к участку и внедрение его в решетку кристалла; б) перенос иона из обкладки двойного слоя со стороны раствора осуществляется непосредственно на участок роста поверхности.

Оценка вклада каждого из этих этапов в процесс электрокристаллизации представляет очень сложную экспериментальную задачу и для электроосаждения меди еще не получен однозначный вывод. Бокрис полагает, что поверхностная диффузия остается стадией, определяющей скорость процесса при низких плотностях тока (т.к. вблизи равновесного потенциала стандартная свободная энергия активации реакции переноса некоторых простых катионов металлов мало отличается от стандартной свободной энергии активации поверхностной диффузии). Тогда как стадия переноса заряда будет определять скорость при большой катодной поляризации [10].

На чужеродных подложках (Pt, Pd, стеклоуглерод, пирографит, Ti и др.) процесс разряда ионов меди возможен при потенциалах более положительных, чем равновесный потенциал данной системы и потенциал стационарного осаждения металла (т.н. субпотенциальное осаждение субмонослоев при UPD – underpotential deposition, т.е. образование адатомов M_{ad} происходит при потенциалах положительнее равновесного потенциала пары M/M^{z+}). Это происходит за счет того, что энергия связи между металлом-субстратом и атомом-адсорбатом (медь) оказывается значительно больше, чем между атомами в фазе адсорбата. Субпотенциальное осаждение представляет большой интерес, т.к. позволяет проследить влияние ПАВ на состояние поверхности электрода и латеральное взаимодействие атомов меди [11].

Метод цикловольтамперометрии при достаточно высоких скоростях развертки (50 мВ/с и выше) имеет определенное преимущество при изучении образования адатомов меди на поверхности электрода до того, как оказывается термодинамически возможным образование фазовой меди, т.е. при UPD-потенциалах. Авторами, изучавшими методами ЦВА и ступенчатого изменения потенциала влияние концентрации ионов Cu^{2+} на процесс электроосаждения меди на стеклоуглеродной подложке из растворов сульфата меди в 0,5М H_2SO_4 , показано, что осаждение меди при значениях потенциалов положительнее равновесного наблюдается при $[Cu^{2+}] < 10^{-3}$ М [12].

Behm R. [13], изучавший структуру адсорбционных слоев металла методом сканирующей туннельной микроскопии “in situ” на поверхностях Au(100), Au(110), Au(111) и Pt(110) установил, что электроосаждение Cu на всех этих поверхностях приводит к формированию упорядоченных адсорбционных слоев, структура которых может отличаться от структуры, формирующейся при осаждении меди из газовой фазы.

Авторы работы [14], исследовавшие “in situ” методом сканирующей туннельной микроскопии и ЦВА монослой меди, полученные при субпотенциальном осаждении из раствора $5 \cdot 10^{-3}$ М +0,05М H_2SO_4 на поверхности Pt (111), установили, что они имеют структуру $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, отличающуюся от эпитаксиальной структуры монослоя Cu, осажденного из вакуума. Они полагают, что такое различие обусловлено присутствием в растворе адсорбирующихся анионов SO_4^{2-} и HSO_4^- .

В работе [15] с использованием растровой электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучались начальные стадии электроосаждения Cu на стеклоуглеродном (СУ) электроде из сернокислых растворов. Установлено, что кристаллообразование электролитической меди на СУ-подложке, с которой ее атомы образуют слабую связь протекает через метастабильные состояния по следующему пути: адатомы меди – кластеры атомов меди – поверхностные фрактальные агрегаты кластеров – кристаллиты.

После катодной поляризации при последующей развертке в анодном направлении со скоростью 50 мВ/с в растворе $1 \cdot 10^{-2}$ М $CuSO_4 + 0,5$ М H_2SO_4 фиксируется несколько пиков растворения меди [16]. Десорбция адатомов меди характеризуется двумя пиками, которые, по

мнению авторов, свидетельствуют как о наличии на поверхности электрода различных дискретных адсорбционных центров, так и об образовании новых адатомных слоев. Авторы [17], изучившие электровосстановление Cu^{2+} на Pt из растворов состава $(2-6) \cdot 10^{-5} \text{M CuSO}_4 + 0,2 \text{M H}_2\text{SO}_4$ методом ВДЭ с кольцом при скорости развертки 1 В/мин зафиксировали три катодных пика восстановления и три анодных пика окисления меди. Два из этих процессов восстановления (окисления) ассоциируют с образованием (удалением) монослоя меди, находящейся в контакте с платиновой поверхностью. При растворении монослойных осадков Cu^+ не фиксируется на кольцевом электроде в отличие от объемного осадка. Авторы полагают, что процессы $\text{R}_1\text{-Ox}_1$ и $\text{R}_2\text{-Ox}_2$ на платине не могут быть приписаны образованию интерметаллических соединений или твердых растворов, а относятся к осаждению меди на места поверхности платины с различной активностью.

Breiter [18] отмечает, что тонкие слои меди, которые не обладают свойствами объемного осадка, формируются на платинированной платине из раствора $1 \cdot 10^{-2} \text{M CuSO}_4 + 0,5 \text{M H}_2\text{SO}_4$ при потенциалах на 30 мВ положительнее равновесного. Методом снятия анодных кривых заряжения после предварительного осаждения меди зафиксировано три области анодного растворения субпотенциально осажденной меди, соответствующих, по мнению автора, удалению сильно связанной $\text{Cu}_{\text{ад}}$, слабо связанной $\text{Cu}_{\text{ад}}$ и кластеров меди при толщине до 5-монослоев.

Conway и соавт. [19], изучившие окисление завершеного монослоя меди на платиновой подложке, связали наличие трех пиков десорбции адатомов меди с наличием мультиплетных энергетических состояний для адатомов меди на поверхности Pt. При этом латеральное электростатическое отталкивание между адатомами значительное (так как наличие разности в электроотрицательности между подложкой и ад атомами приводит к образованию поверхностных диполей, отталкивающих ближних соседей, припятствуя их орбитальному перекрытию с субстратом). Исходя из этого, более положительный анодный пик десорбции, ассоциируемый с сильным взаимодействием подложка-адсорбат, связан с десорбцией ад атомов, осажденных в условиях минимума энергии, т.е. с наиболее благоприятным перекрыванием орбиталей. И, наконец, третий пик – для еще более слабого взаимодействия для мест с максимальным отталкиванием.

Авторами работы [20] рассчитаны параметры латерального (бокового) взаимодействия g , исходя из зависимости полуширины пика от g для десорбции адатомов меди, осажденной на поликристаллической платине из электролита $5 \cdot 10^{-5} \text{M CuSO}_4 + 0,5 \text{M H}_2\text{SO}_4$ при $v = 2 \text{ В/с}$. Анодная вольтамперограмма растворения меди, осажденной в субпотенциальной области, была разложена при помощи процедуры деконволюции на 4 пика окисления монослоя меди и плюс 2 пика окисления объемной фазы меди. Сумма четырех пиков полностью совпадает с экспериментальной кривой. Низкое значение g для первого пика объясняется главным образом тем, что атомы Cu соседствуют с атомами H, адсорбированными на поверхности электрода (маленький размер H и низкая величина плотности заряда диполей образованных на поверхности), тогда как другие пики соответствуют монослоям с соседствующими атомами меди, которые размещаются в соответствии с различным вкладом кристаллографических ориентаций с различным решеточным взаимодействием.

Авторами [21] методом фарадеевского импеданса определены параметры стадии электрокристаллизации меди на поликристаллическом медном электроде из сернокислых растворов, содержащих $0,05-0,5 \text{M CuSO}_4 + 0,5 \text{M H}_2\text{SO}_4$. Концентрация адатомов меди, определенная из спектра импеданса на высоких частотах, возрастает при отклонении потенциала к более отрицательным значениям, поверхностная диффузия адатомов Cu ускоряется при одновременном торможении их встраивания в места роста при увеличении скорости электродного процесса. Подтверждены данные о том, что в процессе стадийного разряда происходит частичный перенос заряда и адатомы меди сохраняют в среднем 40% своего заряда.

Авторами [22] показано, что валентность при UPD-осаждении меди на Pt близка к +1, что подразумевает частичный перенос заряда. McVreen и соавт. [23] полагают, что осаждение меди при UPD-потенциалах происходит через частичное заполнение пустых вакансий d-связи. Адсорбированные частицы Cu^+ способствуют адсорбции бисульфат-ионов (HSO_4^-). В работе [24] изучен процесс электроосаждения меди из подкисленных растворов CuSO_4 на платиновом электроде при потенциалах положительнее нернстовского. Высказано предположение, что электроосажденный слой состоит из адсорбированных адатомов и одновалентных ионов меди, причем их соотношение зависит от условий осаждения, в частности от скорости развертки потенциала. В присутствии сульфата натрия наблюдается увеличение скорости процесса, что авторы приписывают каталитическому ускорению химического восстановления Cu^{2+} -ионов до $\text{Cu}_{\text{адс}}^+$ и $\text{Cu}_{\text{адс}}^0$.

Японские ученые [25] исследовали образование адатомов меди на тонкопленочном золотом электроде методом кварцевых микровесов в растворах 50 мМ H_2SO_4 и 100мМ HClO_4 с добавками 10

мкм CuSO_4 или $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, соответственно, установлено, что в области средних заполнений реализуется постоянное соотношение $\text{Cu}:\text{HSO}_4^-(\text{ClO}_4)$, близкое к 2. В работе [26] показано, что при электрохимическом осаждении меди в субпотенциальной области на поверхности монокристалла Pt(111) в отсутствие хлорид-иона образуется Cu_2O . Расстояние $d(\text{Cu}-\text{O})$ составляет $2,16 \pm 0,01 \text{ \AA}$, а $d(\text{Cu}-\text{Cu})$ составляет $2,59 \pm 0,03 \text{ \AA}$. В присутствии Cl^- образуется более компактный слой меди. Сделан вывод, что хлорид-ион действует как “защитный” верхний слой, мешающий адсорбции кислорода.

Авторами [27], изучавшими начальные стадии электрокристаллизации меди “in situ” методом тонкой структуры рентгеновского поглощения из растворов $0,1 \text{ M KClO}_4 + 10^{-3} \text{ M HClO}_4 + x \text{ M KCl} + x \text{ M Cu}(\text{ClO}_4)_2$, обнаружен дихронизм, связанный с бислоем в котором адатомы Cu покрыты Cl^- -ионами. В зависимости от природы адсорбата ингибируют только монослойное либо и монослойное и объемное осаждение. Ранее в литературе на этот аспект не обращалось пристального внимания, т.к. обычно в присутствии ПАВ исследуют более высокое катодное перенапряжение. В работе [28] показано, что на поверхности электрода Au(111) модифицированной самоорганизованными монослоями пропантиола (ПТ), нанесенных предварительным выдерживанием в этанольном растворе. В области положительнее равновесного потенциала системы Cu/Cu^{2+} из сернокислого раствора 1 mM Cu^{2+} осаждаются смешанные адслои ПТ- Cu, причем восстановительная десорбция ПТ из них сильно затруднена по сравнению с десорбцией из индивидуальных слоев.

В работе [29] изучено воздействие ряда ПАВ, которые включают в свою структуру пиридиновый цикл $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ -, на осаждение меди как до достижения равновесного потенциала, так и при значениях превышающих его. В качестве рабочего электрода был использован поликристаллический платиновый электрод, который предварительно экспонировали в растворе адсорбата, а затем переносили в чистый электролит и циклировали. Воздействие пиридина, 2,2- и 4,4-бипиридина, 4-фенилпиридина и 1,2-бис(4-пиридил)этана проявляется в снижении количества электричества, рассчитанного из пиков растворения меди из-за блокировки поверхности электрода. Однако пирозин $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2$ оказывает особое воздействие, характеризуемое сдвигом потенциала осаждения в более положительную область, обусловленную низким расположением π -орбиталей, вследствие чего пирозин выступает как эффективный мостиковый лиганд. Серусодержащие адсорбаты 2- и 4-меркаптопиридин полностью подавляют осаждение меди в области потенциалов положительнее «нернстовского» и увеличивают перенапряжение осаждения фазовой меди примерно на 150 мВ. Таким образом, монослой меди полностью замещается пленкой меркаптопиридина. Сдвиг равновесного потенциала в анодную область авторы объясняют как результат взаимодействия добавки с платиной и образованием сульфида.

Авторами [30] изучено влияние добавок Cl^- , тиомочевины, 4,7-дитиоацетил-1,10-динатрийсульфоната (ДТДАС) на субмонослойное осаждение меди на монокристаллической поверхности платины. Обнаружено, что в присутствии Cl^- осаждение адатомов меди происходит более обратимо, а соответствующие пики сдвигаются в отрицательную сторону на грани Pt(100) и положительную на гранях Pt(111) и Pt(110). Добавки тиомочевины и ДТДАС приводят к резкой необратимости процессов с участием меди, причем различия кристаллографической ориентации в их присутствии практически не проявляются. Авторы предполагают качественную смену осаждения Cu на поверхности плотного органического адслоя с последующим вытеснением ПАВ адатомами на островковых участках.

Авторы [31] методом электрохимической сканирующей микроскопии исследовали электроосаждение меди на поверхности Au(111), покрытой самоорганизующимися монослоями тиолов с различной длиной цепи ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SH}$, где $n=1,2\dots 21$). Молекулы тиолов образуют квазикристаллическую структуру с мультидоменным расположением. Монослои тиолов сильно влияют на электроосаждение меди. Независимо от длины цепи в области потенциалов субмонослойного осаждения наблюдалось образование наночастиц меди диаметром 2-5 нм и высотой в один атомный слой Cu, равномерно распределенных на поверхности. Достигается максимальная плотность кластеров меди. При электроосаждении в области потенциалов более отрицательнее «нернстовского», монослои тиолов с длинной цепью предотвращают рост уже существующих кластеров, а на монослоях тиолов с короткой цепью наблюдается 2D рост осадка меди.

Таким образом из анализа литературы следует, что исследование влияния добавок несомненно представляет большой интерес в свете требований новых технологий. Полученные электролитическим способом в присутствии ПАВ порошки меди обладают улучшенными физико-механическими свойствами и повышенной коррозионной стойкостью.

На рубеже 20-21 веков резко выросла потребность в ультратонких и ультрадисперсных материалах из металлов, т.е. объектов у которых размерность в одном из измерений не превышает

100 нм (нанопорошки, нанопроволочки и наностержни). Здесь предъявляются жесткие требования к унификации размерности и состава получаемых осадков [32-37]. Метод электролитического осаждения является одним из наиболее технологичных и эффективных методов для производства наноматериалов. При электролитическом осаждении нанопроволочек и стержней используют т.н. темплейты или шаблоны с одинаковыми размерами каналов, в качестве таковых применяют полимерные пленки с отверстиями, полученными ионной бомбардировкой, и мембраны из алюминия анодной окиси (ААО). В первых из них применяются постояннотоковое осаждение, в ААО переменнотоковое (синусоидальное) осаждение или осаждение пульсирующим током [38-49].

Порошки меди широко используются в различных отраслях промышленности, и потребность в них довольно велика, несмотря на высокую стоимость (на порядок выше, чем электролизной меди). Электролитические медные порошки применяют для производства изделий с повышенным требованием к чистоте материала и проводимости [50]. Медные изделия конструкционного назначения обычно производят из электролитических порошков с дендритной формой и размером частиц – 160 нм (обычно марки ПМС-Н и ПМС-В. Высокочистые порошки меди, полученные электролизом, обладают уникальными свойствами [51].

Определяющим в механизме возникновения рыхлых осадков является близкая к нулю концентрация ионов металла в прикатодном слое и связанный с этим полный беспорядок возникновения кристаллов, отсутствие тангенциального потока диффузии в прикатодном слое электролита. Предполагалось также, что причиной образования рыхлых катодных осадков являются затруднения на стадии кристаллизации, связанные с замедленностью поверхностной диффузии атомов к местам роста кристаллической решетки, когда этот процесс становится в энергетическом отношении менее выгодным, чем образование трехмерных зародышей на активных участках для разряда ионов металла. Большинство исследователей связывают образование рыхлых осадков с достижением предельной плотности тока на катоде и снижением концентрации разряжающихся ионов в прикатодном слое до нуля. При исследовании катодной поляризации и изменении емкости двойного электрического слоя при электроосаждении меди из сернокислого электролита было установлено, что образование рыхлого осадка начинается по достижении предельной плотности тока, а выделение водорода после перестройки компактного осадка в рыхлый.

Для получения дисперсных отложений необходим режим электролиза, отвечающий области предельного тока, что обусловлено следующими обстоятельствами. Отрицательное выравнивание, как и положительное выравнивание зависит от процессов массопереноса в прикатодном слое. Если геометрический масштаб элементов микропрофиля катодной поверхности не превышает существенно среднюю эффективную толщину диффузионного слоя, то скорость диффузии из объема раствора к микровыступам будет всегда выше, чем к углублениям. Отрицательное выравнивание обычно бывает обусловлено диффузионными ограничениями скорости восстановления ионов металла, диффузионный контроль становится преобладающим по мере приближения к предельному току [52].

На качество порошков влияют операционные условия и состав электролита [53]. К первым относятся: температура, скорость циркуляции электролита, размер, тип и материал электродов и их расположение, интервал съема порошка. В диапазоне плотностей тока $650 - 10.500 \text{ А/м}^2$ при линейно возрастающей плотности тока со скоростью $8.000 - 10.000 \text{ А/м}^2$ час из электролита, содержащего сульфат никеля до $10 \text{ г/л NaCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ в присутствии ПАВ, размер частиц получаемого порошка уменьшается от 100 мкм до $0,8 \text{ мкм}$ [54].

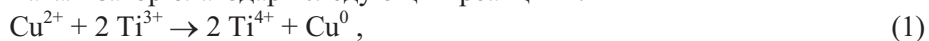
Перемешивание прикатодного слоя водородом увеличивает предельный ток. Повышение температуры увеличивает выход по току и уменьшает напряжение на ванне. Однако сильное повышение температуры опять-таки экономически нецелесообразно, и к тому же увеличивается размер частиц порошка по сравнению с низкими температурами. Поэтому обычный рабочий диапазон температур $25-60^\circ\text{C}$ [54]. При достижении $i_{\text{пред}}$ растущие микровыступы принимают форму дендритов. Плотность предельного тока, необходимая для осаждения губчатого осадка, понижается с уменьшением концентрации иона металла-деполяризатора и повышается с увеличением температуры и скорости перемешивания электролита.

Опытным путем установлено, что оптимальный интервал съема порошка-15-60 мин [55]. Образование рыхлого осадка (увеличение площади) приводит к снижению истинной плотности тока [56]. Поэтому авторами работы [54] предложено изменять плотность тока по определенному алгоритму по мере протекания электролиза. Главным фактором при формировании порошков является состав электролита. Концентрация меди в электролите должна быть достаточно низкой, чтобы предотвратить адгезию осадка. В оптимальной области концентраций максимальный выход по

току составляет 92% (для интервала 23-33 г/л). Насыпная плотность порошка и размер частиц увеличивается с увеличением концентрации меди. Однако при концентрациях ниже 3 г/л осаждается сплошной осадок с низким выходом по току вместо порошка. Высокое содержание кислоты является благоприятным фактором для осаждения порошков меди. Максимальный выход по току отмечен для концентрации кислоты 120 г/л. Дальнейшее повышение концентрации кислоты может привести к пассивированию электрода.

Что касается влияния добавок, в производстве применяются только добавки хлорида [57]. В водных растворах электролитов размеры полученных частиц распределены в широком интервале. Введение в электролит изопропилового спирта приводит к перераспределению гранулометрического состава порошка в сторону увеличения доли самой мелкой фракции (менее 100 нм) [58]. ПАВ заметно тормозят рост кристаллических зародышей, способствуя повышению дисперсности порошка. Благодаря адсорбции ПАВ, в образующихся кристаллических зародышах замедляется процесс восстановления ионов меди и снижается межфазное натяжение [59]. Предполагается, что такие добавки, как желатин или глюкоза, адсорбируясь в приэлектродном слое, тормозят выделение водорода, способствуют образованию тонкого порошка, однако требуется понижать плотность тока [57-59]. Следует отметить вклад казахстанских ученых в разработку данной проблемы [54-61].

В работах [55] исследуются различные добавки в электролит. В работе [54] использована двойная соль титанилсульфата аммония. Показано, что трехвалентный титан при восстановлении никеля и меди ведет себя как катализатор благодаря следующим реакциям:



Это означает, что трехвалентный титан восстанавливает медь в растворе, окисляясь до четырехвалентного, который, в свою очередь, восстанавливается на катоде. При восстановлении ионов меди в объеме раствора получается мелкодисперсный порошок меди. В работе [56] использованы поверхностно-активные свойства димера танацехола Т-4. Электролизом при плотности постоянного тока 1000-2000 А/м² и температуре 40-60 °С получают порошки с размерами частиц 5-60 мкм.

Авторами работы [57] предложен способ получения медного порошка путем поляризации медного и титанового электрода промышленным переменным током. Концентрация медного купороса в электролите составляет 15-35 г/л, соотношение плотности тока на титановом и медном электродах – 25:1-100:1. Суть метода заключается в том, что порошок, полученный в катодном полупериоде, частично растворяется в анодном полупериоде, благодаря чему порошок растворяется и измельчается так, что размеры частиц составляют 10-20 мкм. В расчете на катодный полупериод выход по току при электролизе по этому способу составляет 97,58%. В дальнейшем способ был модернизирован [58,59].

При электролизе промышленным переменным током в растворе хлорида одновалентной меди также происходит образование порошка металла [60]. В данном случае при концентрации соляной кислоты выше 50 г/л образующийся порошок практически сразу растворяется. В работе Жылысбаевой Г.Н. [61] также применяется переменный промышленный ток, а осаждение ведется на титановом катоде с медным анодом. При этом повышение плотности тока до 40-60 кА/м² повышает выход меди по току, а дальнейшее повышение снижает эту величину. Показано, что образование порошка происходит в катодном полупериоде, а в анодном на поверхности электрода формируются оксидные пленки различного состава. Эти оксидные пленки обладают полупроводниковыми свойствами, поэтому переменный ток протекает через электрод только в катодном полупериоде, восстанавливая ионы меди до металла. Показано, что применение переменного тока приводит к образованию дендритной структуры с острыми кристаллами-веточками. Средний размер частиц порошка около - 10 мкм.

Литература

1. Г.Бинниг, Г.Рорер. Сканирующая туннельная микроскопия - от рождения к юности. Усп. физ. наук, 1988, т.154, с.261-278. [G.Binnig, H.Rohrer. Scanning Tunneling Microscopy -From Birth to Adolescence: Nobel Lecture. Stockholm December 8, 1986.]

2. L.A.Wenzler, T.Han, R.S.Bryner, and T.R.Beebe. An integrated scanning tunneling, atomic force and lateral force microscope. Rev.Sci.Instrum., 1994, v.65, p.85-88.

3. Demeev B.B., Nurmanova R.A., Nauryzbayev M.K. Electrodeposition of copper on a copper electrode, modified film of organic adsorbate. Metal separation technologies III Symposium in Honor of prof.L.Hollapa Copper Mountain, Colorado, June 20-24, 2004.
4. Demeyev B.B., Mogilnyi V.V., Nauryzbayev M.K. Electrodeposition of copper on a copper electrode. Abstracts of Papers, 236th ACS National Meeting, Philadelphia, PA, United States, August 17-21, 2008.
5. E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz. Electrochemical Phase Formation and Growth. An Introduction to the Initial Stages of Metal Deposition. VCH, Weinheim, 1996.
6. Гамбург Ю.Д., Гоглиш-Клушева М.В. /О природе перенапряжения при электроосаждении меди из сернокислых растворов // Электрохимия. -1996, 32, N5, С.660-662.
7. Астахова Р.К., Беленький А.Б., Красиков Б.С. /Поведение некоторых ПАВ в условиях электрорафинирования меди (зависимость поляризационных эффектов, обусловленных введением ПАВ от концентрации их в растворе). // Ж. прикл. химии. - 1990, т.63, №5, С.1028-1032.
8. Fabricius G., Kornutti K., Sandholm G. / Influence of thiourea on nucleation of copper from acid sulfate solutions. //Electrochim. Acta. – 1994, v.39? N 16, P.2353-2357.
9. Бокрис Дж., Дамьянович А. Механизм электроосаждения металлов. В кн.:Современные аспекты электрохимии. Под ред. Бокриса Дж. И Конуэя Б. – М.:Мир, 1967, С.267.
10. Демеев Б.Б., Нурманова Р.А., Наурызбаев М.К. Кинетика электроосаждения меди в присутствии серусодержащих веществ на ртутном электроде //Вестник КазГУ, сер.хим., 1996, №6, -С.49-56
11. Данилов А.И., Молодкина Е.Б., Полукаров Ю.М. Начальные стадии электрокристаллизации меди из сульфатных электролитов. Циклическая вольтамперометрия на платиновом дисковом электроде с кольцом. //Электрохимия, 2000, № 9, С.1118-1129.
12. Vimagra I., Crouiser J. /Эл. осаждение меди из сульфатных растворов. Влияние концентрации ионов меди. //C.r.Aca.sci. – 1988, Ser.2, 307, N1, P.13-16 (РЖХим88 23Б3380).
13. Behm R.J. /Структура субпотенциальных адсорбционных слоев , исследованных методом сканирующей туннельной микроскопии. // Struct. Electrified Interface. – Asilomar, Calif. 16-21 Sept. 1991. – 36, N 11-12, pp 1893-1894/.
14. Sashikata K., Furuya N., Itaya K. /Сканирующая туннельная микроскопия in situ субпотенциального осаждения меди на Pt(111) из сернокислых растворов. // J. Electroanal. Chem. – 1991. – 316, N 1-2, pp 361-368. (РЖХим 92, 9Б3213)
15. Джюеве А., Ясулайнен В. /Исследование начальных стадий электроосаждения меди из сернокислых растворов меднения на стеклоуглероде при низких перенапряжениях. //Химия – 1992, №1, С.38-53.
16. Дамаскин Б.Б. Практикум по электрохимии. М.:Изд-во МГУ. 1990. - С.22.
17. Tindall G.W., Bruckenstein S. /A Ring-Disk Electrode Study of the Electrochemical Reduction of Copper (II) in 0.2M Sulfuric Acid on Platinum. //Electrochim. Acta – 1989, v.34, P. 1119-1122.
18. Breiter M.W. / Transition from chemisorbed copper layers to bulk deposited on platized platinum in sulfuric acid solutions. // Electrochim. Acta. - 1989, v.34, N 34, pp 1119-1122.
19. Conway B.E., Marshall S. //Electrochim. Acta. - 1983, 28, 1003.
20. Mascaro L.H., Machado S.A.S., Avaca L.A. / Demonstration of lateral interaction parameters for copper monolayers deposited on polycrystalline platinum. //J. Chim. Soc., Faraday Trans., 1997, 93 (15), 2577-2582.
21. Исаенко Э.В., Куприк А.В., Трофименко В.В. /Фарадеевский импеданс стадии электрокристаллизации меди. // 4. Укр. респ. конф. по электрохимии, Харьков, дек.1984, Тез. Докл.Киев, 1984, 54.
22. Wünsche M., Meyer H., Schumacher R//Electrochim. Acta. – 1995, v.40, p 629.
23. McBreen J., O'Grady, Tourillon G., Dartyge E., Fontaine A. // J.Electroanal. Chem. – 1991. –v.307, p 229.
24. Kapravičiene V., Kopočius V. / //2nd Nat. Lith. Conf. “Chem.95”, Vilnius. Oct 12-13, 1995, Book abstr. – Vilnius, 1995. – pp 54-55. (РЖХим 96 11Б3248).
25. Uchida Hiroyuki, Ikeda Nobuo, Watanabe Masahiro. / Исследование адатомов меди на золотых электродах методом кварцевых микровесов. Часть II. Дальнейшее обсуждение специфической адсорбции анионов из растворов хлорной и серной кислот. //J.Electroanal. Chem. –1997. – v. 424, pp 5-12. (РЖХим98 5Б3126).
26. Yee Howell S., Abrunã Héctor O. / Изучение меди, осажденной в субпотенциальной области на Pt(111) в отсутствие и присутствии хлорида методом in situ рентгеновской адсорбционной спектроскопии. //Langmuir. – 1993. –v 9, N 9, - pp 2460-2469. (РЖХим 94620Б3183).
27. Wu S., Shi Z., Lipkowski J., Hithcock A.P., Tyliczak T. /Начальные стадии электрокристаллизации тонкой структуры рентгеновского поглощения. Исследование соадсорбции меди и хлорида на поверхности Au (111) //J. Phys. Chem. B. – 1997. – v.101, N 49. - pp 10310-10322. (РЖХим98 8Б3131).
28. Matsuhiro Nishizawa, Tomohide Sunagawa, Hiroshi Yoneama. /Undepotential deposition of copper on gold electrodes through Self-assembled monolayers of propanethiol. //Langmuir. – 1997.- v.13, N 20, pp 5215-5217.
29. Alonso C., Pascual M.J., Abruña H.D. /Influence of organic adsorbates on the under and overpotential deposition of copper on polycrystalline platinum electrodes. //Electrochim. Acta. – 1997. – v.42, N 11, pp 1739-1750.
30. Bhatt D.P., Twomev T. /Ингибирование субмонослойного осаждения меди на монокристаллической поверхности Pt. //J. Electroanal. Chem. – 1992. – v,322, N 1-2, pp 279-288.(РЖХим 92 18Б3232).
31. Cavallery O., Gilbert S.E., Kern K. /Электрохимическое осаждение меди на поверхности покрытой тиолами. //Surf. Sci. – 1997. – pp 377-379. - [Pap] 16th Eur. Conf. Surface Sci, Genova, 9-13 Sept., 1996, ECOSS-16.

32. Уайтсайдс Дж., Эйглер Д., Андерс Р. И др. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований. М.: Мир, 2002, 292 с.
33. Yun Chi, Peng-Fu Hsu, Chao-Shiuan Liu, Wei-Li Ching, Tsung-Yi Chou, Arthur J. Carty, Shie-Ming Peng, Gene-Hsiang Lee, Shiow-Huey Chuan / J. Mater. Chem., 2002, 12, 3541-3550.
34. Schlesinger, M. Paunovic, Modern Electroplating, Fourth Edition, John Wiley & Sons, Inc., pp.61-81, 2000
35. A. Keigler, B. Wu, Zh. Liu / Semiconductor Manuf., 2006, v. 7, is. 8, p. 38-42.
36. Dong-Yong Kim, Kyoung-Cheol Lee and Cheon Lee / J. Korean Phys. Soc., 2004, Vol. 44, No. 2, pp. 341-345.
37. M. Carano / Printed Circuit Design & Fab, Tuesday, 01 July 2008: (<http://pcdandf.com>).
39. Yole Development, 3D IC&TSV Reports, Report #YD4285, Electronics Industry Market Research & Knowledge Network, Nov. 2007. (http://www.electronics.ca/reports/microelectronics/3d_ic_tsv.html).
40. D. Bera, S.C. Kuiry, and S. Seal / JOM, 2004, No 1.
41. Sanjeev Kumar, S. K. Chakarvarti / Digest J. of Nanomat. and Biostr. 2006, Vol. 1, No. 4, p. 139 – 143.
42. J. Sarkar, G. G. Khan, A Basumallick / Bull. Mater. Sci., Vol. 30, No. 3, June 2007, pp. 271-290.
43. T.L. Wade, J.-E. Wegrowe / Eur. Phys. J. Appl. Phys., 2005, 29, p.3–22.
44. N-A D. Nicolice, L. J. Pavlovicmiomir, R G. Pavlovic, K. I. Popov / J. Serb. Chem. Soc., 2007, v. 72 (12), p. 1369-1381. Ничипоренко О.С., Помосов А.В., Набойченко С.С.. Порошки меди и её сплавов. М.: Металлургия, 1988. – 206 с.
45. ГОСТ 4960-75. Порошок медный электролитический. Технические условия.
46. Практикум по прикладной электрохимии. /Н.Г. Бахчисарайцыян и др. Л. : Химия, 1990. – 304 с.
47. O. D. Neikov. Handbook of powders of non-ferrous metals. : Amsterdam ; Boston ; London : Elsevier, 2009. – 408 p.
49. Joseph R. Davis. Copper and copper alloys. N-Y: ASM International. 2001 – 652 p.
50. PCT/US1998/026943, 12.08.1999, Low density high surface area copper powder and electrodeposition process for making same. S. KOHUT, J., H R. Aines, N.K. Sopchak, W.D. Gort (US), IPC: B22F 1/00 (2006.01), C22C 1/04 (2006.01), C25C 5/02 (2006.01).
51. Чуловская С.А., Парфенюк В.И., Лилин С.А., Гиричев Г.В. / Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. № 1. С. 35 - 39.
52. Чуловская С.А., Лилин С.А., Парфенюк В.И., Гиричев Г.В. / Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 2. С. 332 – 335.
53. Varvara S., Muresan L., Popescu I. C., Maurin G. / J. Appl. Electrochemistry, 2005, vol. 35, No 1, pp. 69-76.
54. Инновационный Пат. №24271 РК. Способ электрохимического получения нанопорошков никеля / Демеев Б.Б., Наурызбаев М.К., Нурманова Р.А.; опубл. 15.07.2011, Бюл. №7.
55. Пат. 7182 РК. Способ получения медного порошка / Приходько Н.А., Надиров К.С., Шапошникова М.М., Белкина А.А.; опубл. 15.02.1999, Бюл. № 2.
56. Пат. 3192 РК. Способ получения медного порошка / Артамонов В.П., Артамонов В.В.; опубл. 15.03.1996, Бюл. № 1. – 6 с., табл.
57. А.С. №1441830 СССР. Способ получения медного порошка по методу Баешова-Журинова // Баешов А., Борова Е.Н., Баешова А.К., Журинов М.Ж.
58. Нурманова Р.А., Демеев Б.Б., Наурызбаев М.К. Электроосаждение меди на медном электроде, модифицированном пленкой органического адсорбата. // Тез. докл. В сб. тезисов XIV Всероссийск. симпозиума с участием зарубеж. уч. «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». Москва-Клязьма, Россия, 26-30 апр. 2010 г., С. 223.
59. Жылысбаева Г.Н., Баешова А.К., Баешов А. Айнымалы ток эсерімен мыс ұнтағының түзілу процесін зерттеу // Сборник трудов II научно-теоретич. конференции профессорско-преподавательского состава научных сотрудников и аспирантов, посвященной 150-летию со дня рождения Абая Кунанбаева. – Туркестан. – 1994. - С. 168.
60. Баешова А.К. Электрохимические методы извлечения металлов и халькогенов при поляризации переменным током: дисс. ... докт. техн. наук.: 05.17.03. – Кентау, 2002. – 280 с.
61. Жылысбаева Г.Н. Получение порошков цветных металлов – меди и свинца при поляризации промышленным переменным током: автореф. ... канд. техн. наук: 05.16.03. – Караганда, 1999. – 29 с.

МЫСТЫҢ УЛЬТРАДИСПЕРСТІ ҰНТАҚТАРЫН ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ АЛЫНУЫ

Б.Б. Демеев, В.П. Дзекунов, М.К. Наурызбаев

Электркристалдану үрдісіндегі түрлі сатылардың әсерін зерттеу өте күрделі тәжірибелік мәселе және мысты электротұндыру үшін бір мағыналы қорытынды әлі жасалынбаған. Мақалада мыстың ультрадисперсті ұнтақтарын электрохимиялық алудың әр түрлі оң шешімдері қарастырылған және олардың салыстырмалық талқылауы келтірілген.

ELECTROCHEMICAL PRODUCTION OF ULTRAFINE POWDERS OF COPPER

B.B. Demeev., V.P. Dzekunov., M.K. Nauryzbaev

Investigation of different stages influence on the process of electrocrystallization is a very difficult experimental problem, and for the electrodeposition of copper has not yet received an unambiguous conclusion. The paper considers different approaches to the electrochemical production of ultrafine powders of copper and its comparative analysis has been done.