

*Г. А. УСОЛЬЦЕВА, А. О. БАЙКОНУРОВА, С. Б. БАЙМАХАНОВА, Р. С. АКПАНБАЕВ*

## **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ МЕДНОГО ПОРОШКА**

*(Представлена академиком НАН РК Е. И. Пономаревой)*

Приведены результаты термодинамического анализа состояния меди в водных растворах в присутствии различных элементов с использованием диаграмм Пурбе. Показано, что в присутствии примесей возможно загрязнение меди не только электроположительными металлами, но и соединениями, которые могут образовываться в электролите в интервале различных значений pH и потенциала среды.

С давних времен медный порошок использовали для создания декоративных красок. Керамика и живопись не обходились без применения медных порошков.

В настоящее время в химической промышленности порошки меди используют в качестве катализаторов реакций, для обеспечения и улучшения электропроводности и механических свойств полимеров и т.д.

Известно, что малые добавки медных порошков улучшают качество порошковых сталей и шинных резин, поддерживают высокую и стабильную проводимость и могут быть использованы для миниатюризации деталей в технике связи и электронике. Медные порошки успешно применяют в порошковой металлургии для изготовления деталей прессованием, в производстве алмазных инструментов, пористых подшипников, антифрикционных материалов, в нанотехнологиях и при создании функциональных материалов, в частности в производстве теплопроводящих паст для куллеров компьютеров.

Таким образом, сферы применения порошков меди многообразны и они постоянно расширяются, поэтому их получение, в особенности мелко-дисперсных порошков, представляет научный и практический интерес.

Способы получения медных порошков разнообразны, но их можно объединить в две группы: механические и физико-химические. Свойства порошков, особенно структура, в значительной степени зависят от способов их получения. В связи с этим при выборе метода получения порошка необходимо всегда учитывать его назначение.

Наиболее известен и имеет широкое применение электролитический метод получения медных порошков. Известно, что на дисперсность, длительность осаждения и качество получаемого медного порошка прежде всего оказывает состав электролита, причем не только кислотность раствора, концентрации меди и примесных компонентов, но и наличие комплексообразователей, веществ, обеспечивающих постоянство ионной силы в водном растворе.

Нами был проведен анализ состояния меди в водных растворах в присутствии различных элементов, который производили, используя диаграммы Eh-рН (Пурбе). Наложение диаграмм для разных температур и концентраций производили по стандартной программе для рисования и обработки графических данных – Paint.

Влияние углерода в виде карбонат-иона, присутствующего в водном растворе в любом случае (хотя бы вследствие растворенного углекислого газа), можно проследить по диаграмме состояния Cu-C-H<sub>2</sub>O, выполненной с помощью программы термодинамических расчетов HSC Chemistry 5.11 компании Outokumpu Technology Engineering Research Stainless Steel Copper Zinc Metals (рис. 1, а).

Диаграмма построена для концентраций меди и углерода 10<sup>-3</sup> моль/л и температур – 25, 40, 60 и 90 °C. Как видно из диаграммы, металлическую медь можно получить во всем интервале pH, однако при pH более 3 возможно загрязнение меди ее оксидом, кроме того, в получаемом осадке, особенно при небольших значениях электродного потенциала, вероятно образование гидрокарбоната меди, который также будет отрицательно сказываться на качестве получаемого порошка. С ростом концентрации углерода и меди до 1 моль/л (рис. 1, б) возможно образование карбоната меди, который, осаждаясь на поверхности порошка, может вызывать значительные перенапряжения на катоде. Из диаграмм следует, что присутствие углерода в водном растворе при электролитическом выделении меди является нежелательным, однако следует принять во внимание, что оно может быть компенсировано, согласно литературным данным, наличием комплексообразователей органического происхождения и проведением электролиза в кислой среде.

Рост температуры приводит к уменьшению области существования металлической меди и сдвигом потенциалов ее образования в отрицательную сторону, что может вызвать дополнительный расход электроэнергии.

При высоких значениях электродного потенциала медь наводороживается с образованием нестехиометрического гидрида, что потребует обязательного ее отжига. Поэтому при электролизе необходимо контролировать процесс наводороживания, в частности обеспечить либо достаточно хорошее перемешивание, либо (что пред-

почитательнее) циркуляцию электролита с его постоянным обновлением.

Распространенными компонентами в водных растворах электролитов являются также азот и сера, достаточно сказать, что производство электролитической меди основано на использовании сульфатных электролитов, а азот – обязательная примесь практически всех солей металлов. Поэтому представляло интерес рассмотрение влияния на процесс электролитического выделения меди наличия в электролите, как серы, так и азота (рис. 2).

Из диаграммы, представленной на рис. 2, а, видно, что при небольших концентрациях серы и азота (до 10<sup>-3</sup> моль/л) получаемый медный порошок, особенно в кислой области значений pH, может оказаться загрязненным сульфидом меди. Кроме того, в порошке скорее всего будут присутствовать оксид и нестехиометрический гидрид меди. С ростом температуры область существования металлической меди также сужается, что говорит о нежелательности нагрева и, возможно, необходимости обеспечения термостатирования электролитической ячейки.

Рост концентрации всех элементов (рис. 2, б) также сказывается отрицательно на процессе электролиза: сокращается область существования металлической меди, появляются новые конденсированные фазы (сульфид, оксиды, нитрид и гидрид меди), которые, конечно же, будут ухудшать свойства полученного медного порошка.

В щелочной области в присутствии амиака образуются амиакаты меди, которые дополнительно сокращают область существования металлической меди, сдвигая ее в область отрицательных потенциалов, что может вызвать вынужденный рост напряжения на ванне. Кроме того, появление амиакатов может вызвать образование буферных смесей, что также затруднит процесс электролитического выделения меди и снизит выход металла по току.

Анализ системы Cu-C-Si-H<sub>2</sub>O (рис. 3) показал, что при наличии в электролите карбонат-ионов и силикат-ионов, образующаяся медь загрязняется не только карбонатами, гидрокарбонатами и оксидами меди, но и силикатными соединениями меди, такими, например, как Cu<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>·6H<sub>2</sub>O, которые осаждаясь на поверхности порошка отрицательно сказываются на выходных характеристиках процесса электролиза, кроме того, способ-

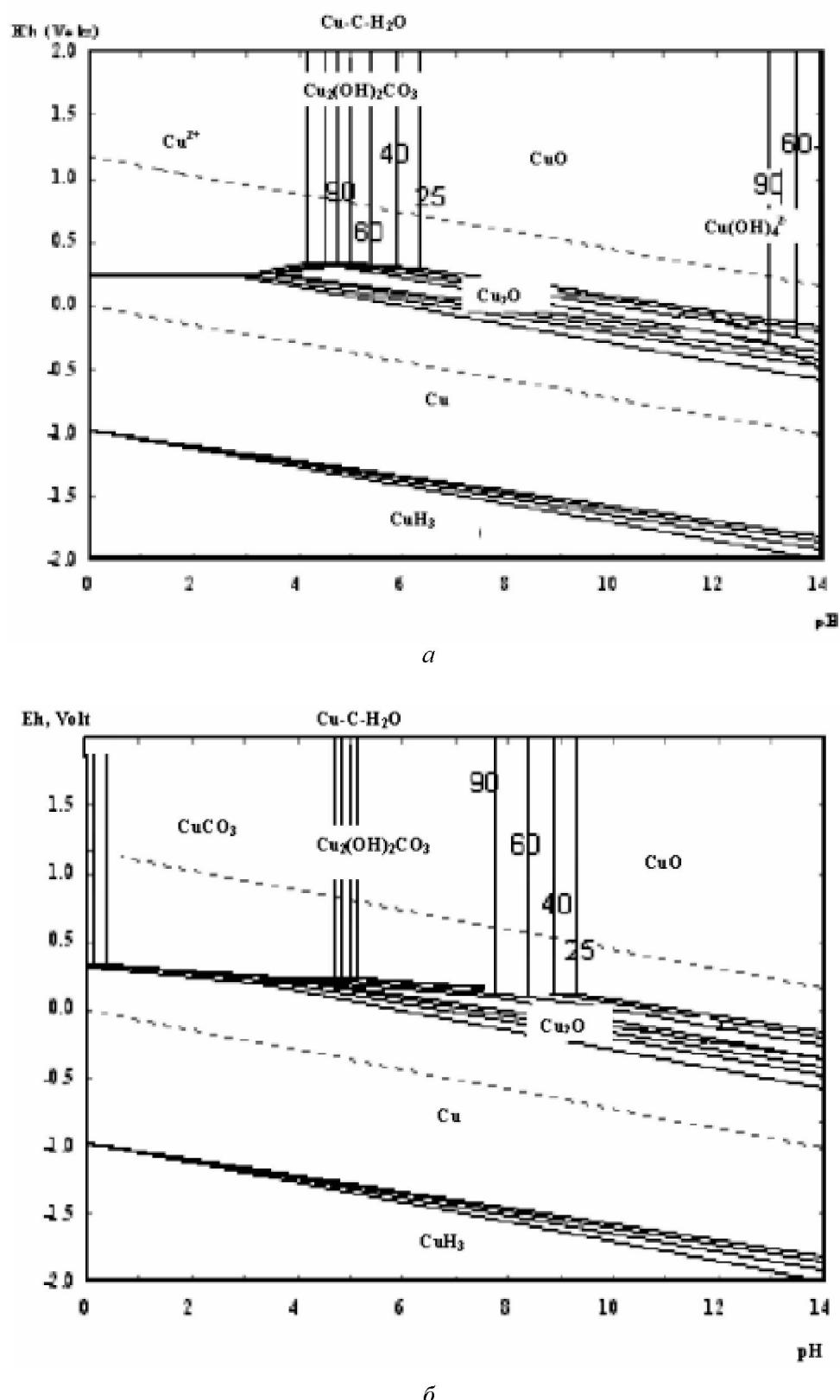
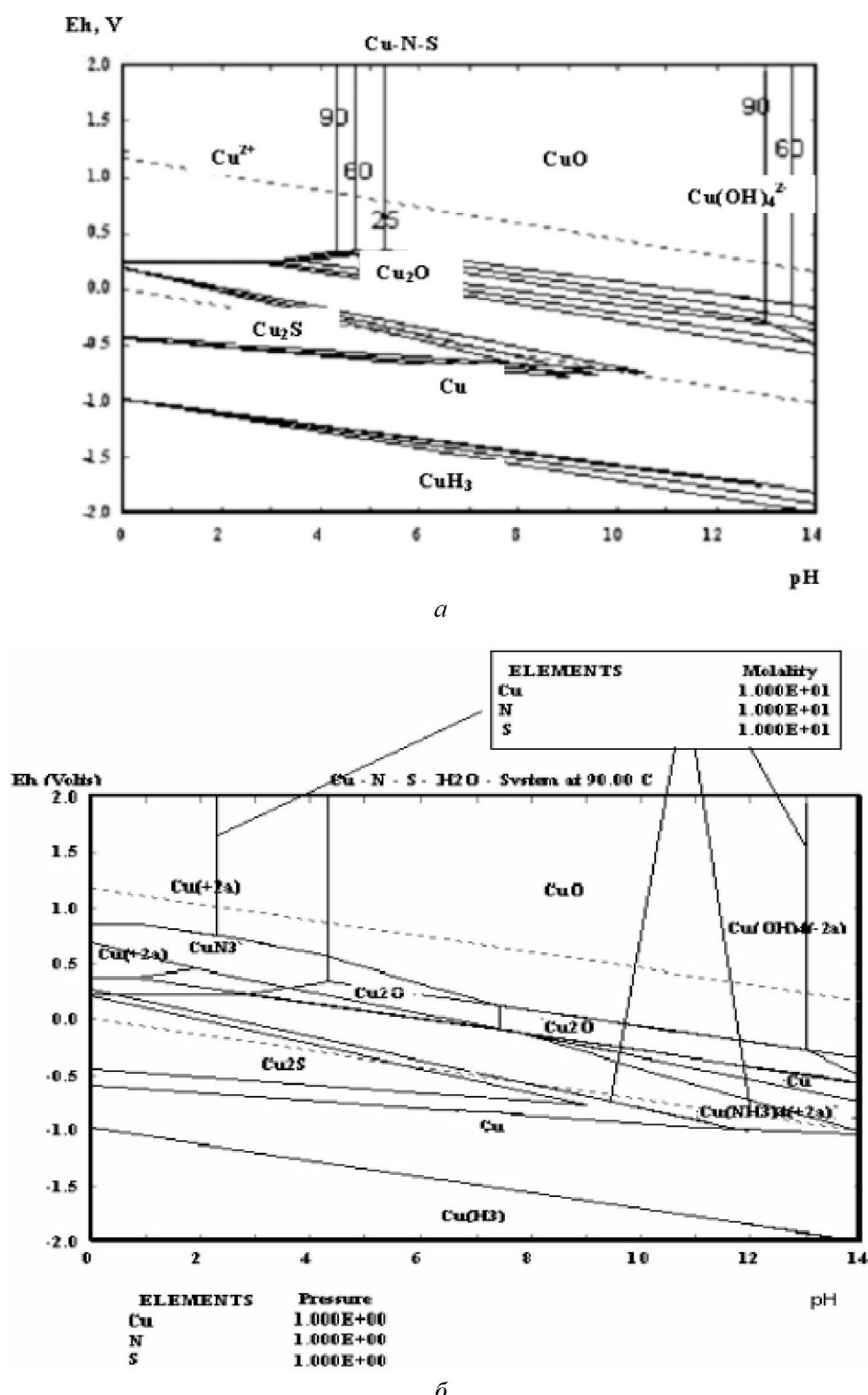
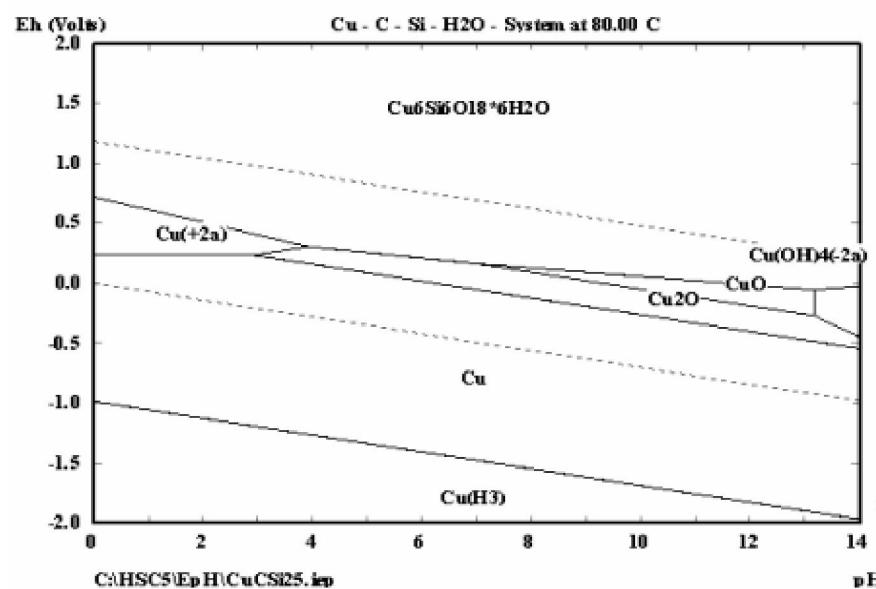
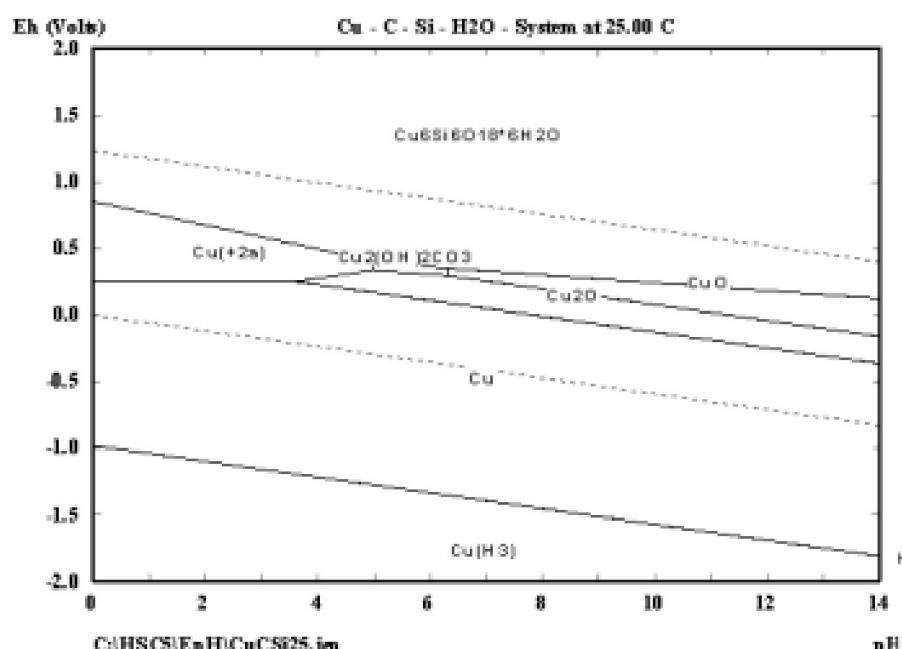
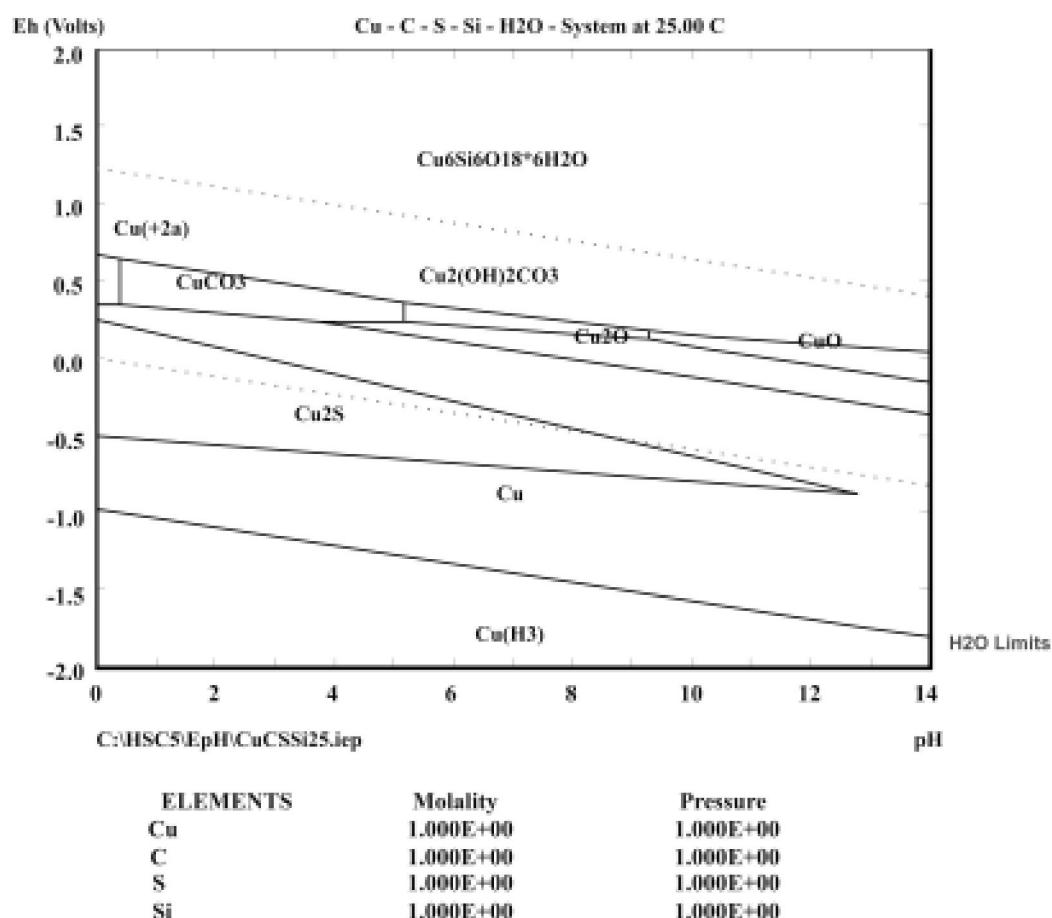


Рис. 1. Eh-pH диаграмма системы Cu-C-H<sub>2</sub>O при температурах 25, 40, 60 и 90 °C,  
 $C_c = 10^{-3}$  моль/л (а),  $C_{Cu} = 1$  моль/л (б)



**Рис. 2.** Eh-рН диаграмма системы Cu-N-S- $\text{H}_2\text{O}$ :  
 а – влияние температуры (25, 60 и 90 °С) при концентрации меди, серы и азота в водном электролите 10<sup>-3</sup> моль/л;  
 б – влияние концентрации элементов (10<sup>-1</sup> и 1 моль/л) при температуре 90 °С

*a**b*Рис. 3. Eh-pH диаграмма системы Cu-C-Si-H<sub>2</sub>O при 80 °C (*a*) и 25 °C (*b*)

Рис. 4. Eh-pH диаграмма системы Cu-C-S- Si-H<sub>2</sub>O

ствуют образованию агломератов и укрупнению порошка.

При повышении температуры электролиза возможность загрязнения порошка увеличивается, поскольку сокращается область существования металлической меди (рис. 3, а). Кроме того, в щелочной среде появляется область существования гидроксида меди, что может создавать дополнительные трудности при реализации процесса электролиза.

При использовании сульфатного электролита в присутствии всех перечисленных примесей (рис. 4) количество конденсированных фаз, в том числе и в кислой среде, возрастает, что указывает на необходимость использования электролита определенной чистоты. В то же время при использовании сульфатного электролита при потенциалах в пределах от минус 0,5 В до минус 1,0 В возможно получение медного порошка, загрязненного только сульфидом и нестехиометрическим гидридом меди.

Выбор сернокислого электролита продиктован тем, что он прост по составу, стабилен, дешев, допускает применение высоких катодных плотностей тока (до 1000 А/м<sup>2</sup> и более при перемешивании электролита) и дает плотные, гладкие осадки с высоким выходом по току, близким к теоретическому, кроме того, имеет низкую стоимость.

Добавка в электролит серной кислоты повышает его электропроводность и подвижность участвующих в электролизе ионов, что в свою очередь облегчает осаждение ионов меди и дает возможность регулировать выход металла по току и, возможно, крупность получаемого медного порошка.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ничипоренко О.С., Помосов А.В., Набойченко С.С. Порошки меди и ее сплавов. М: Металлургия, 1988.
2. Номберг М.И. Производство медного порошка электролитическим способом. М.: Металлургия, 1971.

3. Медный порошок. Компания «Металлический Стиль». – Электронная версия на сайте [http://www.oostil.ru/poroski\\_mednii.shtml](http://www.oostil.ru/poroski_mednii.shtml).

4. О порошковой металлургии Японии. Информационный бюллетень МЭРТ РФ, 21.09.2005. – Электронная версия на сайте <http://www.spmetall.ru/analytics>.

5. Аскарбек, А. Русская медная компания в Казахстане. DataLife Engine: Архив, 26.12.2004. – Электронная версия на сайте <http://www.kursiv.kz>.

### Резюме

Пурбе диаграммасын қолданумен, әртүрлі элементтердің қатысуы кезіндегі мыстың сулы ерітінділердегі күйінің термодинамикалық талдауы келтірілген. Қоспалардың қатысуы кезінде мыстың тек қана оң электрлік металдармен емес, сонымен қатар pH-тың

әртүрлі мәндері мен орта потенциалдарында электролитте түзілетін қосылыстармен де ластану мүмкіндігі көрсетілген.

### Summary

In this work was represented the results of thermodynamic analysis of copper state in water solution over a different elements with using of Purbe diagrams. Was shown that over an admixtures is possible the pollution of copper not only by electropositive metals but and by compounds which may formatting in electrolyte in the interval of different pH values and potential medium.

УДК 536:669.621

КазНТУ им. К. И. Саппаева,  
г. Алматы

Поступила 30.03.10г.