



## Содержание

Введение.....	4
Глава 1. Методы получения и применения медных порошков в каталитических процессах и реакторах с различными принципами действия	9
1.1 Химические реакторы: назначение, общая классификация .....	9
1.2 Общие представления о гетерогенном катализе.....	12
1.3 Реакторы с неподвижным слоем катализатора. Основные виды. Достоинства и недостатки.....	14
1.4 Достоинства и недостатки реакторов с псевдооживленным (кипящим) слоем катализатора .....	17
1.5 Теплообмен в аппаратах с неподвижным и подвижным слоем катализатора.....	19
1.6 Состав катализаторов и требования к ним.....	23
1.7 Методы приготовления катализаторов.....	26
1.8 Существующие методы получения медных порошков .....	29
1.9 Факторы, влияющие на активность катализатора.....	34
1.10 Каталитические реакции на медных катализаторах.....	41
Глава 2. Методы исследования и методики получения электролитических порошков меди различных морфологических форм.....	51
2.1 Методы исследования порошков, используемые в работе.....	51
2.2 Методика получения порошков из сферических кристаллов и икосаэдрических частиц меди. ....	56
2.2.1 Методика приготовления электролита.....	57
2.2.2 Методика электроосаждения.....	58

2.2.3 Методика выращивания медных кристаллов сферической формы и икосаэдрических частиц.....	62
2.2.4 Методика получения электролитических порошков .....	63
2.2.5 Особенности морфологии поверхности и внутренней структуры частиц медных электролитических порошков.....	64
2.3 Эволюция морфологии поверхности икосаэдрических малых частиц меди в процессе их роста .....	69
Глава 3. Исследование свойств медных электролитических порошков .....	78
3.1 Исследование термической стабильности медных порошков .....	78
3.2 Зависимость каталитических свойств от морфологических особенностей поверхности медных порошков.....	85
Заключение .....	92
Список литературы .....	94
Приложение А .....	101

## Введение

Современную химическую промышленность нельзя представить себе без использования катализаторов. Использование катализаторов позволило упростить технологический процесс химического синтеза вещества и повысить его эффективность. Катализаторы имеющие в основе благородные металлы нашли широкое применение, так как обладают высокой активностью. Однако, такие катализаторы являются дорогостоящими и необходимо искать их более дешевые аналоги. Поэтому, важное значение имеет разработка катализаторов на основе неблагородных металлов, например, никеля, цинка, меди и других металлов и их оксидов.

Известно, что катализ – это высокотемпературный процесс. Поэтому при подборе каталитических реакторов главную роль играют теплообменные процессы при синтезе вещества. Как правило, при высокотемпературном катализе внутри реакторов возникает значительный градиент температур, что неблагоприятно сказывается на процессе синтеза и самом катализаторе, вызывая его выгорание и отравление. Также известно, что наибольший градиент температур наблюдается для реакторов с неподвижным слоем катализатора, а наименьший для движущегося слоя, например, псевдоожиженного или кипящего.

В нашей стране и за рубежом ведутся интенсивные исследования о возможных применениях метода кипящего (псевдоожиженного) слоя во многих процессах. Такие реакторы во многих окислительных процессах оказались более технологичными и экономичными, чем фильтрующие (неподвижные) слои катализаторов, во многих окислительных процессах, в частности, при синтезе анилина и аммиака, окислении этилена до окиси и т.д.

При этом немалое внимание уделяется самим катализаторам. Для таких реакторов используются порошки, которые должны обладать такой массой, чтобы частицы находились в нём (в газовой или жидкой среде) во

взвешенном состоянии. Этим требованиям отвечают порошки, состоящие из нано- и микро- частиц. Однако, главным недостатком при использовании катализатора в виде порошка из наночастиц является сложность их улавливания и извлечения из конечного продукта. Поэтому удобными в применении и наиболее эффективными являются катализаторы со средним размером частиц 20-200 мкм. В связи с этим создание порошковых катализаторов из частиц микронных размеров является актуальной задачей.

В данной работе в качестве исследуемого материала выбраны порошки меди, так как существует ряд реакторов с кипящим слоем, где применяется катализатор с активным медным слоем.

Как известно, активность катализаторов зависит не только от их химического состава, но и от физического состояния. Также большое значение для порошковых катализаторов имеет степень измельчения частиц порошка, которая позволяет увеличить его удельную поверхность. Не менее важную роль играет сам процесс синтеза какого-либо вещества. Поэтому, способ приготовления катализаторов оказывает огромное влияние на их активность и селективность. Известно, что реакции разделяют на структурно-чувствительные и структурно-нечувствительные. Для структурно-чувствительных реакций удельная активность т. е. скорость синтеза зависит от структуры активных центров. Например, при синтезе аммиака на железосодержащем катализаторе скорость синтеза на гранях частиц (111) и (211) была в несколько раз выше, чем для других граней.

Для катализаторов на основе меди и ее оксидов основными структурно-чувствительными являются реакции разложения. При разработке водородных двигателей, распространение получили исследования реакции дегидрирования метанола. Однако, скорость реакций была достаточно большой и представляла опасность при использовании в реальных механизмах. Также затруднены исследования механизмов протекания каталитических процессов из-за сложной структуры веществ. Поэтому, в

настоящее время, вместо метанола принято проводить исследования на муравьиной кислоте, которая имеет более простое молекулярное строение и широко используется в качестве модели при исследовании структурной чувствительности медных катализаторов.

Для исключения влияния носителя на процесс катализа наиболее целесообразно проводить испытания на порошковых материалах. Поэтому в данной работе исследуются порошки меди с различной внутренней структурой и морфологией поверхности. Все вышесказанное позволило сформулировать цель и задачи диссертационного исследования.

**Цель работы:** Получить медные порошки различных морфологических форм методом электроосаждения. Выявить влияние морфологических признаков и внутренней структуры частиц порошков на их калориметрические и каталитические свойства.

**Задачи:**

1. Подготовить литературный обзор по методам получения и применению медных порошков в различных каталитических процессах и реакторах, работающих по технологии псевдоожиженного слоя;
2. Разработать методики выращивания медных частиц, имеющих определенные морфологические признаки (пентагональная симметрия, сферическая форма, развитая поверхность), и получить порошки из них;
3. Исследовать особенности морфологии поверхности и внутреннюю структуру частиц порошков;
4. Определить оптимальные температурные интервалы работы порошков в качестве катализаторов;
5. Используя модельную реакцию сравнить каталитическую активность медных порошков.

**Объектом исследования являются** частицы меди с разной морфологией поверхности

**Предметы исследования.** Электролитический способ получения частиц меди, поведение медных частиц различной морфологии в температурных полях, каталитическая активность порошков.

**Научная новизна.** Впервые в процессе разработки методики получения медных электролитических порошков из частиц, имеющих пентагональную симметрию, была обнаружена промежуточная морфологическая форма роста икосаэдрических малых частиц меди, в частности, образование совершенных икосаэдров из усеченных икосаэдров.

**Практическая значимость.** Полученные порошки могут быть рекомендованы для применения в качестве катализаторов в реакторах, работающих по технологии псевдоожиженного слоя.

**Положения выносимые на защиту:**

1. Схема и механизм эволюции усеченных икосаэдров в икосаэдрические малые частицы (ИМЧ) совершенной формы;
2. Методика получения медных электролитических порошков различных морфологических форм;
3. Результаты исследования частиц меди с различной внутренней структурой и морфологией поверхности, полученных методом электроосаждения, в кислородосодержащей среде под воздействием повышенных температур;
4. Результаты каталитической активности медных порошков в реакциях разложения муравьиной кислоты.

**Апробация результатов исследования.** Полученные образцы использовались и используются в экспериментах НИО-3 для проверки на каталитическую активность медных материалов в разных химических процессах.

Результаты исследования докладывались на всероссийских и международных конференциях, а также на научных семинарах НИО - 3, НИО - 6 Тольяттинского государственного университета.

Работа выполнена при поддержке Гранта Министерства образования и науки российской федерации, постановление №220, в ФГБОУ ВО «Тольяттинский государственный университет», договор №14.В25.31.0011.

По теме исследования опубликовано 8 научных работ, из которых 1 в журнале, рекомендованном в ВАК при Минобрнауки России, 1 индексируется в базе данных Scopus и 4 – в РИНЦ. Список работ приведен в конце автореферата.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы, приложения.

Магистерская диссертация изложена на 100 страницах, содержит 35 рисунков, 1 таблицу, 7 формул, 52 источников литературы, 1 приложение.



# **Глава 1. Методы получения и применения медных порошков в каталитических процессах и реакторах с различными принципами действия**

## **1.1 Химические реакторы: назначение, общая классификация**

Одной из ведущих отраслей в современной экономике государства является химическая промышленность. Она имеет большую роль в ускорении роста научно-технического прогресса, материального и культурного уровней жизни народа, а также эффективности общественного производства. Основой химической отрасли является большое число известных различных химических реакций. Многие из них осуществляются в промышленных химических реакторах, и, следовательно, становятся объектом изучения химической технологии [1].

Таким образом, химический реактор является главным аппаратом технологической установки и по значению занимает ведущее место в производстве химических продуктов.

Требования к химическим реакторам:

- Обеспечивать максимальную производительность-интенсивность (количество продукта, полученное в единицу времени относительно размеров аппарата);
- Обеспечивать максимальную степень превращения (насколько полно используется исходное сырье) и максимальную селективность (отношение расхода исходного компонента на целевую реакцию к общему количеству данного реагента, потраченного на все реакции – целевую и побочные);
- Реактор должен иметь минимальные затраты на перемешивание и транспортирование реагентов и продуктов;
- В реакторе в максимальной степени должна использоваться теплота химической реакции;

- Реакторы должны быть надежными, максимально автоматизированными и механизированными;
- Реакторы должны быть наиболее дешевыми и простыми;
- Реакторы должны конструироваться так, чтоб иметь максимальный выход продукта (отношение реально полученного продукта к его возможному количеству, которое могло бы быть получено при данных условиях химической реакции) [1].

Химические реакции можно разделить на две большие группы: каталитические и некаталитические. Это зависит от того, применяются или не применяются для изменения скорости реакции специальные вещества – катализаторы. Практически все химические реакции, которые используют в промышленности являются каталитическими. Поэтому, далее рассмотренная информация будет касаться только каталитических реакторов.

Каталитические реакции по фазовому составу реагентов и катализатора можно разделить на две группы: гомогенные и гетерогенные (рисунок 1.1) [2]. Наибольший интерес для химической промышленности представляет гетерогенный катализ.

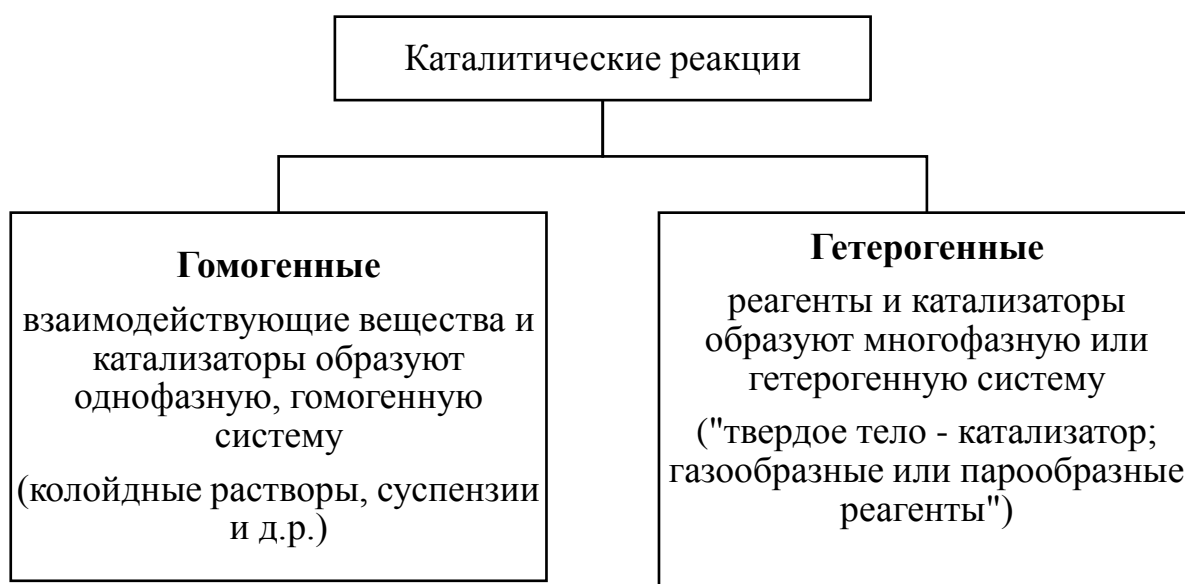


Рисунок 1.1 – Две основные группы каталитических реакций

Необходимо отметить, что каталитические методы получения веществ имеют ряд преимуществ перед некаталитическими методами.

1. Большая скорость процессов, что позволяет использовать реакторы меньших размеров.

2. Возможность проведения процессов при атмосферном давлении в то время, когда для некаталитических реакторов необходимо создавать высокое давление для начала протекания химических процессов.

3. Возможность ведения процессов по непрерывному методу [2].

Порядка 85-90% продукции химической промышленности производится в каталитических процессах. Для этого было создано большое количество различных каталитических реакторов, которые можно классифицировать по различным принципам.

*По тепловому режиму* реакторы подразделяются на два основных идеальных типа: *адиабатический и изотермический*. Адиабатический реактор предполагает отсутствие теплообмена с внешней средой, поэтому тепловой режим в таком реакторе должен полностью определяться тепловыми эффектами протекающих реакций. Изотермический реактор основан на изотермичности реакционной системы, которая компенсирует тепловые эффекты химических взаимодействий отводом или подводом тепла. Разумеется, не существует реальных реакторов, которые полностью соответствуют одному из идеализированных типов и принадлежат к некоторым переходным типам [3].

*По структуре слоя катализатора* реакторы делятся на системы с *неподвижным и движущимся слоем*. При этом неподвижный слой может быть насыпным (зернистый или гранулированный катализатор), либо структурированным (блочный монолитный катализатор, сеточные металлические катализаторы). Движущийся слой может быть кипящим или псевдоожиженным (когда циркуляция катализатора осуществляется в

пределах одного реактора) или реально движущимся (циркулирующим между двумя и более реакторами) [3].

*По периодичности функционирования* реакторы можно подразделить на реакторы *непрерывного и периодического действия*. Собственно, в реальной практике любой реактор работает периодически, так как требует периодических остановок на замену катализатора, ремонт, обслуживание и пр. Поэтому к реакторам периодического действия правильнее относить такие, в которых периодичность работы является элементом основного технологического цикла. Здесь же следует упомянуть и другое понимание периодичности и временной динамики реакторов [3].

*По режиму эксплуатации* реакторы могут быть *стационарными и нестационарными*. Стационарный подход, подразумевает ведение процесса при постоянстве всех его параметров во времени (скорость, давление, состояние катализатора, температура и др.). В нестационарном подходе данные параметры могут циклически изменяться во времени [3].

Очевидно, что приведенные типы классификации достаточно условны, а их список далек от завершенности. В реальной практике существует великое множество химических реакторов, которые используют различные комбинации перечисленных типовых признаков на рисунке 1.2 [4]. Из всех перечисленных выше факторов, агрегатное состояние вещества оказывает самое большое влияние на принцип действия реактора, и его конструктивное оформление.

## **1.2 Общие представления о гетерогенном катализе**

Катализаторы – это вещества, которые многократно вступая в промежуточное взаимодействие с участниками реакции, изменяют ее механизм и увеличивают скорость реакции. Они восстанавливают свой химический состав после каждого цикла промежуточных взаимодействий [1, 2].



Рисунок 1.2 – Схема классификации химических реакторов по основным признакам [4]

Каталитическая реакция на поверхности катализатора является сложным многостадийным процессом, общая скорость которой зависит от относительных скоростей всех стадий, которые несколько различны по своей химической и физической природе. Рассмотрим основные стадии процесса взаимодействия реагента с зерном пористого катализатора [1, 2]:

1. Диффузия реагирующих молекул из основного потока к внешней поверхности катализатора.

2. Адсорбция (прикрепление) реагентов на поверхности и заключается в некотором уплотнении реагента на поверхности катализатора (Различают физическую адсорбцию и хемосорбцию. Для каталитических процессов основной вклад вносит хемосорбция.).

3. Реакция на поверхности, которая заключается либо во взаимодействии одного адсорбированного реагента с молекулами другого, либо в перегруппировке активированного комплекса адсорбции (собственно, сама реакция синтеза вещества).

4. Десорбция (отщепление) продуктов реакции с поверхности катализатора.

5. Перемещение продуктов реакции от поверхности катализатора в основной поток реагентов химической реакции [1, 2].

Для описания скорости реакции с учетом этих пяти стадий потребовалось бы громоздкое уравнение. Поэтому общую скорость реакции определяют по лимитирующей стадии.

### **1.3 Реакторы с неподвижным слоем катализатора. Основные виды. Достоинства и недостатки**

В каталитических процессах при взаимодействии веществ реагента между собой и с поверхностью катализатора происходит значительное выделение или поглощение тепла. Поэтому способ *подвода или отвода тепла* является одним из главных критериев конструкции реактора с неподвижным слоем катализатора [5].

По конструкции такие установки можно разделить на следующие группы:

1. Реакторы без теплообмена в ходе процесса. Представляют собой шахтные (или емкостные) аппараты.

2. Реакторы с делением слоя катализатора по сечению. Имеют вид трубчатых аппаратов, где катализатор расположен в трубе или между трубами. Также может иметь вид ретортных печей.

3. Реакторы с распределением слоя катализатора по высоте в качестве отдельных зон. Выполняются в виде полочных аппаратов, где между зонами

осуществляется контроль температуры реактора в виде нагрева или охлаждения с помощью встроенных теплообменников или смешения с газом.

4. Комбинированные реакторы, представляющие собой сочетание устройств из предыдущих групп [5].

Таким образом, к основным конструкциям реакторов с неподвижным слоем катализатора можно отнести следующие типы реакторов:

➤ Шахтный реактор

Поток реагента проталкивается через слой гранулированного катализатора за счет вытеснения водяным паром высокого давления. Для данного реактора характерны реакции с высокими тепловыми эффектами. Контроль температуры осуществляется с помощью отводов в массе катализатора и водяного пара [5].

➤ Трубчатый реактор

Аппарат выполнен в виде трубы, в который расположен катализатор. В данных аппаратах охлаждение осуществляется параллельно потоку реагентов с помощью специальных зон охлаждения на поверхности реактора. Это позволяет оперативно осуществлять контроль подвода или отвода тепла в реакторе. Конструкция такого реактора представляет собой набор труб с охлаждающей рубашкой около каждой трубки или с общей охлаждающей рубашкой, которые часто выделяют в качестве отдельного типа трубчатого реактора и называются кожухо-трубными. В данных ректорах контроль температуры осуществляется потоками дымовых газов. Аппараты могут иметь разное расположение труб, в том числе в виде двойных (одна труба внутри другой), образуя кольцевое сечение катализатора. Преимуществом такого реактора является возможность использования хладагента под высоким давлением (кипящая вода), что позволяет более точно контролировать температуру внутри реактора. Недостатком является его большая занимаемая площадь и неудобство выгрузки катализатора, а также

малая производительность. Все виды трубчатых реакторов более дорогостоящие по сравнению с реакторами шахтного типа [5].

➤ Ретортный реактор

Конструктивная особенность ретортного реактора от других заключается в расположении канала отвода продуктов реакции. Он находится в непосредственной близости от зоны расположения катализатора, что позволяет быстро выводить продукты реакции из аппарата, однако, вместе с целевым продуктом велика вероятность вывода нежелательных веществ. Форма реторт может быть различна. Наилучшее распределение температур дает реторта в виде сильно вытянутого прямоугольника с прямоугольным сечением. Также особенностью данного аппарата заключается в размещении реторт в муфельной печи, что обеспечивает более равномерный прогрев реактора, чем при пламенном обогреве. Ретортные аппараты очень громоздки [5].

➤ Реакторы полочного типа

Разделение реактора по высоте на отдельные секции позволяет осуществлять контроль потоков тепла в каждой секции, а также осуществлять подвод дополнительных реагентов или отвод готовых продуктов реакции. Конечно, распределение катализатора по высоте усложняет устройство реактора, однако, оно дает возможность проводить катализ в заданном интервале температур [5].

➤ Реакторы с ситчатым слоем катализатора

В данном случае катализатор представляет собой набор очень тонких металлических сит. Такие реакторы применяются для реакций, протекающих с большой скоростью, где главным критерием является диффузия [5].



#### **1.4 Достоинства и недостатки реакторов с псевдооживленным (кипящим) слоем катализатора**

Среди реакторов с технологией подвижного слоя катализатора достаточно большую известность получили реакторы с так называемым псевдооживленным или кипящим слоем. Стоит отметить, что для реакторов с неподвижным слоем в качестве катализаторов выступает структурированный материал, спрессованный в формы, в то время как для реакторов с подвижным слоем в качестве катализатора чаще всего выступают порошки, которые имеют развитую удельную поверхность во много раз превышающую спрессованные катализаторы.

Таким образом, реакторы, работающие по технологии кипящего слоя, имеют ряд преимуществ перед реакторами с неподвижным слоем катализатора [6-8]:

1) Кипящий слой (КС) катализатора позволяет, прежде всего, повысить интенсивность их работы, так как в отличие от других катализаторов порошки обладают наибольшей удельной поверхностью и, соответственно, значительно возрастает количество активных центров, на которых протекает синтез. Также в результате использования полной поверхности частиц катализатора почти полностью исчезают внутридиффузионные торможения реагентов, характерные для неподвижного слоя (проникновение внутрь пор и обратно).

2) Интенсивность работы катализатора и срок его службы возрастает также вследствие более равномерного распределения тепловых потоков в реакторе за счет переноса тепла вместе с потоком реагентов. Это позволяет снять местные перегревы и переохлаждение контактной массы катализатора, столь характерные для реакторов с неподвижным слоем, где наблюдается спекание гранул катализатора в виде кусков и образование загрязняющих оксидных корок на поверхности слоев и теплообменных поверхностей.

3) Метод кипящего слоя достаточно прост в реализации и легко автоматизируется в промышленности. Также реакторы, работающие по данной технологии, конструктивно более компактны, чем другие реакторы с неподвижными слоями.

4) При переработке концентрированного газа площадь теплообмена в реакторах кипящего слоя уменьшается по сравнению с неподвижным слоем примерно в 20 раз.

5) Благодаря постоянному движению частиц в потоке реагентов катализатор не засоряется пылью и гидравлическое сопротивление кипящего слоя при эксплуатации реактора остается постоянным, тогда как для неподвижного слоя гидравлическое сопротивление за год постепенно возрастает в несколько раз даже при тщательной очистки газов.

6) Также благодаря постоянному движению частиц в потоке реагентов отравляемость катализатора в кипящем слое по сравнению с неподвижным слоем уменьшается. В условиях неподвижного слоя катализатора образуются различные загрязняющие соединения, например, от взаимодействия реагентов со стенками реактора. Образовавшиеся загрязнения осаждаются на поверхности зерен катализатора, экранируют их и затем частично вступают с ними в физико-химическое взаимодействие, отравляя катализатор. Во взвешенном слое частицы интенсивно трутся друг о друга и стирают с поверхности непрочные пленки загрязнений, которые уносятся из аппарата с потоком газа [6-8].

Таким образом, реактор, работающий по технологии кипящего слоя катализатора отличается от реактора с неподвижным слоем скоростью процесса синтеза, устойчивостью работы каталитического слоя во времени, возможностью быстрой замены и регенерации катализатора, способами подвода и отвода тепла в зону катализа [6-8].

Главным конструктивным недостатком реакторов с псевдооживленным слоем является необходимость в большом количестве пылеулавливающих

установок для фракций частиц разных размеров вплоть до нано. Это является следствием интенсивного истирания катализатора в процессе движения, трения и ударов зерен друг о друга, а также стенки реактора и другие элементы аппарата, что вызывает их эрозию [6-8].

### **1.5 Теплообмен в аппаратах с неподвижным и подвижным слоем катализатора**

Ранее в работе отмечалось, что изменение температуры внутри реактора имеет существенное влияние на ход химической реакции. Химические реакторы охлаждают и нагревают различными методами с целью поддержания оптимальной температуры при синтезе. Выбор способа теплообмена в реакционном аппарате зависит, прежде всего, от температурных условий ведения химического процесса, а также от физических, теплофизических и химических свойств теплоносителя. Наиболее высокая температура для любых каталитических реакторов будет наблюдаться в центральной части аппарата. Теплообмен в катализаторе при наличии охлаждающих стенок может осуществляться следующим образом [9-10]:

1) между внутренней областью катализатора и его наружной поверхностью. Если катализатор имеет хорошую теплопроводность, то его температура будет постоянной, если плохую, то возникает градиент температур.

2) между наружной поверхностью катализатора и потоком реагентов;

3) по объему всего катализатора от его центра к внешней стенке реактора, которая охлаждается [9-10].

Различают два основных метода охлаждения или нагревания в реакторе: прямой (при непосредственном соприкосновении реакционной смеси и теплоносителя) и косвенный обмен теплом, где между теплоносителем и реагентом есть непроницаемая поверхность [9-10].

В зависимости от температуры скорость каталитических реакций имеет максимум, который может изменяться по следующим причинам:

1. Реакция на поверхности катализатора обратима. Это связано с тем, что при определенной температуре скорость обратной реакции значительно возрастает по сравнению с прямой, поэтому общая скорость начинает понижаться.

2. Адсорбция реагентов обратима. Это связано с тем, что при очень большой температуре, как и для предыдущего случая, возрастает скорость обратного процесса т.е. скорость десорбции реагентов становится более значительной, чем скорость адсорбции, поэтому общая скорость процесса уменьшается [9-10].

Таким образом, для каждой химической реакции с использованием катализатора можно определить оптимальную температуру превращения. При данной температуре скорость выбранной реакции будет максимальной.

Соответственно, обеспечение постоянства оптимальных температур в каталитических реакторах является одной из основных задач. Обычно это может осуществляться следующим образом [9-11]:

1) создание большого числа малых реакционных секций, в которых возможно контролировать поступление реагентов и температуру рабочей области путем теплообмена через стенки секций (рисунок 1.3 а);

2) введением реагентов, обладающих меньшей температурой по сравнению с реагентами в реакторе (байспайсный газ), в различных точках по длине реакционного пространства (рисунок 1.3 б);

3) введение в реакционное пространство инертного более холодного теплоносителя, например, водяной пар, инертный газ, азот, твердое тело и т.д. (рисунок 1.3 в);

4) размещением катализатора таким образом, чтобы поток теплоносителя (хладагента) был направлен перпендикулярно или параллельно к потоку реагентов (рисунок 1.3 г, д);

5) использованием реакторов с движущимся слоем катализатора (рисунок 1.3 е);

6) действием адиабатического реактора в регенеративном цикле т.е. температура в реакторе поддерживается за счет протекания эндотермических и экзотермических процессов (рисунок 1.3 ж). Этот метод тем эффективней, чем короче периоды работы [9-11].

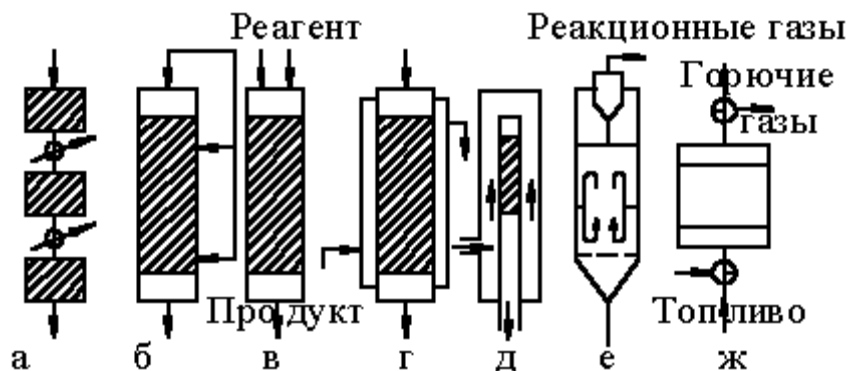


Рисунок 1.3 - Способы обеспечения постоянства оптимальных температур [11]

Наиболее значимым способом обеспечения теплового режима в реакторах является поперечный (радиальный) перенос тепла от центра реактора к его стенкам. В качестве теплоносителя используют конденсирующиеся пары, газы, кипящую жидкость и т.д [9-10].

В реакторе, который охлаждается или нагревается снаружи, перенос тепла по всем направлениям происходит несколькими путями:

1. Конвекцией в потоке реагентов и отходящих газов.
2. Теплообмен в объеме катализатора к охлажденной поверхности.
3. Радиацией от частиц катализатора и молекул реакционного или отходящего газа [9-10].

Истинная теплопроводность зависит от многих факторов, например, формы, размеров и расположения частиц катализатора, а также их теплопроводности, природы теплоносителя и т.д. Теплообменники могут

располагаться снаружи и внутри реактора. Они имеют различные геометрические формы. В большинстве случаев теплообмен снаружи реактора осуществляется через рубашку [9-10].

Ранее было отмечено, что проведение каталитических процессов в псевдооживленном слое порошкового катализатора характеризуется высокой интенсивностью теплообмена как внутри самого каталитического слоя, так и с теплообменной поверхностью. Различают три основных вида теплообмена в кипящем слое [12]:

1) теплообмен между частицами катализатора и газовым потоком реагентов;

2) перенос тепла из одного участка кипящего слоя в другой путем интенсивного перемешивания частиц;

3) теплообмен между кипящим слоем и теплообменными поверхностями. В качестве таких поверхностей теплообмена выступают поверхности охлаждающих или нагревающих теплообменников, а также стенки самого реактора и т.п. [12].

Высокая интенсивность переноса теплоты между взвешенным каталитическим слоем и поверхностью теплообмена является большим преимуществом по сравнению с реакторами, где каталитический слой неподвижен. Возрастание коэффициента теплоотдачи взвешенного слоя по сравнению с неподвижным слоем объясняется наличием интенсивного движения твердых частиц катализатора около стенки реактора или теплообменника, вследствие чего уменьшается толщина пограничного слоя реакционных и отходящих газов, влияющая на коэффициент теплоотдачи. Коэффициент теплоотдачи зависит от физических свойств газов в реакторе и частиц катализатора, а также от конструктивных особенностей поверхностей теплообмена. Интенсивное перемешивание частиц обеспечивает высокий температурный перепад, улучшающий теплопередачу [9-12].

## 1.6 Состав катализаторов и требования к ним

Различают положительный (простой катализ, заключается в ускорении химической реакции) и отрицательный катализ (протекание химических процессов замедляется с помощью специальных веществ, называемых ингибиторами). В химической технологии основное значение имеет положительный катализ [1, 2, 13].

На основе множества экспериментальных данных, учеными было выяснено, что одна и та же химическая реакция может ускоряться различными материалами и их соединениями. Поэтому для каждой химической реакции обычно разрабатываются собственный катализатор, который будет наиболее подходящим, то есть для конкретной реакции, конкретного реактора и конкретных термодинамических условий [1, 2, 13].

Катализаторы должны обладать следующими свойствами:

- высокой активностью на единицу объема предполагаемого реактора;
- высокой селективностью к целевому продукту и низкой к побочным продуктам, порождающим проблему утилизации отходов;
- способность сохранять в течении длительного времени свою активность;
- стойкостью к катализаторным ядам, что сказывается на активности катализатора;
- при быстрой потере активности способность к восстановлению;
- воспроизводимостью параметров при получении;
- высокой механической прочностью по отношению к дроблению;
- высокой износостойкостью (сопротивление истиранию);
- высокой термической устойчивостью по отношению к спеканию и нарушениям структуры;
- большим температурным интервалом работы;
- низким гидравлическим сопротивлением;
- иметь соответствующие размеры;

– иметь небольшую стоимость [1, 2, 13].

Промышленные катализаторы редко являются индивидуальными веществами и чаще всего представляют собой контактную массу из смеси химических компонентов. Катализатор необязательно состоит только из каталитических активных веществ. В его состав зачастую в небольших концентрациях добавляют и другие компоненты, которые являются модификаторами, активаторами или носителями. Если катализаторы содержат в соизмеримых количествах два и более химических компонента, которые обладают индивидуальной каталитической активностью для данной реакции, то такие катализаторы называют смешанными [1, 2, 13].

Каталитически активное вещество - основа катализатора. В настоящее время накоплен достаточно большой опыт выбора каталитически активных веществ для проведения различных процессов. Наибольшей каталитической активностью обладают металлы и их оксиды, также создаются различные химические соединения. Например, для очистки газов в качестве активных веществ в основном используют металлы: платины, палладия, меди, цинка, никеля, хрома, ванадия и др. [1, 2, 13].

Для улучшения свойств катализаторов обычно добавляют небольшое количество добавок – модификаторов. Как правило, модификаторы чаще всего являются активаторами. Активаторы и промоторы - такие вещества, которые сами по себе могут быть неактивными для данной реакции, но значительно улучшают свойства катализатора. Носители (трегеры) - прочные пористые термостойкие материалы, на которые различными методами наносят катализатор. Когда каталитический материал наносят на пористый носитель, то достигается его тонкое диспергирование и повышается его термостойкость, так как частицы распределены по поверхности трегера и затрудняется их спекание. Также это позволяет экономить на производстве дорогих катализаторов. Носитель, как правило, влияет на активность катализатора. Наиболее часто в качестве носителей применяют оксид



алюминия, силикагель, синтетические алюмосиликаты, каолин, пемзу, асбест, различные соли, уголь [1, 2, 13].

Для реакторов, работающих по технологии псевдооживленного (кипящего) слоя применяются порошковые катализаторы, которые должны обладать рядом свойств. В литературе [8] подробно исследована гидродинамика псевдооживленного слоя и там указано, что параметрами, описывающими геометрию слоя из сферических частиц, являются диаметр частиц и плотность их упаковки, но в промышленности чаще встречаются частицы произвольной формы. Кроме формы на гидродинамические и теплообменные характеристики также влияет шероховатость поверхности частиц. Кроме этого, важным является малый размер частиц, который обуславливает весьма значительные величины удельной поверхности теплообмена [7, 8]. Причем катализаторы, предпочтительно, должны иметь плотность меньшую, чем псевдооживленный слой, чтобы всплывать и оставаться на поверхности [8].

Таким образом, можно выделить особые требования, предъявляемые для катализаторов, работающих в реакторе с псевдооживленным слоем:

1. Размер частиц от 20 до 200 мкм (желательно с минимальным распределением по размеру);
2. Высокая механическая прочность частиц и износостойкость;
3. Хорошая теплопроводность частиц;
4. Форма частиц близка к сферической форме;
5. Плотность каталитических частиц меньше чем плотность псевдооживленного агента;

В последнее время в связи с изменением сырьевой базы (переход на природный газ), совершенствование методов очистки газа и развитие техники в ряде стран используют цинк-медь-алюминиевые и цинк-медные катализаторы. Катализаторы, имеющие в своем составе медь, более активны, чем цинк-хромовые, причем максимальная активность наблюдается при 220-

260 °С. В силу этой особенности катализаторы на основе меди обычно называют низкотемпературными. Их высокая активность при низких температурах позволяет снизить давление в реакторах и значительно упростить их конструкцию [8].

На сегодняшний день разработан ряд комплексных катализаторов на основе меди, которые участвуют в различных каталитических реакциях, многие из них запатентованы и получить обширную информацию об их свойствах, характеристиках, а также применяемых типах реакторов достаточно сложно.

### **1.7 Методы приготовления катализаторов**

Давно замечено, что в зависимости от способа изготовления катализатора могут меняться его свойства. В промышленности при приготовлении катализаторов часто используют один из перечисленных технологических приемов [14-16]:

1) соосаждение исходных компонентов из растворов; Таким способом получают большую часть всех производимых катализаторов (порядка 80%). Главным недостатком является значительный расход реактивов и большое количество сточных вод.

2) сухое или влажное смешение порошкообразных реагентов; в данном случае на одной из начальных стадий производства компоненты смешиваются друг с другом. При мокром (влажном) способе смешивают суспензию одних компонентов с раствором других, далее осадок извлекают из раствора, сушат и формуют. Смешивание, таким образом, позволяет получить достаточно однородную массу, однако применение его в промышленных условиях имеет ряд трудностей. При смешении сухих компонентов производят увлажнение образовавшейся смеси, что необходимо для получения при формовке прочных гранул [14-16].

3) нанесение каталитически активного вещества на пористый носитель. Например, метод пропитки, где наносят активные компоненты на пористую основу. В качестве носителя выступает малоактивный или инертный материал. Катализаторы, полученные данным способом, могут иметь разнообразную форму, например, в виде таблеток, шариков, мелких сфер или порошков. Пропитка может быть однократной и многократной, после которой обязательно проводят термообработку [14-16].

4) сплавление активного и неактивного компонентов с последующим выщелачиванием последнего;

5) сплавление окислов с последующим восстановлением до металла.

Катализаторы, получаемые методом плавления, применяются меньше, чем ранее перечисленные. Выпускают два типа плавящихся катализаторов: металлические и оксидные. Технология их приготовления сравнительно проста и сводится к следующим операциям: приготовление шихты нужного состава, расплавление компонентов, формирование либо охлаждение расплава и дробление массы до требуемых размеров [14-16].

Также в природе можно найти готовые катализаторы, в качестве которых могут быть использованы боксит, железная руда, различные глины и др. Природные катализаторы дешевы и технология их производства сравнительно проста. Она включает операции размола, формовки гранул, их активацию. Активация для данного типа катализаторов заключается в удалении из него кислых или щелочных включений с помощью длительной обработкой раствором щелочи или кислоты при повышенных температурах [14-16].

Таким образом, проведенный литературный обзор по используемым в производстве химических веществ каталитическим реакторам, позволил сделать выводы.

На сегодняшний день существует большое многообразие каталитических реакторов, которые отличаются друг от друга не только по

характеру протекающих в них реакций, конструктивных особенностей, тепловым режимам и т.д., но и что очень важно, по типу каталитического слоя в самом реакторе. Катализатор для неподвижного слоя представляет собой структурированный материал, спрессованный в формы. В то время как, для подвижного кипящего слоя чаще всего используется катализатор в виде порошка.

Стоит отметить, что при подборе каталитических реакторов главную роль играют теплообменные процессы при синтезе вещества. Как правило, при высокотемпературном катализе внутри каталитических реакторов возникает значительный градиент температур, что неблагоприятно сказывается на процессе синтеза и самом катализаторе, вызывая его выгорание и отравление. Известно, что наименьший градиент температур возникает для реакторов с подвижным слоем катализатора, где основной тепловой поток передается вместе с реагентами и самим катализатором.

Наиболее предпочтительно использовать каталитические реакторы, работающие по технологии псевдоожиженного слоя катализатора, так как они имеют множество и других достоинств, например, высокую производительность, энергоэффективность, малые размеры, легко автоматизируются в производстве и т.д. Однако, данные реакторы ограничены набором существующих катализаторов, так как порошковый катализатор, используемый в данном реакторе должен отвечать ряду требований:

- форма частиц, подвергающаяся наименьшему истиранию (сферическая или близкая к ней);
- размер частиц от 20 до 200 мкм;
- высокая механическая прочность частиц и износостойкость;
- хорошая теплопроводность частиц;
- плотность каталитических частиц меньше чем плотность псевдоожиженного агента.

Поэтому в качестве объекта исследования были выбраны медные порошки, так как существует ряд реакторов с кипящим слоем, где используются катализаторы с нанесенным активным медным слоем на керамическую основу.

Таким образом, задачей диссертационного исследования является изучение влияния высоких температур на порошковые медные катализаторы, которые могут работать в реакторе с подвижным слоем катализатора.

Теперь рассмотрим существующие методы получения порошковых медных катализаторов.

### **1.8 Существующие методы получения медных порошков**

Приведенные выше способы получения катализаторов традиционно используют для создания объемных катализаторов, которые применяются в реакторах с неподвижным слоем катализатора. Для катализатора, работающего в реакторе по технологии псевдоожиженного слоя, как было сказано ранее, чаще всего используются порошковые катализаторы.

Существует классификация способов получения порошков цветных металлов [17], которые применяются в промышленности (рисунок 1.4). Все способы по природе получения можно разделить на три основные группы: физические, химические и физико-химические. В промышленности наибольшее практическое значение при получении порошков цветных металлов имеют способы: распыления расплава, механическое измельчение, восстановления, электролиз, карбонильный, автоклавный.

Из перечисленных способов для получения порошков из медных частиц микронных размеров и больше преимущественно используют методы механического измельчения, электролиза и распыления расплава. Метод химического восстановления, а также распыления расплава применяются для получения в основном ультрадисперсных порошков, которые не рекомендуется использовать в реакторах с кипящим слоем так, как вызывают

большие сложности, связанные с улавливанием частиц из потока реагентов. Карбонильный и автоклавный метод для получения медных порошков не используется [18].



Рисунок 1.4 - Классификация способов получения порошков цветных металлов [17]

Рассмотрим немного подробнее каждый из четырех методов получения медных порошков, чтобы определить их достоинства и недостатки.

Наиболее простой в реализации метод механического диспергирования (измельчения). При получении частиц меди данным способом используют различные виды мельниц. Размер частиц получаемых порошков может достигать наноразмерного диапазона и напрямую зависит от времени процесса и способа измельчения, используемого в мельнице, а также ее оснастки (размер измельчающих дисков, шаров, силы вибрации и др.).

Данный способ позволяет получать порошки с большей производительностью, чем в других способах. Однако, главным недостатком данного метода является преимущественное использование хрупких материалов (в особенности при получении материалов высокой дисперсности), так как пластичные материалы плохо подвергаются механическому измельчению и минимальный размер получаемых частиц составляет несколько десятков микрон для данного способа. Кроме того, важным недостатком является загрязнение получаемого порошка частицами материала оснастки и стенок мельницы, а также активное окисление частиц большинства металлов при воздействии высоких температур, образуемых в месте интенсивного трения. Частицы порошков, получаемых данным способом, имеют произвольную форму в виде чешуек, пластинок и осколков. Однако, как было сказано, для катализаторов, работающих по технологии псевдоожиженного слоя, необходимо получать частицы сферической формы или приближенной к ней с целью уменьшения износа частиц при трении. Таким образом, в данной работе способ получения медных порошков механическим измельчением не подходит, так как указанным способом трудно контролировать форму получаемых частиц [18].

Вторым наиболее простым и распространенным промышленным способом получения медных порошков является метод распыления расплава, который заключается в плавлении исходного материала и его диспергирование при быстром остывании. В данном методе используется специальный аппарат, который может сильно различаться конструктивно в зависимости от условий получения порошков цветных металлов, положенных в основу в соответствии с рисунком 1.5. Такой метод позволяет получать порошки металлов и сплавов, а также их различных соединений размером от нескольких нанометров до нескольких десятков микрон. Частицы, получаемые таким образом, имеют шарообразную или произвольную форму. Данный способ обладает достаточно высокой

производительностью и обычно используется для получения ультрадисперсных порошков без определенной огранки. Использование данного способа получения порошков меди в данной работе не представляется возможным, так как необходимо специальное оборудование [18].

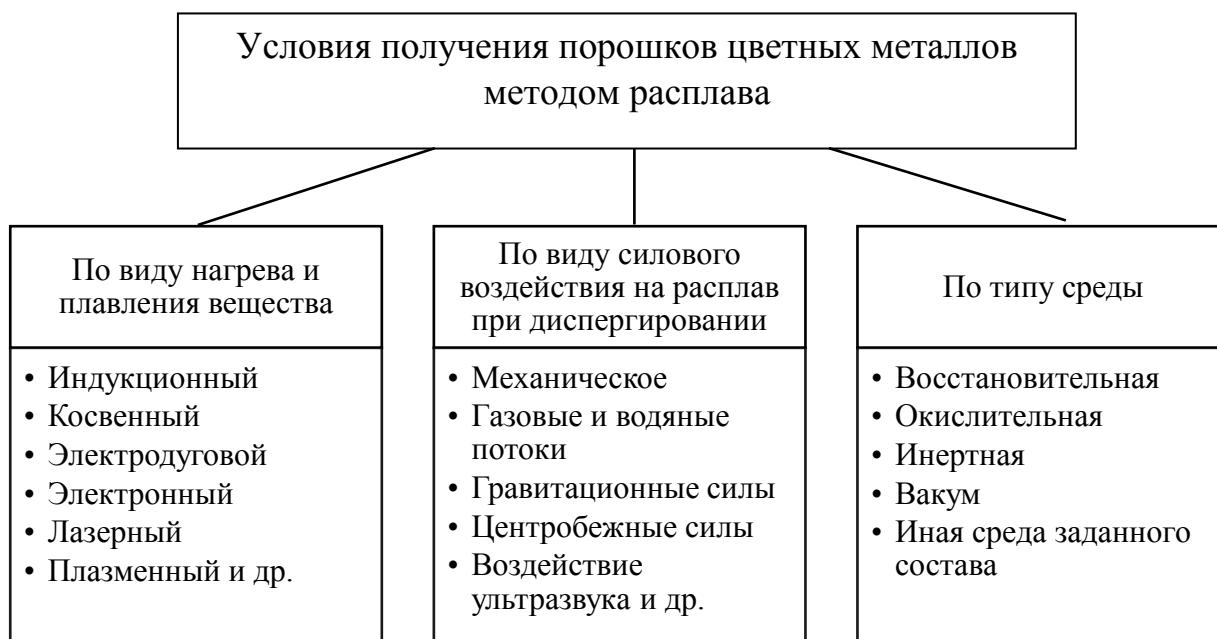


Рисунок 1.5 – Схема классификации конструктивных особенностей аппарата по методу расплава в зависимости от условий получения порошков цветных металлов

Третий метод получения порошка цветных металлов не требует специального оборудования. Метод химического восстановления основывается на реакции восстановления металлов из их оксидов и других твердых соединений, водных растворов и газообразных соединений. В случае получения порошков из оксидов и других твердых соединений металлов восстановителями служат газы (водород, конвертированный природный газ и др.), твердый углерод (кокс, сажа и др.) и металлы (натрий, кальций и др.). В качестве исходного сырья для восстановления используют окисленные руды,



отходы и побочные продукты металлургического производства (например, прокатная окалина), а также различные химические соединения металлов в растворах. В случае получения порошков различных соединений металлов из водных растворов часто в качестве восстановителя используют водород или оксид углерода. При получении порошков из газообразных соединений металлов используют водород и низкокипящие хлориды и фториды вольфрама, молибдена, рения, ниобия или тантала. Таким способом получают порошки металлов и их сплавов, а также их соединений с неметаллами (карбиды, бориды и др.) чаще всего ультрадисперсных размеров. Данный способ позволяет получать частицы определенной формы и морфологии поверхности, однако, создает большое количество отходов. Также к возможным недостаткам можно отнести необходимость получать специальные основы в виде частиц с необходимой морфологией, которые потом подвергаются восстановлению, однако, данный процесс не гарантирует полное сохранение огранки частицы-основы. Таким образом получение частиц необходимых форм и размеров данным методом на стадии исследований достаточно сложный и трудоемкий процесс, который требует от исследователя достаточно большую базу знаний и времени. Поэтому, данный метод при создании медных порошков в данной работе не используется [18].

Четвертым основным способом получения медных порошков является метод электролиза. Электролиз — это физико-химический процесс, состоящий в выделении на электродах составных частей растворённых веществ или других веществ, являющихся результатом вторичных реакций на электродах, который возникает при прохождении электрического тока через раствор, либо расплав электролита. Электролиз требует внешнего источника электрической энергии, который обеспечивает возникновение и поддержание принудительного потенциала, и протекание электрохимических процессов на аноде и катоде, размещённых в электролитической ячейке

(например, в промышленном электролизёре). Таким образом, данный метод позволяет получить частицы с заданными параметрами, такими как структура, морфология поверхности, размер частиц, и высокая химическая чистота осажденного материала [18, 19].

В итоге, анализ способов получения медных порошков позволил нам выбрать наиболее оптимальный метод создания порошков для данной работы. В качестве основного способа получения порошков меди мы остановились на методе электроосаждения металла из раствора электролита. Данный способ достаточно прост в реализации и широко применяется в промышленности. Главное преимущество данного способа перед другими в том, что он позволяет получать медные частицы различных морфологических форм и размеров.

### **1.9 Факторы, влияющие на активность катализатора**

В принципе можно считать, что гетерогенная каталитическая реакция протекает на активных центрах или на группировках молекул, где происходят элементарные превращения реагентов. Удельная активность таких центров является основным объектом научных исследований и служит основой для различных металлов или геометрических форм каталитических частиц. В промышленности большой интерес представляет активность на единицу объема катализатора. Высокая дисперсность частиц является желаемой, если только при этом увеличивается число нужных активных центров [20-22].

Не имеет смысла делать катализатор, который полностью превращает реагенты в продукт при нулевой пространственной скорости течения реагентов так, как в каталитических реакторах всегда происходит движение потоков продуктов реакции. Стоимость катализатора также принимается во внимание, и она может заставить сделать выбор в пользу менее активного металла, поскольку оптимальный металл может оказаться редким и дорогим.

Для катализа наибольший интерес представляют металлы восьмой группы и подгруппы Б первой группы (медь, золото и серебро). Для этих металлов характерны три кристаллические структуры: гранцентрированная кубическая решетка (ГЦК – Cu, Ni, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au), гексагональная плотная упаковка (ГПУ – Co, Ru, Os) и объемно-центрированная кубическая решетка (ОЦК – Fe). Другие материалы типа оксидов, сульфидов и т.д. характеризуются более сложными кристаллическими решетками [20, 21].

Важным параметром, определяющим реакцию способность поверхности, является плотность находящихся на ней атомов. Согласно общему правилу, принимаемому как аксиома, чем более рыхлой является поверхность, тем большей реакционной способностью она обладает. Заметим, что поверхность (110) ГЦК-кристалла является более рыхлой, тогда как для грани (111) характерна более плотная упаковка. Для ОЦК-кристалла ситуация противоположная. В качестве моделей реальных катализаторов можно использовать поверхности монокристаллов, имеющих специфическую ориентацию. Реакционная способность поверхности зависит от концентрации ненасыщенных связей на ней. Ненасыщенные связи – это те связи, которые сформировались из исходных связей между соседними атомами, характерных для массивного кристалла и разрываемых при образовании поверхности. Поэтому структуры, обладающие дефектами упаковки (вакансии, дислокации и др.) являются более каталитически активными [20, 21].

Наибольшая концентрация ненасыщенных связей находится на поверхности вещества, где собственно и происходят каталитические процессы. Движущей силой многих из поверхностных процессов и явлений является стремление системы минимизировать свою поверхностную свободную энергию. Отметим некоторые из них.

- Поверхность всегда покрывается компонентами, понижающими поверхностную свободную энергию системы. Металлы обычно покрываются монослоями углеводородов, оксидов и гидроксидами.

- У поликристаллических образцов чистого металла поверхность образована гранями с наибольшей плотностью упаковки атомов, поскольку при формировании такой поверхности требуется разорвать минимальное число связей.

- Свободные поверхности типа (110) у ГЦК-кристаллов часто перестраиваются в структуры, у поверхностных атомов которых число ближайших соседей является максимальным.

- В сплавах компонент, обладающий меньшей поверхностной энергией, скапливается у поверхности (поверхностная сегрегация), что делает различными составы поверхностных слоев и объемной фазы.

- Малые металлические частицы, находящиеся на оксидированной подложке, при повышенных температурах спекаются, поскольку уменьшение площади поверхности приводит к уменьшению энергии системы в целом. В тоже время значительная доля поверхности носителя-оксида остается свободной, поскольку его поверхностная энергия ниже поверхностной энергии металлов [21].

Катализ относится к поверхностным явлениям и поэтому важной характеристикой является площадь поверхности. Наибольшей площадью поверхностью обладают частицы малых размеров. Малые металлические частицы часто являются неустойчивыми, склонными к спеканию, в частности при температурах, отвечающих типичным каталитическим реакциям. По этой причине большинство твердотельных катализаторов, используемых в промышленности, представляют собой частицы, распределенные в порах инертных носителей. Материалом носителей обычно служат кремнезем, оксиды алюминия, титана, магния, цинка, циркония, а также активированный

уголь. Морфология частиц опять же определяется поверхностной энергией как частиц самих по себе, так и носителя [20, 21].

Термодинамически наиболее устойчивые конфигурации малых кристаллов определяются поверхностными свободными энергиями их граней, а также межфазной границы кристалл/подложка. Они могут быть определены по так называемому правилу Вульфа. Правило Вульфа предполагает, что расстояние от грани до центра кристалла пропорционально поверхностной энергии этой грани. Таким образом, если грань имеет низкую поверхностную энергию, то она будет проходить близко к центру кристалла и «обрезать» другие грани, становясь тем самым доминирующей в многограннике [21].

У металлов плотноупакованные грани в общем случае характеризуются наименьшей поверхностной энергией, поэтому они являются преобладающими у малых частиц; к ним относятся, например, грани (111) для ГЦК- и ГПУ- кристаллов и грани (110) ОЦК-кристаллов, впрочем, на поверхности частиц железа хорошо представлены грани (100).

В случае катализаторов на носителях частицы не являются свободными, иначе бы они мгновенно образовывали большие агломераты, стремясь уменьшить свободную энергию. Носитель подавляет этот процесс. По этой причине форма частиц определяется также межфазной энергией на границе металл/носитель [21].

Таким образом, можно сделать вывод, что главными факторами, влияющими на активность катализатора, является большая площадь поверхности катализатора и наличие поверхностных дефектов и несовершенств. Рыхлая поверхность каталитического материала обладает наибольшей концентрацией ненасыщенных молекулярных связей, что предположительно способствует более активному протеканию поверхностных т.е. каталитических процессов. Однако, при получении каталитически активных материалов система стремится минимизировать

свою поверхностную энергию, что выражается в получении структур с наиболее плотно упакованными атомами и соответственно наиболее совершенной и гладкой поверхностью. Поэтому при получении каталитических веществ, для создания наиболее дефектных структур используются методы с наиболее неравновесными процессами, в том числе электроосаждение.

Стоит отметить, что существует несколько теорий, в которых структурные особенности поверхности кристаллов играют в катализе значительную роль.

Уже сравнительно давно известно, что реакционная способность твердых тел проходит через максимум в области кристаллографических переходов и что на реакционную способность твердых тел влияют также определенные виды обработки, например, механическая деформация, приводящая к снижению упорядоченности кристаллитов [22].

Для меди при крекинге углеводородов выход продуктов реакции может сильно различаться в зависимости от способа и формы полученного медного катализатора. Например, крекинг Диазоэтана ( $\text{CH}_3\text{CHN}_2$ ) дает выход продуктов полиэтилидена и бутена-2 в интервале от 30 до 90 % при использовании медного катализатора в виде порошка или пленки [22].

Также от способа получения и формы катализатора зависит оптимальная температура протекания реакции. При разложении неорганических веществ, например, при разложении аммиака  $\text{NH}_3$  на  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$  при наличии меди стандартной температурой начала реакции по справочным данным принято считать  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , однако, в зависимости от формы катализатора данная температура изменяется. Таким образом, для медной стружки, полученной механическим путем, температура реакции составляет  $620\text{-}680\text{ }^\circ\text{C}$ , а для медного катализатора, полученного электролитическим путем, составляет  $720\text{-}910\text{ }^\circ\text{C}$  [23].

Несомненно, «активные центры» некоторым образом связаны с дефектами кристаллической решетки. Имеются две основные теории, позволяющие предполагать, почему дефекты кристаллической решетки, присутствующие на поверхности катализатора, превращаются в активные центры для некоторых реакций на этой поверхности [22].

Первая: в местах выхода поверхностных дефектов геометрическое расположение атомов катализатора отличается от обычного их расположения на остальной части поверхности. Межатомные расстояния на поверхности катализатора вместе с длинами связей и общими стехиометрическими характеристиками реагирующих молекул и переходного комплекса могут оказаться важными факторами при оценке степени каталитической активности твердого тела [22].

Вторая: в местах расположения дефектов кристаллической решетки возникают изменения электронной плотности. Волькенштейном была сформулирована теория, предназначенная для объяснения экспериментальных данных по адсорбции и катализу полупроводников. Эта теория использует представление зонной теории твердых тел [22].

В данный момент наиболее интересен геометрический фактор, связанный со строением кристаллической решетки. Данная теория также тесно связана с геометрическим строением реагирующих веществ.

Бик, Смит и Уилер получали методом испарения ориентированные пленки металлов. Вскоре они обнаружили существенные отличия в каталитической активности ориентированных и неориентированных пленок. Например, было установлено, что пленки никеля, на поверхности которых преобладают грани  $\{110\}$ , в пять раз более активны в реакциях гидрирования этилена по сравнению с неориентированными пленками, поверхности которых, вероятно, состояли из примерно равного количества плоскостей типа  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  и  $\{111\}$ . По расчетам теплоты адсорбции этилена на основе межатомного расстояния, именно для граней  $\{110\}$  было необходимо

затратить меньше энергии, что соответственно означает более высокую реакционную способность данных граней никеля при гидрировании этилена [22].

Также достаточно давно известно, что скорость синтеза аммиака сильно зависит от кристаллографического расположения граней железа, которое является катализатором данного процесса. Если для частиц железа преобладают плоскости с кристаллографическим направлением (100) и (110), то скорость синтеза аммиака незначительна. Если же преобладают кристаллографические плоскости (111) и (211), то скорость реакции возрастает в несколько раз [20, 22].

Также современный пример показывающий зависимость селективности от формы катализатора и его морфологии поверхности показан в работе коллектива авторов [24], где рассматривается реакция Рохова на основе CuCl катализатора в виде пирамид и пирамидных дендритоподобных образований различной ступенчатости с огранкой для данных структур преимущественно направленной по плоскостям (111), (200) и (220).

По теории Баландина, который один из первых доказал влияние геометрического фактора в катализе еще в 1929 году, активность катализатора в большей степени зависит от присутствия в решетке правильно расположенных групп атомов, на которых размещаются различные реагирующие молекулы, в результате чего происходит их разложение или реакция с образованием различных продуктов [22].

Следует отметить, что был установлен факт значительной перегруппировки атомов на поверхности металлов (Ni, Cu) в процессе катализа. Таким образом, следует учитывать, что если имеется зависимость между каталитической активностью ряда металлов и постоянными их решеток, то это может быть лишь удачным совпадением, так как действительные значения межатомных расстояний поверхностных атомов, активно проявляющих себя в катализе, могут значительно отличаться от



межатомных расстояний в массивном образце [22]. Поэтому важным является структурирование материала во всем объеме.

Согласно теории Баландина, для структурно-чувствительных реакций целесообразно применять порошки из частиц, имеющих особые активные кристаллографические грани, поэтому в качестве одного из медных порошков в данной работе мы решили исследовать на каталитическую активность икосаэдрические частицы меди, состоящие из 20 кристаллографических плоскостей типа  $\{111\}$ .

### **1.10 Каталитические реакции на медных катализаторах**

Каталитические процессы, используемые в химической промышленности при производстве веществ разнообразны. Они используются как в органических, так и неорганических реакциях: окисления и восстановления, гидрирования и дегидрирования, полимеризации, поликонденсации и т.д. На участии катализаторов основаны многие способы переработки нефтепродуктов: каталитический крекинг, реформинг, алкилирование, изомеризация и ароматизация. С применением катализаторов осуществляют производство моторных топлив из каменного угля, т.е. ожижение топлива. В пищевой промышленности с помощью катализаторов получают ценные твердые жиры [23].

Одной из самых важных и трудной проблем при создании эффективного каталитического реактора это подбор активных и избирательных катализаторов для данной химической реакции. Не смотря на попытки создания различных представлений и теорий о сущности и механизме катализа, до сих пор не существует общей теории подбора катализаторов. Поэтому при подборе новых катализаторов исследователи вынуждены идти эмпирическим путем, пробуя вещества, которые уже известны как катализаторы для исследованных ранее сходных реакций и затем расширяя, поиски. Общие выводы и теории, разработанные ранее

многими учеными, полученные в их исследованиях, о возможных механизмах катализа, оказывают посильную помощь. Однако несмотря на это, поиски главным образом зависят от интуиции исследователей, так как выводы теорий еще слишком общи или требуют обширных и глубоких знаний о химических реакциях и самих катализаторах, которыми обычно не располагает исследователь, приступая к подбору катализатора [23].

Возможен и обратный способ получения новых катализаторов, однако, он крайне редок. В данном способе изначально создается материал и затем подбирается химическая реакция, которую он может ускорять. Материалы создаются с определенной структурой, обладающей особенностями в строении и(или) морфологии поверхности. Химическая реакция, которую предположительно, может ускорять полученный материал, подбирается из справочника и других литературных источников на основе уже известных каталитических реакций для катализаторов из материала схожего состава или строения. Далее проводятся исследования списка полученных химических реакций, в которых полученный материал предположительно способен проявлять наиболее высокую каталитическую активность. На первоначальных этапах проверки активности полученных катализаторов возможно использование модельной реакции, которая обладает рядом характеристик: катализатор активен к данной реакции, простота реализации, четкое определение продуктов реакции, количество сторонних компонентов, участвующих в реакции минимально.

В данной работе в качестве материала с особой структурой рассматривается медный порошок на основе икосаэдрических малых частиц (ИМЧ) меди. Данные частицы представляют собой совершенный икосаэдр, грани которого лежат в системе плоскостей  $\{111\}$ . Икосаэдрическая малая частица является одним из Платоновых тел, имеет 12 вершин, 20 граней, 30 ребер, 6 осей симметрии пятого порядка, проходящих через вершины. Пентагональная симметрия частицы обусловлена наличием в ней дефекта

дисклинационного типа, а именно шести частичных клиновых дисклинаций. Стоит отметить, что в частицах с пентагональной симметрией нарушен дальний порядок, имеется высокая концентрация двойниковых границ, четко выражена текстура, проявляется анизотропия свойств. Как было сказано ранее, предположительно, порошок из данных частиц должен проявлять повышенные каталитические свойства [25, 26].

Поэтому, для выделения эффективных химических реакций, где возможно применение данного катализатора, необходимо рассмотреть известные химические реакции с применением обычных медных катализаторов. В данной работе, основополагающие сведения об использовании катализатора на основе меди выбраны из справочника по каталитическим свойствам веществ [23].

Как известно, каталитические свойства металлической меди и ее окислов качественно подобны. Зачастую каталитические свойства меди и ее оксидов рассматриваются совместно. Это связано с тем, что при содержании в атмосфере водорода и кислорода достаточно легко происходит полное окисление меди и ее восстановление в металл водородом. Таким образом, катализаторами часто являются сложные системы, содержащие Cu, Cu<sub>2</sub>O и CuO. Наиболее характерны для этих веществ процессы с участием молекулярного водорода, разложение (включая дегидрирование) и реакции окисления [23].

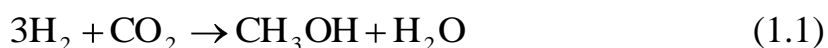
Как известно, каталитический спектр меди довольно разнообразен и значительно больше чем у серебра. Сплавы меди с металлами VIII группы, цинком, кадмием и другими сложными контактами обычно обладают каталитическими свойствами, которые являются промежуточными для отдельных компонентов, составляющих катализатор [23].

Медь проявляет активность в органической технологии в отношении реакций с участием водорода, хоть и существенно ниже чем платина или никель, но выше, чем кадмий и цинк. Достаточно уверено медь участвует в

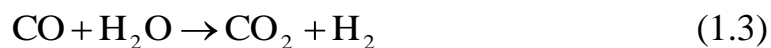
процессе присоединения молекулярного водорода, как в газовой, так и в жидкой фазе при достаточно невысоких температурах и иногда при повышенном давлении. Реакция гидрирования (присоединения водорода) с изолированной С=C- связью не характерна для медных катализаторов, хотя известны реакции, где достигается высокий выход продукта, например, при гидрировании циклогексена, аллилкарбинола, 2-метилгептен-2-она-6. Вместо этого для меди более характерна реакция гидрирования С=C- связи, сопряженной с другими кратными связями С=C-, С=О-, С=N-, ароматическими системами. При этом гидрированию подвергается С=C- связь, а другие сопряженные с ней связи не затрагиваются. Такое поведение меди схоже с поведением цинковых катализаторов [23].

Также медь имеет специфичное поведение при гидрировании систем ароматического характера. Активность меди в этом процессе невелика, однако, имеет значительную активность при частичном гидрировании конденсированных ароматических систем. Одним из самых известных характерных особенностей медных катализаторов является гидрирование С=О- связи в насыщенных соединениях. Они проявляют высокую активность в реакциях превращения разнообразных карбонильных соединений, а также молекулы СО [23].

Как известно, в присутствии медных катализаторов проводят синтез метанола. Он заключается во взаимодействии оксидов углерода с водородом, в соответствии со следующими уравнениями (1.1-1.4) [27].

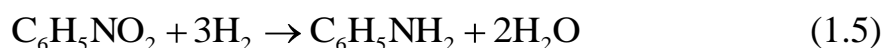


Попутно медный катализатор ускоряет прямую реакцию конверсии водяного газа (КВГ) и обратную реакцию конверсии водяного газа (ОКВГ), что является важным при использовании синтез-газа [27].



Медь может катализировать деструктивное гидрирование с разрывом С—О-связи, также известны некоторые реакции с разрывом С—С- связи. Среди реакций восстановления молекулярным водородом, следует отметить восстановление спиртов и карбонильных соединений, протекающее в условиях, более жестких, чем присоединение водорода по С=О- связи. Медные катализаторы также используются при восстановлении кислот, их ангидридов, амидов, а также нитросоединений и окислов азота. Такое поведение меди схоже с поведением никелевых катализаторов и имеет достаточно высокую активность, хоть несколько и ниже, чем для никеля [23].

Одним из стратегически важных продуктов химической отрасли является получение анилина. На данный момент существует порядка 10 способов производства данного продукта в промышленности. Однако, наиболее распространенный из них – это каталитическое восстановление нитробензола водородом [28]



В качестве наиболее активных веществ для данной реакции выступают никель и медь, однако, медь проявляет наибольшую активность и превращение продуктов реакции почти достигает максимума. Восстановление нитробензола может происходить, как в газовой, так и в жидкой фазе. В промышленности применяется восстановление нитробензола в газовой фазе, где в присутствии медного катализатора превращение нитробензола в анилин начинается при 230 °С, а в интервале от 300 °С до 400 °С реакция проходит наиболее быстро. В лабораторных условиях проводят

жидкофазное восстановление нитробензола при относительно невысоких температурах (начиная с комнатной температуры) [28].

Так как производство данного продукта является одним из важнейших направлений. В лаборатории НИО-3 Тольяттинского государственного университета, были проведены исследования медных катализаторов на их каталитическую активность. Катализатор меди имел особую структуру и при получении анилина показал конверсию выше 90% при практически 100% селективности. Однако, данная реакция не позволяет сравнить влияние особенностей строения катализатора с его обычными аналогами, так как медные катализаторы для данной реакции изначально обладают хорошими показателями.

В процессах дегидрирования медь также проявляет специфичность, сходную с проявляемой ею в процессах гидрирования. В соответствии с термодинамикой дегидрирование осуществляется при более высоких температурах, преимущественно в газовой фазе и при обычном давлении. В дегидрировании насыщенных углеводородов медь проявляет сравнительно малую активность. Однако, большую активность проявляет при дегидрировании цикленов, тетралола, пиперидина. Им особенно характерно дегидрирование алкилзамещенных ароматических соединений в алкенилзамещенные, в которых образовавшаяся C=C-связь сопряжена с кольцом, и дегидрирование самых различных спиртов в соответствующие карбонильные соединения. Также характерна для меди изомеризация этиленовых спиртов в насыщенные карбонильные соединения и ацетиленовых спиртов в этиленовые карбонильные соединения (эти процессы можно рассматривать как сопряженное дегидрогидрирование в молекулах одного сорта) [23].

В общем рассмотрении свойства меди как катализатора в отношении рассмотренных выше реакций можно описать как промежуточные между свойствами никеля, который имеет большую активность, но меньшую

селективность, и цинка, обладающего меньшей активностью и повышенной селективностью. Поэтому, достаточно часто встречаются медь-цинковые и медь-никелевые катализаторы, которые компенсируют недостатки друг друга. Это открывает еще больше возможностей применения медьсодержащих катализаторов [23].

Довольно часто медь используют в реакциях каталитического разложения. Здесь наиболее характерны два типа процессов: разложение диазосоединений при низких температурах, часто сопровождающееся полимеризацией радикалоподобных продуктов первичного распада и декарбоксилирование органических кислот, преимущественно ароматических, с образованием соответствующих углеводов. В обоих случаях медные катализаторы проявляют наибольшую активность, а в первом являются самым активным из всех известных [23].

В качестве примера реакции разложения органических соединений на медных катализаторах можно привести муравьиную кислоту. Муравьиная кислота распадается на  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ , причем активность меди, серебра и золота в этом процессе значительно ниже, чем для платиновых металлов. Данная реакция является структурно-чувствительной и позволяет легко выделить продукты реакции из-за достаточно простого строения молекул кислоты. Поэтому широко распространено использование данной реакции в качестве модельной для проведения испытаний катализаторов с использованием меди, золота и серебра, цинком и кадмием, а также металлов VIII группы [29, 30].

Окислы меди имеют хорошую активность при разложении нестойких кислородных соединений (озона, гидроперекисей, закиси азота, перекиси водорода, и др.) с отщеплением  $\text{O}_2$ . Окись меди хорошо катализирует гомомолекулярный обмен кислорода. На применении нанесенных медных катализаторов основано промышленное производство акролеина парофазным окислением пропилена. Добавки ряда неметаллов (галогенов S, Se, Te и др.)

повышают селективность медных катализаторов в отношении этого процесса [23].

Медь принадлежит к числу наиболее активных катализаторов мягкого окисления различных спиртов до соответствующих карбонильных соединений. Высокую активность проявляет окись меди при газофазном окислении неорганических соединений. Скорость окисления водорода в присутствии  $\text{CuO}$  выше, чем в присутствии окислов других металлов IV периода. Окислы меди находятся также среди наиболее активных окисных катализаторов окисления  $\text{CO}$  и окисления аммиака до  $\text{NO}$ , превосходя по активности  $\text{Ag}_2\text{O}$  [23].

Катализатор на основе оксида меди способен при достаточно низких температурах окислять сероводород, превращая его в элементарную серу и воду (1.6), тем самым очищая воздух. Данный катализатор имеет значительное преимущество перед другими, так как позволяет проводить реакцию окисления сероводорода при температуре до  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , что позволяет избежать избыток кислорода и окисление серы до  $\text{SO}_2$  (1.7) [31].



Окись меди входит в состав сложных катализаторов, ускоряющих некоторые процессы окисления водой (конверсия метана и окиси углерода); для серебряных и медных контактов характерно также окисление окисью азота (пропилена, окиси углерода, толуидинов и др. молекул). Соли меди, иногда серебра, довольно часто применяются для ускорения отдельных типов процессов присоединения, разложения, окисления [23].

### **Выводы к главе 1**

Все изложенное в первой главе показало, что существует большое многообразие каталитических реакторов, которые используются при



производстве различных веществ. Как правило, каталитические реакции в реакторах протекают при высоких температурах и внутри аппаратов возникает значительный градиент температур, что неблагоприятно сказывается на процессе синтеза и самом катализаторе, вызывая его выгорание и отравление. Таким образом, главными критериями при подборе каталитических реакторов и их конструктивных особенностей для определенных химических процессов являются характер самой реакции и тепловой режим в реакторе, что, соответственно, определяет тип каталитического слоя в самом реакторе. Наибольший градиент температур возникает для реакторов с неподвижным слоем катализатора, где отвод тепла в основном осуществляется через стенки реактора и охладители. Наименьший же градиент температур возникает для реакторов с подвижным слоем катализатора, где основной отвод тепла осуществляется не только через контакт с охлажденной поверхностью, но и постоянному перераспределению тепла в реакторе за счет постоянного движения реагентов и самого катализатора.

Катализаторы для реакторов с неподвижным слоем катализатора представляют собой структурированный материал, спрессованный в формы. В то время как, для реакторов с подвижным кипящим слоем чаще всего используется катализатор в виде порошков. Для катализаторов существует ряд требований, связанных не только с их химическими свойствами, но также и физическими.

Стоит заметить, что процесс создания нового более активного катализатора для определенной химической реакции является трудоемким процессом, который требует от исследователя много времени и обширных подробных знаний в различных областях, которых зачастую нет. Поэтому, кроме попыток создания нового катализатора имеет смысл изучать уже известные материалы на каталитические свойства с целью расширения области применения их в других каталитических процессах.

Таким образом, все вышесказанное, побудило нас в качестве исследуемого материала выбрать медь, так как существует множество химических процессов, в которых медь играет главную роль, как активный компонент. В частности, в данной работе внимание акцентируется на катализаторах в виде порошков, так как известно, что уже существует ряд реакторов, работающих по технологии псевдоожиженного слоя, где главным активным компонентом в катализе является медь. Исследование порошков также позволяет исключить влияние сторонних веществ (например, трегеров) и изучать только объект исследования.

Как известно, скорость протекания химических процессов может значительно различаться в зависимости от способа получения, строения и морфологии поверхности катализатора. Поэтому в данной работе исследуются медные порошки различных морфологических форм, полученных преимущественно одним способом – электролитическим осаждением металлов из раствора электролита. Получение медных порошков данным способом, позволит в зависимости от режима осаждения получать частицы заданных форм и размеров.

Так как катализ является высокотемпературным процессом, то необходимо также исследовать медные порошки не только на каталитические свойства, но и калориметрические, чтобы изучить их поведение под воздействием повышенных температур в присутствии кислорода, который часто присутствует среди потоков реагентов во время катализа и способствует структурно-фазовым превращениям частиц меди.

## **Глава 2. Методы исследования и методики получения электролитических порошков меди различных морфологических форм**

### **2.1 Методы исследования порошков, используемые в работе**

#### **Дифференциальная сканирующая калориметрия**

Дифференциальная сканирующая калориметрия - метод, в котором разница в тепловых энергиях, подводимых к образцу и эталонному материалу в единицу времени для выравнивания их температур, измеряется как функция температуры; при этом температура системы, образованной образцом и эталоном, изменяется по специально заданной программе. Этот метод широко применяется в исследовании характеристик веществ, смесей и материалов. Такие измерения очень важны для характеристики материалов при исследовании и разработке, при обеспечении качества и контроля продукции, а также при оптимизации процесса и анализе дефектов. Особенно это важно в таких отраслях, как производство пластика и резин, в фармацевтической и пищевой промышленности [32, 33].

В лаборатории представлен дифференциальный сканирующий калориметр (ДСК) X-DSC 7000 EXSTAR (рисунок 2.1).



Рисунок 2.1 - Дифференциальный сканирующий калориметр X-DSC7000

Данный прибор может работать в режиме охлаждения и нагрева в диапазоне температур от -170 до 725°C со скоростью линейного нагревания от 0,01 до 100 °C/мин. Диапазон улавливаемого сигнала  $\pm 100$  мВт, с чувствительностью сигнала 0,1 мкВт [32, 33].

### Рентгенофазовый анализ

Рентгеноструктурный анализ — дифракционный метод исследования структуры вещества, в основе которого лежит явление дифракции рентгеновских лучей на трехмерной кристаллической решетке. Этот метод используется в рентгеновских дифрактометрах и позволяет определять атомную структуру вещества, включающую в себя пространственную группу элементарной ячейки, ее размеры и форму, а также группу симметрии кристалла. От научных исследований до производства и машиностроения, рентгеновский фазовый анализ является незаменимым методом для определения характеристик материалов и контроля качества [34, 35].

В лаборатории представлен рентгеновский дифрактометр SHIMADZU XRD-7000 (рисунок 2.2). В качестве материала для анода рентгеновской трубки может использоваться медь, кобальт, железо, хром. В данном приборе используется медный анод. Рентгеновский генератор имеет максимальную мощность 3 кВт, максимальное напряжение 60 кВ, максимальный ток 80 мА. В данном приборе вертикальный тип гониометра с радиусом 275 мм, который позволяет исследовать образцы размером (Ш x Д x В) 400 x 550 x 400 мм. Минимальный шаг сканирования  $0,0001^\circ$  со скоростью сканирования  $2\theta$  от 0,1 до 100 градусов/мин [34, 35].



а



б

Рисунок 2.2 - Рентгеновский дифрактометр XRD-7000: а – внешний вид, б – рабочая камера

### Сканирующий электронный микроскоп

Для изучения морфологии поверхности частиц медного порошка и оценки их размеров был использован растровый (сканирующий) электронный микроскоп Zeiss Carl Sigma (рисунок 2.3).



Рисунок 2.3 - Сканирующий электронный микроскоп Zeiss Carl Sigma

Данная модель позволяет получить увеличение:  $10\times - 1000000\times$ . Работает в режиме высокого вакуума. Имеет электронную пушку со встроенным катодом Шотки с термополевой эмиссией, что позволяет

получать ускоряющее напряжение: 0,2 – 30 кВ. Позволяет измерять образцы в диаметре 70 мм и высотой 50 мм, при этом перемещение по осям X, Y производится с помощью управляющей программы [36].

#### Лазерный анализатор размера частиц

Принцип действия основан на регистрации под разными углами оптического излучения, рассеянного частицами в кювете анализатора. Рассеянное частицами лазерное излучение регистрируется с помощью высокочувствительного многоэлементного детектора. По измеренной зависимости интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния осуществляется расчет распределения частиц по размерам. Для измерений используются проточная и (или) непроточная кюветы. Конструктивно анализаторы состоят из оптико-аналитического блока и одного или нескольких блоков пробоподготовки. Непроточная кювета устанавливается в соответствующее гнездо оптико-аналитического блока. В качестве систем пробоподготовки используются блоки для сухих образцов и для диспергирования образцов в жидкости. Система пробоподготовки обеспечивает следующие режимы диспергирования анализируемых образцов: сухих - механическое и пневматическое, в жидкости - механическое и ультразвуковое [37].

Модели анализаторов отличаются исполнением оптико-аналитического блока, системами пробоподготовки, диапазонами размеров частиц, габаритными размерами и массой.

В данной работе использовался прибор SALD – 2300 (рисунок 2.4). Данный прибор имеет возможность измерения размера частиц в сухой и жидкой фазе с использованием проточных и не проточных кювет. Измерения в жидкой фазе являются более точными. Диапазон измерений частиц находится в интервале 0,1 – 1000 мкм. Диапазон показаний 0,017 – 2500 мкм для измерения в жидкой фазе [37].



Рисунок 2.4 – Лазерный анализатор размера частиц SALD-2300

### Муфельная печь

В данной работе была использована муфельная печь ПМ-700п (рисунок 2.5 а). Муфельная печь - это нагревательное устройство, предназначенное для нагрева разнообразных материалов до определенной температуры. Главной особенностью этой печи является наличие муфеля (камера из огнеупорной керамики), защищающего обрабатываемый материал и являющегося главным рабочим пространством муфельной печи [38].

Данная печь ведет обработку образцов в воздушной среде, горизонтальную загрузку образцов, максимальная рабочая температура внутри камеры 1100 °С (при использовании температурного режима выше предложенного приводит к преждевременному разрушению муфельного слоя и поломки печи). Для установки программы термообработки используется измеритель - регулятор программный ТРМ251 (рисунок 2.5 б) [38].



а

б

Рисунок 2.5 – Муфельная печь ПМ-700п: а – общий вид, б - измеритель-регулятор программный TRM251

## 2.2 Методика получения порошков из сферических кристаллов и икосаэдрических частиц меди.

Наиболее эффективным и распространенным способом получения порошков меди с контролируемыми размерами, формами и морфологией поверхности, который используется в промышленности это электролитический метод. В данном методе результат, полученный при электроосаждении металлов, зависит от большого числа факторов, например, материалы анода и катода, состав электролита, перемешивание и добавление различных добавок в него, температура и другие факторы. В нашей работе мы постарались максимально исключить влияние этих факторов на получаемые образцы. Основы методики получения медных порошков методом электроосаждения из раствора электролита были изучены ранее в работе [39].

Таким образом, нами был использован стандартный медный сернокислый электролит на основе медного купороса и серной кислоты без добавления различных специальных добавок в его состав, который изготавливался по приведенной ниже методике.



### 2.2.1 Методика приготовления электролита

Для приготовления электролита объемом 1 литр необходимы следующие материалы и принадлежности: вытяжной шкаф, термостойкий цилиндрический сосуд, колба для хранения электролита объемом 1л, активированный уголь, стеклянная палочка (для перемешивания электролита), электроплитка для варки электролита, спиртовой термометр, 250 гр. порошка сернокислой 5-и водной меди (II) (медный купорос), 98 гр. серной кислоты, дистиллированная вода. Используемая для приготовления электролита посуда должна быть предварительно обезжирена и промыта дистиллированной водой. Все операции, описанные далее должны выполняться в вытяжном шкафу.

1. В цилиндрический сосуд налить дистиллированной воды в объеме 500мл.
2. Довести температуру воды на электроплите до 50-70 °С.
3. Поддерживая температуру воды в диапазоне 50-70 °С высыпать часть медного купороса в воду и тщательно перемешать до полного растворения кристаллов.
4. Повторить операции в пункте 3 до полного растворения всего объема порошка.
5. Выключить плитку и снять сосуд с раствором медного купороса, дав ему остыть до комнатной температуры (20-25 °С).
6. Медленно и осторожно влить 98 гр. серной кислоты в электролит, не допуская его нагрева выше 70 °С. При введении серной кислоты в раствор медного купороса происходит реакция, в результате которой электролит сильно нагревается. Температуру электролита контролировать термометром. При работе с кислотой использовать химически стойкие резиновые перчатки.
7. Долить в сосуд дистиллированной воды до достижения объема в 1 литр.

8. Для очистки электролита от нежелательных загрязнений добавить 4-5 таблеток по 5гр. активированного угля. Активированный уголь адсорбирует примеси и уменьшает количество возможных центров кристаллизации электролита.

9. Дать отстояться готовому электролиту с активированным углем около суток.

10. Необходимо произвести фильтрование электролита, используя обеззоленную фильтровальную бумагу для удаления частиц активированного угля, а также других возможных случайных примесей.

11. Перелить готовый электролит в сосуд для хранения.

### **2.2.2 Методика электроосаждения**

Для проведения электроосаждения необходимы следующие принадлежности: компьютер, подключенный к потенциостату, ультразвуковая ванна, изопропиловый спирт, дистиллированная вода, 15% раствор азотной кислоты для очистки рабочих элементов, химические стаканы объемом 50 мл. (3 шт.), электролитическая ячейка, сернокислый медный электролит, медный анод, медный электрод сравнения, держатели катода, пинцет. Электроосаждение осуществляется в вытяжном шкафу.



Рисунок 2.6 – Общий вид установки для электроосаждения

1. Предварительно электролитическая ячейка и химические стаканы должны быть подготовлены к работе: обезжирены, промыты и просушены. Медный анод (рисунок 2.7 а) и электрод сравнения (рисунок 2.7 б) необходимо очистить от загрязнений, путем выдержки в 15% растворе азотной кислоты в течении 10-20 секунд и промыть дистиллированной водой. При работе с кислотой выполнять требования техники безопасности.

2. Необходимо очистить и обезжирить катод, который представляет собой металлическую подложку, на которую будет проводиться электроосаждение. Чистка катода осуществляется в стакане с изопропиловым спиртом с использованием ультразвуковой ванны (рисунок 2.7 д) в течение 7 минут. Уровень спирта в стакане должен быть равен уровню воды в ультразвуковой ванне.

3. После чистки удалить остатки спирта с поверхности подложки промыванием в дистиллированной воде, просушить. Чистая и сухая подложка закрепляется в держателе катода.

4. Наполнить электролитическую ячейку электролитом. Объем электролита зависит от размеров рабочих элементов и электролитической ячейки.

5. Установить анод в электролитическую ячейку, таким образом, чтобы анод не касался стенок и дна ячейки. Держатель анода не должен касаться электролита.

6. Установить катод-подложку в электролитической ячейке параллельно аноду. Держатель катода (рисунок 2.7 в) не должен касаться электролита. Элементы крепления подложки у держателя должны быть направлены в сторону стенки электролитической ячейки (рисунок 2.7 г).

7. Установить электрод сравнения в электролитической ячейке между анодом и катодом. Электрод сравнения должен быть максимально приближен к катоду-подложке, но не касаться его (рисунок 2.7 г).

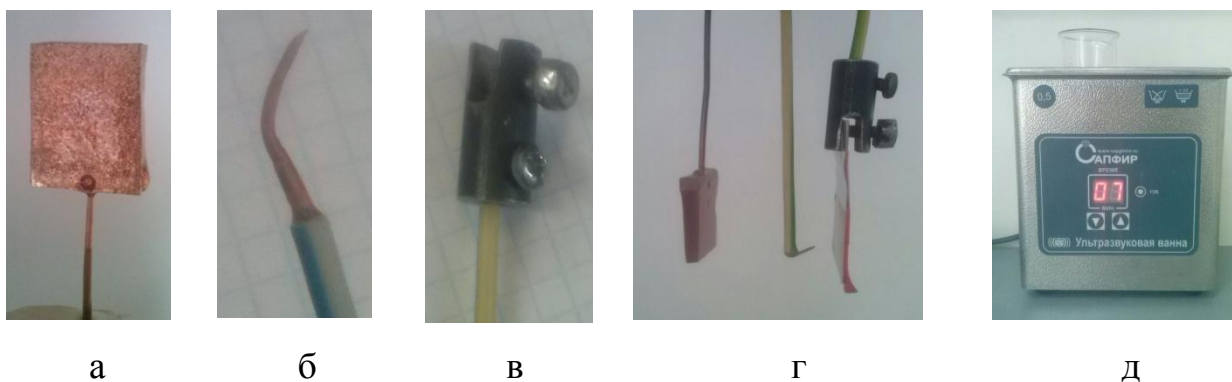


Рисунок 2.7 – Приборы и комплектующие лабораторной установки: а – медный анод, б – электрод сравнения, в – держатель образцов, г - взаимное расположение рабочих элементов, д – ультразвуковая ванна для очистки образцов

8. Включить потенциостат/гальваностат Elins с помощью красной кнопки на задней панели прибора.

9. Открыть программу управления прибором PS\_Pack (рисунок 2.8 а) и подключиться к потенциостату.

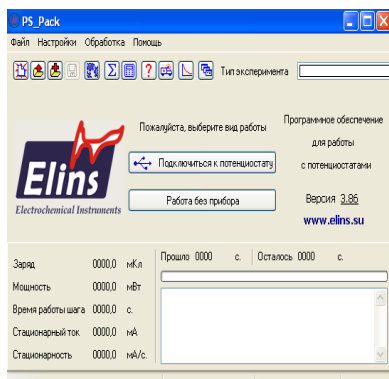
10. На главной панели выбрать из всплывающего списка режим работы прибора «стационарный режим».

11. В открывшемся диалоговом окне (рисунок 2.8 б) во вкладке «Основное» указать рабочий потенциал при электролизе. Значение потенциала указывают отрицательным значением. Нажать «применить» для закрепления выбранных параметров.

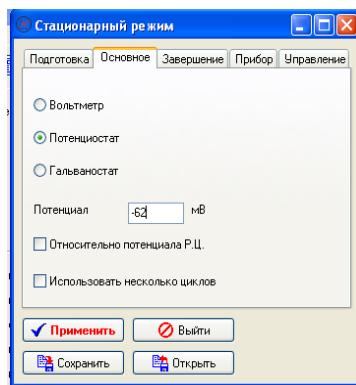
12. Во вкладке «Завершение» установить время окончания электроосаждения и отключения электролитической ячейки. Нажать «применить», для закрепления выбранных параметров. После ввода всех рабочих параметров диалоговое окно закрывается.

13. Подключить электроды прибора (рисунок 2.8 в) к электролитической ячейке: к аноду – COUNTER, к катоду – WORK, к электроду сравнения – REF, COMP присоединяется к WORK.

14. Начать электроосаждение кнопкой «запуск» в управляющей программе прибора. Предварительно необходимо перепроверить правильность подключения прибора к электролитической ячейке и введенных параметров электролиза.



а




б



в

Рисунок 2.8 – Установка режима осаждения: а – Главное окно программы PS\_Pack, б – окно настройки параметров стационарного режима, в – потенциостат/гальваностат Elins

15. За процессом электроосаждения наблюдаем при помощи графика, который строится в реальном времени. Чтобы открыть окно построения графика необходимо нажать на значок  на главном меню программы.

16. По окончании электроосаждения ячейка отключается автоматически. Полученную в результате электроосаждения диаграмму необходимо сохранить.

17. Отсоединить электроды от электролитической ячейки. Вытащить катод-подложку с осажденным материалом из держателя.

18. Необходимо очистить подложку с нанесенным материалом от остатков электролита. Подложку промывают в стоячей дистиллированной воде и высушивают. Если промывать подложку в потоке дистиллированной воды, то возможны потери нанесенного материала.

19. Закрыть программу и выключить потенциостат и компьютер.
20. Почистить и просушить принадлежности, используемые при работе. Электролит после электроосаждения вылить в колбу для хранения, либо утилизировать.

Описанная методика позволила получить на полированной подложке из нержавеющей стали медные частицы одинакового размера с различной морфологией поверхности.

### **2.2.3 Методика выращивания медных кристаллов сферической формы и икосаэдрических частиц**

Электроосаждение частиц проводилось по описанной выше методике электроосаждения из раствора медного сернокислого электролита в потенциостатическом режиме при комнатной температуре (20-25 °С). Перенапряжение при осаждении изменялось в зависимости от рН электролита и материала подложки-катода. В качестве подложки-катода использовалась полированная нержавеющая сталь марки 12Х18Н10 с размером рабочей области 3х2 см. Для получения на подложках частиц меди различных морфологических форм поверхности применялись параметры электроосаждения, представленные в таблице 2.1.

В ходе экспериментов нами были получены подложки-катоды с равномерным распределением частиц меди микронных размеров (рисунок 2.9). Первый режим позволяет получать частицы сферической морфологии поверхности. Вторым режимом позволяет получать на подложке-катоде частицы с пентагональной симметрией, а именно икосаэдрические частицы в виде совершенных икосаэдров, усеченных икосаэдров, звездчатых многогранников, а также различные промежуточные формы (рисунок 2.9).

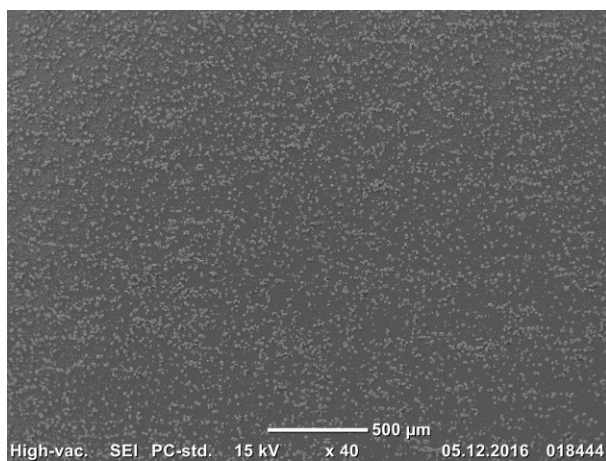
## 2.2.4 Методика получения электролитических порошков

На подложку-катод равномерно осаждаются частицы (по методикам, описанным в п. п. 2.2.2 - 2.2.3) с определенной морфологией поверхности. Данные частицы удаляются с подложки механическим путем, либо с помощью высокочастотных вибраций. При удалении частицы выпадают в специальный сборник порошка. Для легкого удаления частиц при осаждении в качестве подложки выбирается материал с достаточно слабой адгезией между осажденной частицей и подложкой материала. Также при удалении частиц необходимо следить за целостностью катода-подложки так, как повреждение ее поверхности препятствует получению частиц заданной морфологии.

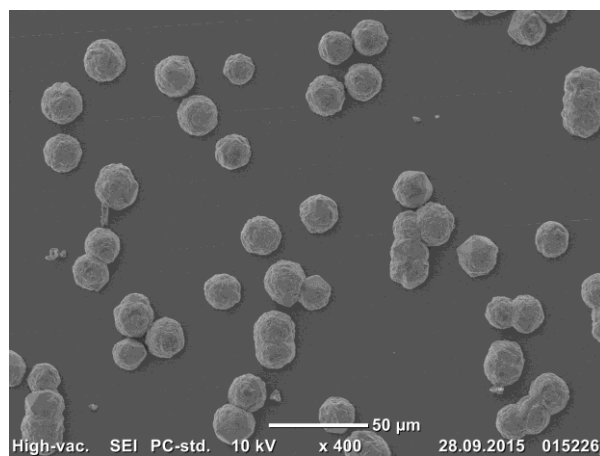
Таблица 2.1 – Параметры электроосаждения частиц меди

№ образца	Морфологическая форма поверхности	Перенапряжение, mV	Время, мин	pH	T, °C	Особые условия
1	Сферическая шероховатая	90-120	20	1,3-1,4	20-25	-
2	Совершенный икосаэдр	80-90	20	1,3-1,4	20-25	-
3	Первая форма звездчатого икосаэдра (звездчатый многогранник)	80-90	20	1,3-1,4	20-25	Электролит предварительно выдержан с большим количеством активированного угля
4	Сложная дендритоподобная структура	400-700	20	1,3-1,4	20-25	

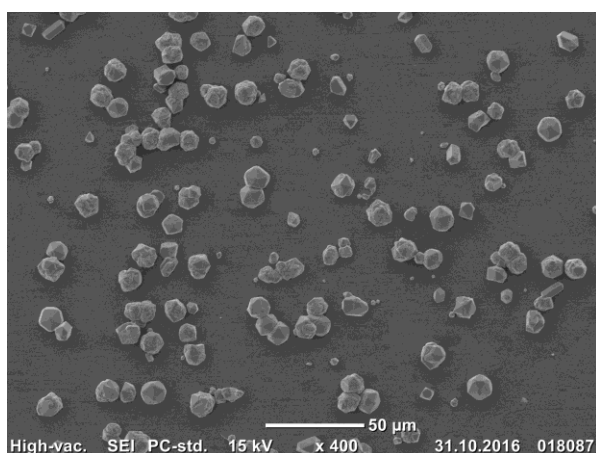
При работе с медным порошком следует соблюдать технику безопасности. В частности, использовать маску во избежание попадания частиц порошка меди в дыхательные пути.



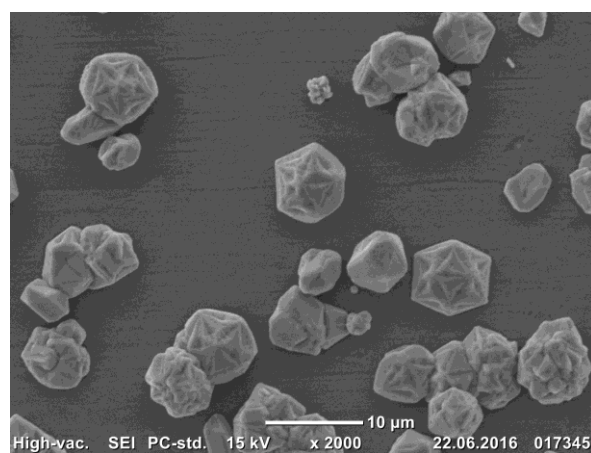
а



б



в



г

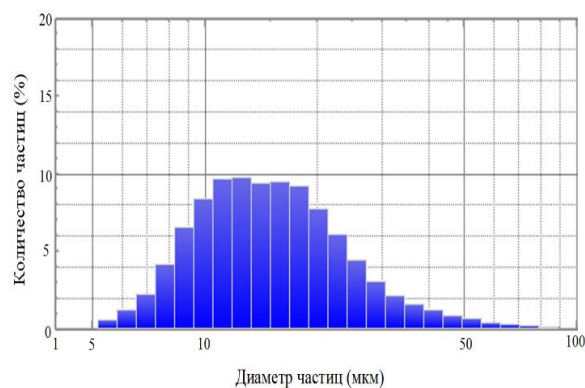
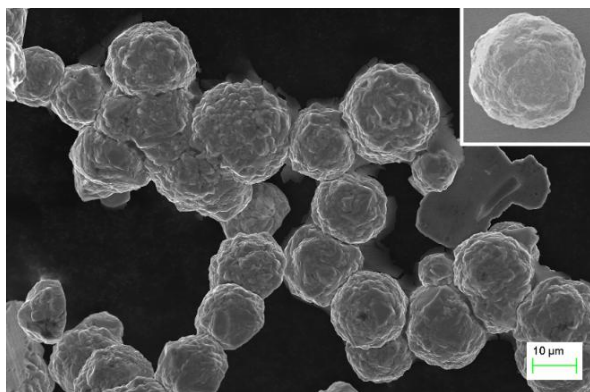
Рисунок 2.9 – Микрофотографии электроосажденных частиц по режимам: а – общий вид подложки, б – частицы, имеющие сферическую морфологию, в – ИМЧ, г – звездчатые многогранники

### 2.2.5 Особенности морфологии поверхности и внутренней структуры частиц медных электролитических порошков

Для сравнительного анализа методом электроосаждения при перенапряжении 120 мВ и аналогичных прочих условиях был получен образец медного порошка. Рентгеноструктурные исследования и анализ микрофотографий показал, что данный образец порошка на 100% состоит из ГЦК кристаллов меди сферической формы (рисунок 2.10 а), имеющих средний размер 15-20 мкм. На гистограмме (рисунок 2.10 б) показано распределение частиц порошка по размерам. Кристаллы имеют



гофрированный рельеф поверхности без четко выраженной огранки (рисунок 2.10 а).

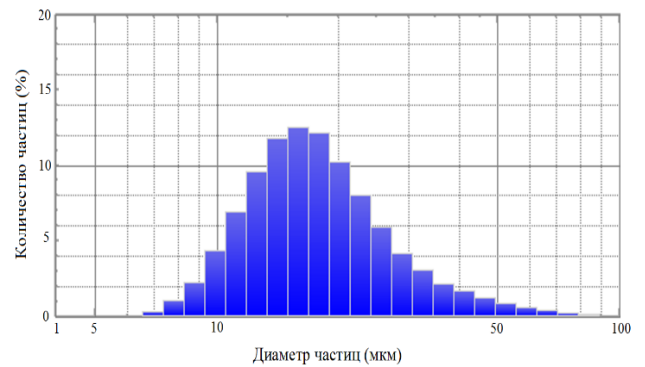
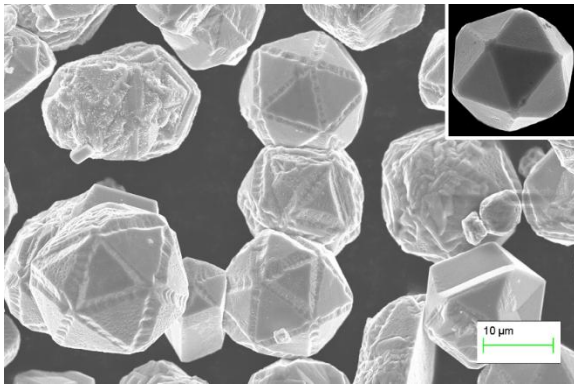


а

б

Рисунок 2.10 – Порошок из кристаллов сферической формы (образец 1): а – морфология поверхности, б – распределение по размеру

Анализ микрофотографий второго порошка показал, что он состоит на 80-90% из частиц, имеющих пентагональную симметрию, в частности, в виде совершенных икосаэдров (рисунок 2.11 а). Средний размер таких частиц в порошках (рисунок 2.11 б) также составил 15-20 мкм. Ранее проведенные исследования другими сотрудниками лаборатории [25, 26, 40] структуры и морфологии поверхности икосаэдрических малых частиц (ИМЧ) меди (рисунок 2.11 а) показали, что они имеют 12 вершин, 30 ребер, 6 осей симметрии пятого порядка, проходящих через их вершины, содержат частичные дисклинации, в них нарушен дальний порядок, имеется высокая концентрация двойниковых границ, четко выражена текстура, проявляется анизотропия свойств. Совершенные икосаэдрические частицы огранены 20-ю кристаллографическими гранями  $\{111\}$ , а усеченные икосаэдры огранены 32-я плоскостями типа  $\{111\}$  и  $\{110\}$ .

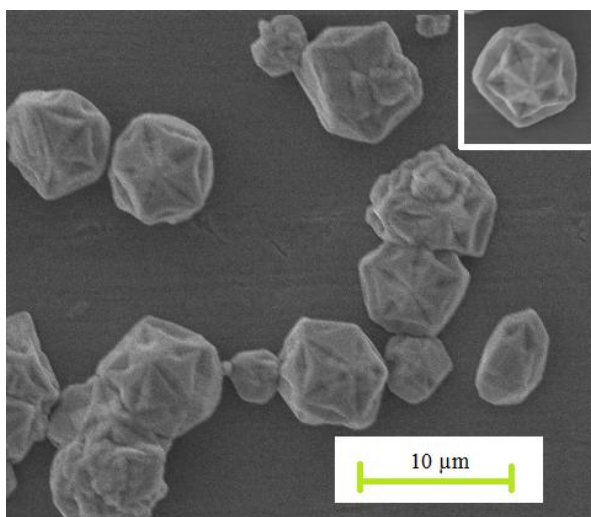


а

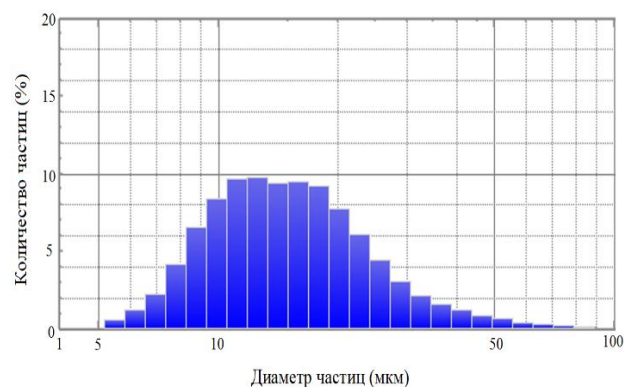
б

Рисунок 2.11 – Порошок из икосаэдрических малых частиц меди (образец 2): а – морфология поверхности, б – распределение по размеру

Анализ микрофотографий третьего порошка показал, что он состоит на 80-90% из частиц, имеющих пентагональную симметрию, в частности, в виде малого триамбического икосаэдра (первой формы звездчатых икосаэдров) (рисунок 2.12 а). Размер таких частиц в порошках (рисунок 2.12 б) также составил в среднем 15-20 мкм. Идеальные частицы данной формы должны иметь 20 граней, 60 ребер и 32 вершины. Его грань представляет шестиугольник с вращательной симметрией третьего порядка. У него два типа вершин по конфигурации: первые — по 3 грани, вторые — по 5 с чередованием. Иногда он ошибочно называется триаксикосаэдр. «Кис» в названии означает, что на каждой грани многогранника надо построить пирамиду. Но у триаксикосаэдра высота пирамид над гранями начального икосаэдра не делает его невыпуклым.



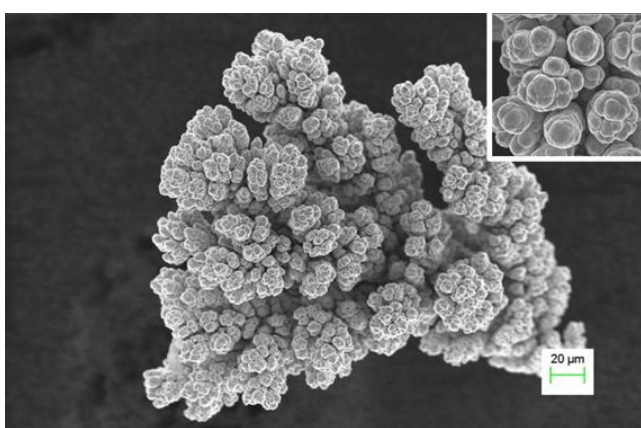
а



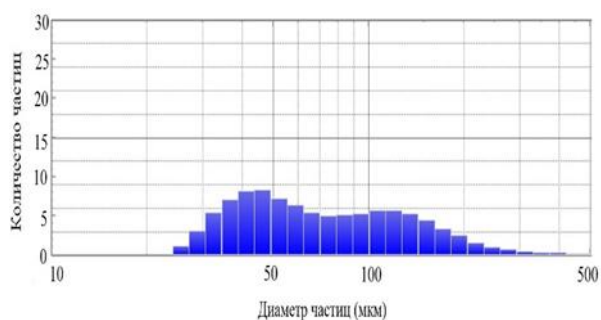
б

Рисунок 2.12 – Порошок из звездчатых многогранников (образец 3): а – морфология поверхности, б – распределение по размеру

Четвертый образец имеет сложную дендритоподобную форму (рисунок 2.13), представляет собой иерархические образования из сферических частиц того же размера, что и в предыдущих случаях. Само дендритоподобное образование имеет размеры, значительно превышающие 15-20 мкм.



а

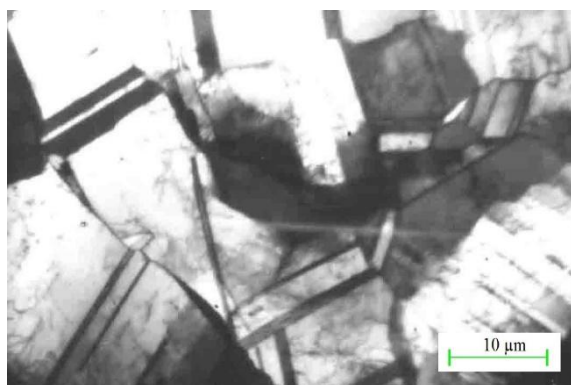


б

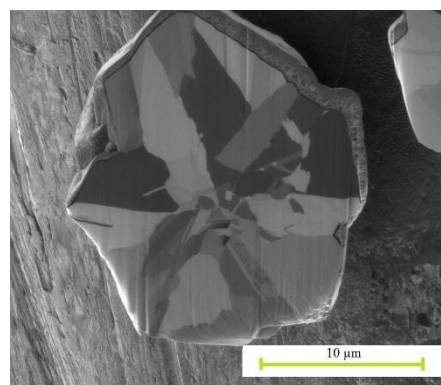
Рисунок 2.13 – Порошок меди сложной дендритоподобной формы (образец 4): а – морфология поверхности, б – распределение по размеру

Анализ внутреннего строения частиц порошков показал, что сферические частицы меди (рисунок 2.14 а) представляют собой поликристаллические агрегаты, состоящие из кристаллов размером 3-5 мкм и содержащие в качестве основных дефектов малоугловые дислокационные границы и двойниковые прослойки ростового происхождения (рисунок 2.14 а).

В икосаэдрических малых частицах основными дефектами строения являются частичные дисклинации, обрывающиеся на них двойниковые границы, двойниковые прослойки и вставки. ИМЧ разделяется двойниковыми границами на 20 секторов, имеющих ГЦК решетку (рисунок 2.14 б).



а



б

Рисунок 2.14 – Микрофотографии электроосажденных частиц меди: а - частицы с ГЦК решеткой, б - икосаэдрические малые частицы [25, 26]

Следовательно, сферические медные частицы размером 15-20 мкм представляют собой поликристаллические агрегаты, состоящие из различных кристаллов, выросших в процессе электрокристаллизации из отдельных зародышей и разделенных между собой большеугловыми межзеренными границами. В тоже время ИМЧ меди представляют собой один

монокристалл, выращенный из одного зародыша, фрагментированного 20-ю двойниковыми границами на сектора с ГЦК решеткой. Частицы содержат частичные дисклинации, имеют шесть осей симметрии пятого порядка и ограничены 20-ю кристаллографическими плоскостями типа  $\{111\}$  (рисунок 2.15 а) [25, 26, 40].

### **2.3 Эволюция морфологии поверхности икосаэдрических малых частиц меди в процессе их роста**

Металлические малые частицы, полученные разнообразными методами, вызывают повышенный интерес, как теоретиков, так и экспериментаторов во всем научном мире. Особое внимание привлекают частицы, имеющие оси симметрии пятого порядка, запрещенные классическими законами кристаллографии [41]. Специфическая структура и необычные свойства открывают широкие возможности применения пентагональных частиц в различных областях науки и техники.

Для малых частиц с пентагональной симметрией выделяют два основных вида габитуса [41]: декаэдрические малые частицы (ДМЧ) с группой симметрии  $D_{5h}$ , и икосаэдрические малые частицы (ИМЧ) с группой симметрии  $I_h$ . Каждый из указанных видов габитуса наблюдался в экспериментах при электроосаждении ГЦК-металлов [41, 42].

В работах [43, 44] было продемонстрировано многообразие форм роста пентагональных частиц и кристаллов меди, полученных методом электроосаждения. По мнению авторов, образование и рост микрочастиц с пентагональной симметрией происходит из трехмерных кластеров. В свою очередь трехмерные кластеры могут иметь декаэдрическое и икосаэдрическое расположение атомов, соответственно из них вырастают частицы, имеющие одну или шесть осей симметрии 5-го порядка (рисунок 2.15).

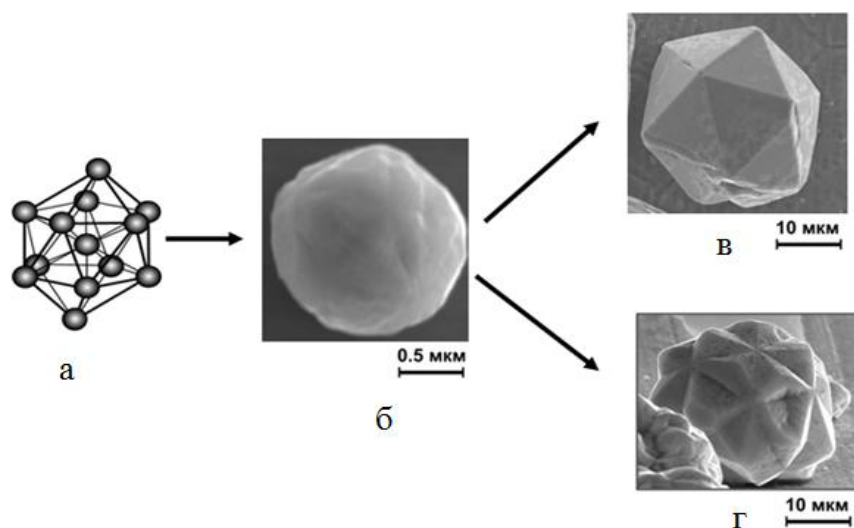


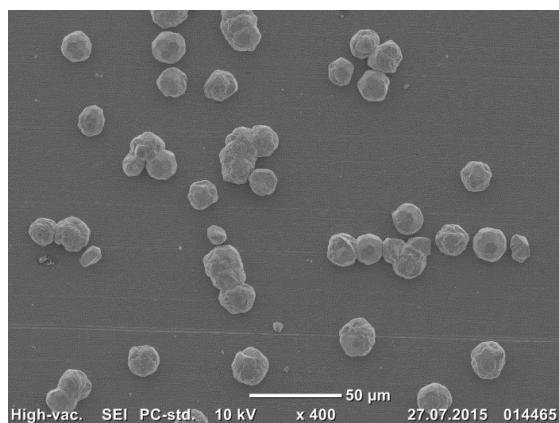
Рисунок 2.15 – Схема образования из икосаэдрического кластера (а) ИМЧ в виде совершенного икосаэдра (в) или звездчатого многогранника (г) [40]

В работах [40, 43, 44] предложены механизмы образования и роста в процессе электрокристаллизации икосаэдрических частиц меди из трехмерных кластеров.

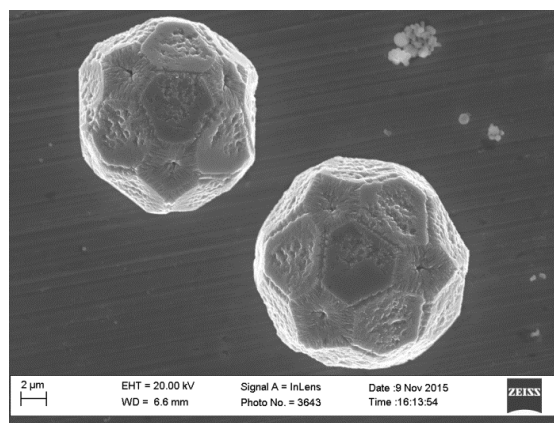
*Следует заметить, что в данных механизмах предполагается рост частиц с заданной огранкой без образования промежуточных кристаллических форм.* Нами было экспериментально обнаружено, что при электрокристаллизации возможны промежуточные морфологические формы роста ИМЧ, в частности - образование усеченных икосаэдров.

Электронно-микроскопические исследования показали, что при стандартном режиме электроосаждения ИМЧ, через 20 минут на поверхности подложки, из островков роста (рисунок 2.16) преимущественно формируются пентагональные микрочастицы меди икосаэдрического габитуса – в виде архимедовых усеченных икосаэдров (рисунок 2.16), размер которых может варьироваться от 10 до 30 мкм. Большинство ИМЧ имели форму усеченных икосаэдров (рисунок 2.16, 2.17), а некоторые из них приобретают совершенную форму икосаэдров (рисунок 2.17 д).





а



б

Рисунок 2.16 - Подложка из нержавеющей стали с электроосажденными медными УИМЧ

Детальные морфологические исследования поверхности усеченных икосаэдров (УИМЧ) показали, что они имеют 6 осей симметрии пятого порядка, 60 вершин, 32 грани и 90 ребер (представляющие собой большеугловые границы) (рисунок 2.17 а, е), т.е. частица, выросшая из одного зародыша, имеет субструктуру.

На поверхности многогранников, наблюдается 12-ть правильных пятиугольников (рисунок 2.17 а) и 20-ть правильных шестиугольников, сами многогранники имеют икосаэдрическую группу симметрии  $I_h$ . В каждой из вершин сходятся два шестиугольника и один пятиугольник (рисунок 2.17 а, 2.18 а). Каждый из пятиугольников окружён шестиугольниками.

Кристаллографический анализ (исследования обратных и прямых полюсных фигур) методом дифракции обратно-рассеянных электронов от граней и срезов усеченных икосаэдров показал, что пятиугольники являются кристаллографическими гранями  $\{110\}$ , а шестиугольники – это атомные плоскости  $\{111\}$ ; границы раздела между ними относятся к большеугловым границам. 32 субструктурных объёмных элемента, из которых состоит УИМЧ, имеют форму конусов, в основании которых лежат пятиугольники и шестиугольники (рисунок 2.17 а, 2.17 б, 2.19 а). Совершенный икосаэдр

огранен 20 атомными плоскостями  $\{111\}$  в виде правильных треугольников (рисунок 2.17 г), разделенных двойниковыми границами на кристаллические сектора (рисунок 2.17 г-д).

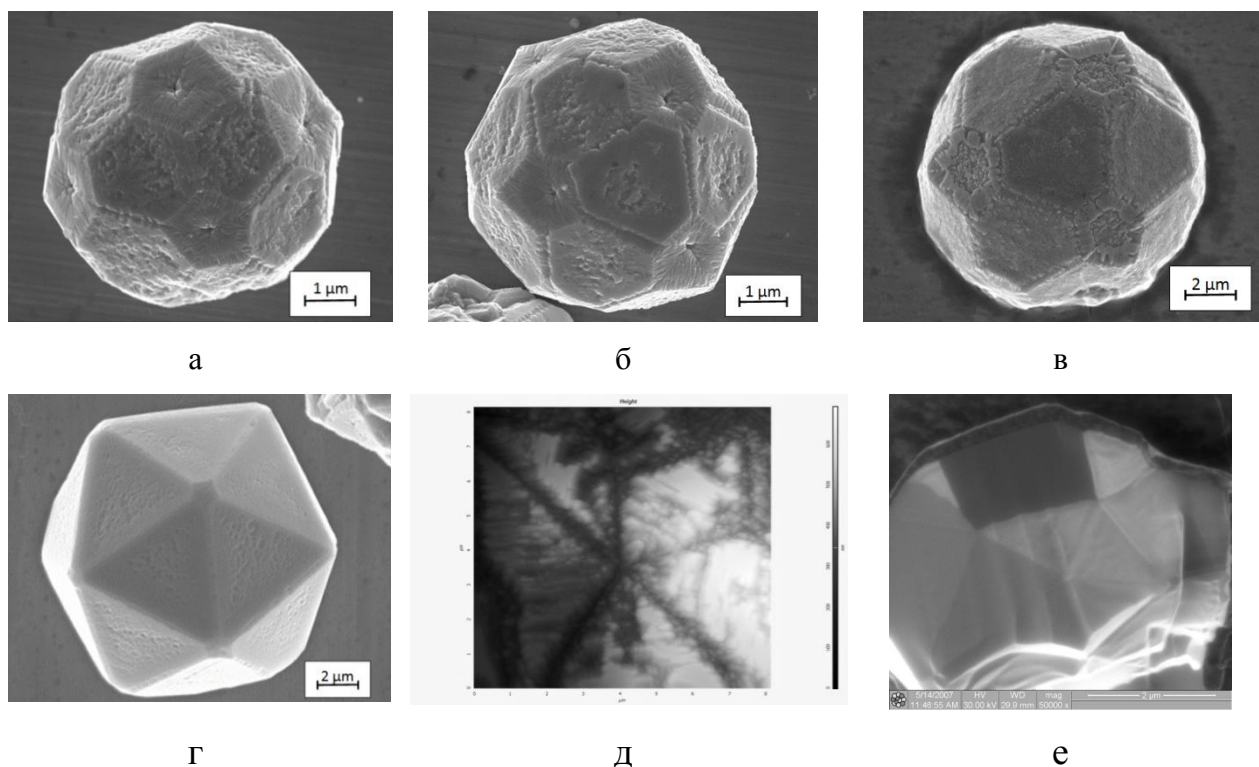


Рисунок 2.17 - Эволюции морфологии растущих ИМЧ, в процессе электрокристаллизации: а) усеченные икосаэдры, б, в) ИМЧ промежуточной формы, г) совершенный икосаэдр, д) АСМ от вершины икосаэдра, е) СЭМ от среза пентагональной вершины

Если обратиться к математическому конструированию Архимедова усеченного икосаэдра из Платонова икосаэдра [45], то оно очень наглядно иллюстрируется с помощью рисунка 4. Как видно из рисунка, в любой из 12 вершин икосаэдра сходятся 5 граней. Если у каждой из 12 вершин отсечь плоскостью пентагональную пирамиду, то образуется 12 новых пятиугольных граней. Вместе с уже имеющимися 20 гранями, превратившимися после такого отсечения из треугольных граней в



шестиугольные, они составят 32 грани усеченного икосаэдра. При этом количество ребер станет 90, а вершин 60.

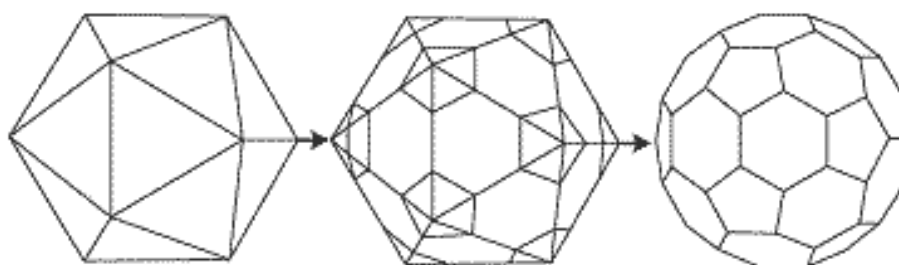


Рисунок 2.18 – Конструирование Архимедова усеченного икосаэдра из Платонова икосаэдра [45]

Однако на практике мы получили обратную картину, когда в процессе электрокристаллизации преимущественный рост имеют пятиугольные грани усеченного икосаэдра, по сравнению с шестиугольными гранями и происходит формирование на 12-ти пятиугольных атомных плоскостях типа  $\{110\}$  пентагональных пирамид (рисунок 2.17 а-г), т.е. из усеченных икосаэдров образуются совершенные икосаэдры.

Laurence Marks в обзоре [46], при описании большого семейства термодинамических структур показал, что комбинация граней  $\{110\}$  и  $\{111\}$  является глобальной термодинамической структурой. На примере СЭМ изображений для  $\text{V}_6\text{O}$ , он показал, что в обычном икосаэдре доминирует поверхность типа  $\{111\}$ . Если доминирует поверхность типа  $\{110\}$ , то образуется нормальный додекаэдр, и возможен промежуточный случай, когда присутствует сочетание граней  $\{111\}$  и  $\{110\}$  [47]. Для чистых ГЦК металлов плоскости  $\{111\}$  имеют более низкую поверхностную энергию, чем плоскости  $\{110\}$  [48], поэтому они более стабильны. Таким образом, исходя только из поверхностной энергии, совершенные икосаэдры должны обладать самой низкой поверхностной энергией. Поэтому преобразование усеченных икосаэдров в совершенные икосаэдры является энергетически выгодным.

На рисунке 2.19 предложена схема эволюции в процессе электрокристаллизации меди усеченного икосаэдра, ограниченного атомными плоскостями  $\{111\}$  и  $\{110\}$ , в совершенный икосаэдр, имеющий все грани типа  $\{111\}$ .

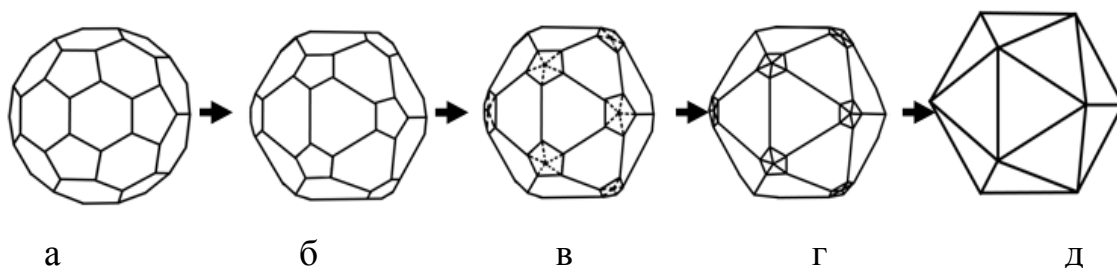


Рисунок 2.19 - Схема эволюции усеченного икосаэдра в совершенный икосаэдр в процессе его роста

Анализ экспериментальных данных позволил предположить, что сначала на плоской подложке (или микросетке) из икосаэдрических кластеров (рисунок 2.15 а) образуются островки роста сферической формы (рисунок 2.15 б). При электрокристаллизации ГЦК-металлов огранка у островков роста появляется лишь при размерах порядка 0,1-0,5 мкм. В процессе дальнейшего роста, из сферических островков роста, образуются усеченные икосаэдры (рисунок 2.17 а, 2.19 а). Если детально рассмотреть микрофотографии усеченных икосаэдрических малых частиц (УИМЧ) (рисунок 2.17 а), то можно увидеть различия в морфологии поверхности различных граней частицы. Плотные упакованные плоскости типа  $\{111\}$  в виде шестигранников имеют более гладкую поверхность (рисунок 2.17 а), а в центрах пятигранников (на атомных плоскостях  $\{110\}$ ) хорошо наблюдаются ямки травления ростового происхождения, в которых сходятся пять двойниковых границ (рисунок 2.17 а, б), т.е. там, где выходят на поверхность ИМЧ частичные, клиновые дисклинации [40-44]. Именно наличие дисклинаций, обрывающихся на них двойниковых границ, входящих углов, образованных двойниковыми границами, обеспечивают опережающий рост

пятигранных плоскостей по сравнению шестигранными. Высокая скорость роста граней  $\{110\}$  пятиугольной формы, обеспечивается за счет поступления ионов меди из объема электролита и их встраивания в дефектные места кристаллографической плоскости  $\{110\}$ , на которую входят 5-ть двойниковых границ и частичная дисклинация [40-44]. При этом грань пятиугольной формы от периферии к центру начинает постепенно зарастать (рисунок 2.17 а-г, 2.20 а-г), а грань  $\{111\}$  начинает постепенно трансформироваться из шестиугольника в треугольник (рисунок 2.17 б-д, 2.20 г, д).

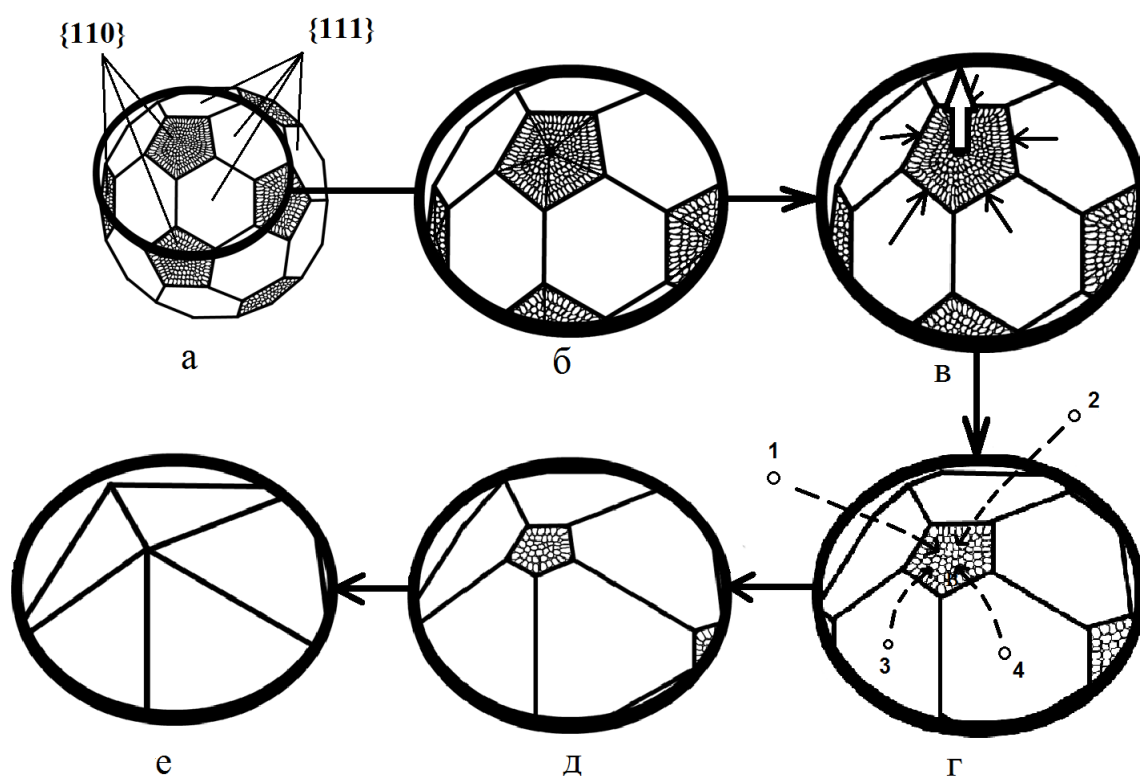


Рисунок 2.20 - Схема формирования вершины совершенного икосаэдра из пятиугольной грани  $\{110\}$  с содержанием большого количества высокоэнергетических дефектов

Преимущественный рост плоскости  $\{110\}$  (пятиугольной грани) приводит к формированию вершины, где сходятся пять двойниковых границ и образованию из усеченных икосаэдров частиц совершенного икосаэдра,

ограниченного только атомными плоскостями типа  $\{111\}$  (рисунок 2.17, 2.19, 2.20).

## Выводы к главе 2

Таким образом, в данной работе было получено четыре вида медных порошков, состоящих из икосаэдрических малых частиц меди и сферических медных ГЦК кристаллов. Разработана методика получения таких медных порошков, краткая схема которой представлена на рисунке 2.21.

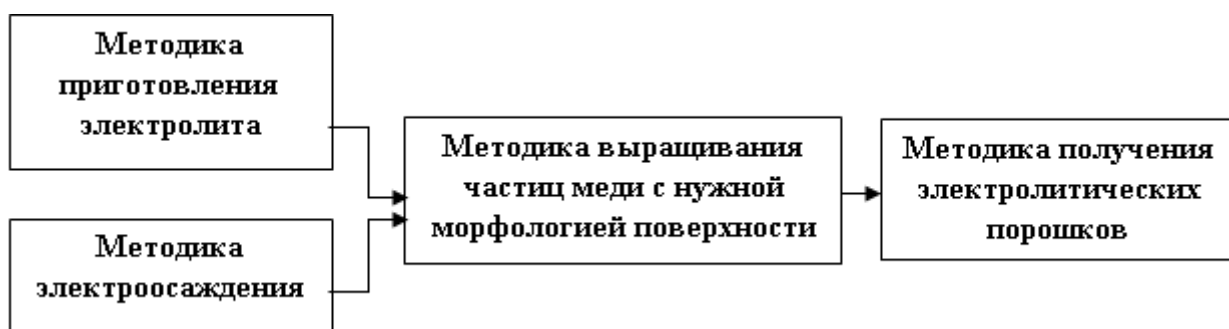


Рисунок 2.21 – Схема общей методики получения медных порошков с заданной морфологией поверхности

Методика состоит из трех важнейших этапов:

- методика приготовления электролита
- методика электроосаждения
- методика получения порошков

По данной методике были получены порошки меди с одинаковым средним размером частиц и разной морфологией поверхности: гафрированной шарообразной, идеальной икосаэдрической, триамбического икосаэдра (первой формы звездчатых икосаэдров).

При подборе оптимального режима получения частиц с определенной морфологией поверхности было получено множество промежуточных форм. В частности, в процессе электроосаждения была замечена промежуточная стадия образования идеальных икосаэдрических малых частиц меди в виде

образования усеченных икосаэдров. На основе микрофотографий был предложен механизм перехода усеченных икосаэдров к идеальным икосаэдрам в процессе роста при электрокристаллизации.

## **Глава 3. Исследование свойств медных электролитических порошков**

### **3.1 Исследование термической стабильности медных порошков**

При разработке катализаторов на основе меди, следует учитывать, что они имеют ограничения в применении. Одним из таких критериев является температура, при которой их можно использовать, из-за чего медные катализаторы называют низкотемпературными.

Поэтому нами исследовалось влияние температурных полей на структуру медных частиц и морфологию их поверхности. Сначала, для определения интервалов температур, в которых возможны структурно-фазовые изменения, использовали сканирующий дифференциальный калориметр (ДСК) EXSTAR DSC 7000. Затем для проведения непосредственно термообработки в кислородосодержащей среде использовали муфельную печь ПМ-700п. Для проведения фазового анализа применяли рентгеновский дифрактометр.

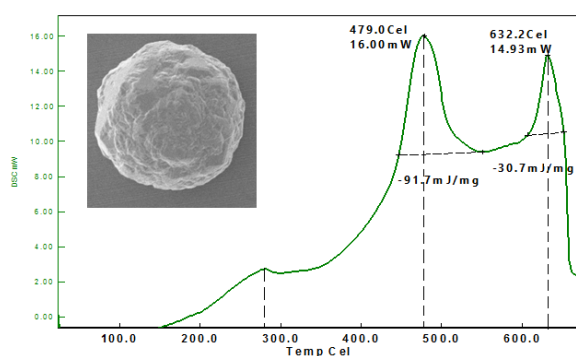
Предварительные исследования порошков одинаковой массы проводились на ДСК при нагреве образцов от комнатной температуры до 700 °С со скоростью 10 °С/мин в кислородосодержащей среде.

Проведенный анализ морфологии поверхности, внутренней структуры и гистограммы распределения по размерам частиц порошков показали, что при одинаковом размере, частицы порошков имеют существенные различия не только по морфологии поверхности, но и во внутренней структуре, что, по нашему мнению, должно сказываться на их поведении в температурных полях. Действительно, калориметрические исследования показали существенные различия в полученных термограммах (рисунок 3.1).

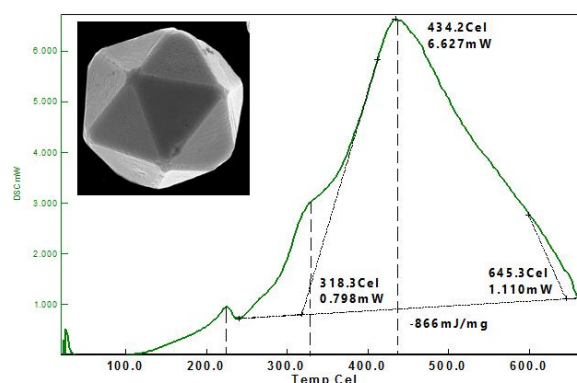
На основе начала выделения энергии на термограммах можно сделать выводы, что активные процессы в медных порошках начинаются при температурах выше 100 °С. Однако, основные преобразования происходят в

местах образования экзотермических пиков. Таким образом, условно можно выделить три области: 200-300 °С, 400-500 °С, 500-700 °С.

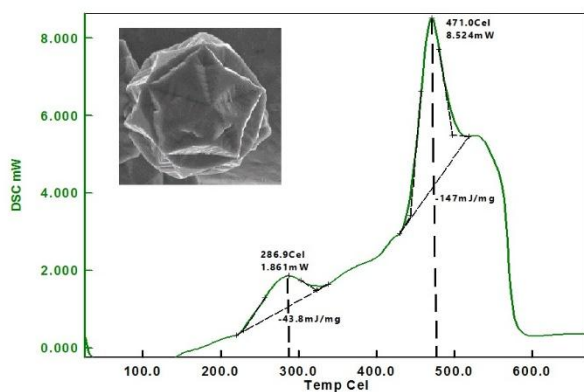
Также нужно отметить, что для частиц с совершенной икосаэдрической формой мы наблюдаем сдвиг данных областей влево и наличие большого экзотермического пика, что говорит о большем количестве накопленной энергии и высокой активности по сравнению с другими частицами меди.



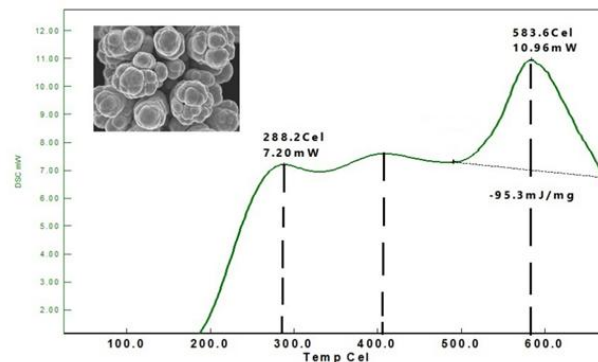
а



б



в



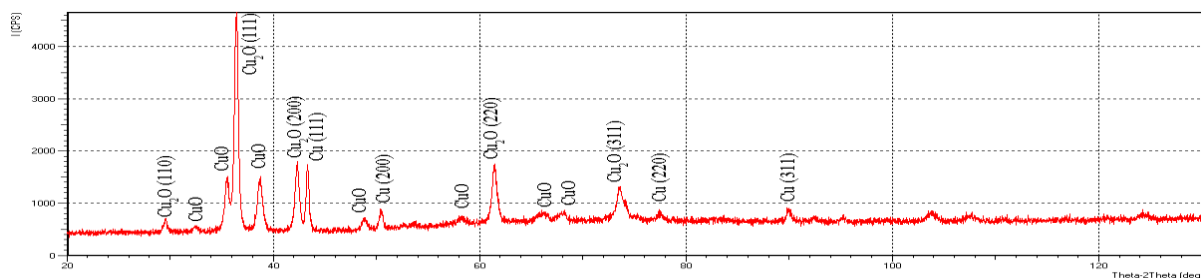
г

Рисунок 3.1 – Графики изменения теплового потока в зависимости от структуры и морфологии поверхности частиц: а - образец 1, б - образец 2, в – образец 3, г – образец 4

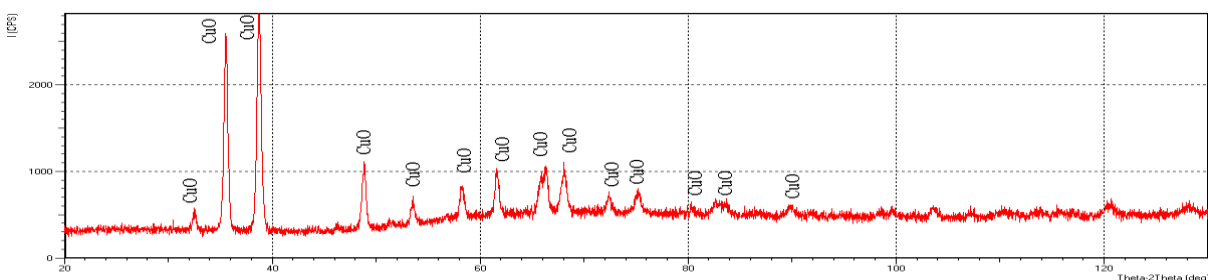
Для детального исследования поведения порошков при повышенных температурах в кислородосодержащей среде образцы дополнительно отжигались в муфельной печи при температуре 200 °С, 400 °С и 600 °С.

После отжига частицы исследовались на изменения фазового состава (рисунок 3.2). При повышении температуры в кислородосодержащей среде, как правило, происходит активное окисление частиц. На основе рентгенофазового анализа мы наблюдаем постепенное окисление частиц.

В частности, при отжиге в 400 °С мы можем наблюдать три фазы: Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuO (рисунок 3.2 а). Однако количество медной фазы незначительно и преобладает фаза закиси меди и оксида меди. При повышении температуры и дальнейшем отжиге мы наблюдаем полное окисление меди для всех порошков (рисунок 3.2 б).



а



б

Рисунок 3.2 - Рентгеновская дифрактограмма медных порошков: а - после термообработки в кислородосодержащей среде при 400°С; б - после термообработки в кислородосодержащей среде при 600°С



Согласно графикам ДСК для данных порошков (отличающихся исходной структурой и морфологией поверхности) наблюдался первый экзотермический пик в интервале температур 200-300 °С. Согласно микроскопическим исследованиям, этот пик можно связать с процессом спекания частиц меди (рисунок 3.3). Причем замечено, что спекание ИМЧ меди происходит при более низких температурах (порядка 210-230 °С) и более интенсивно, чем для обычных медных частиц, состоящих из ГЦК кристаллов (рисунок 3.1 б).

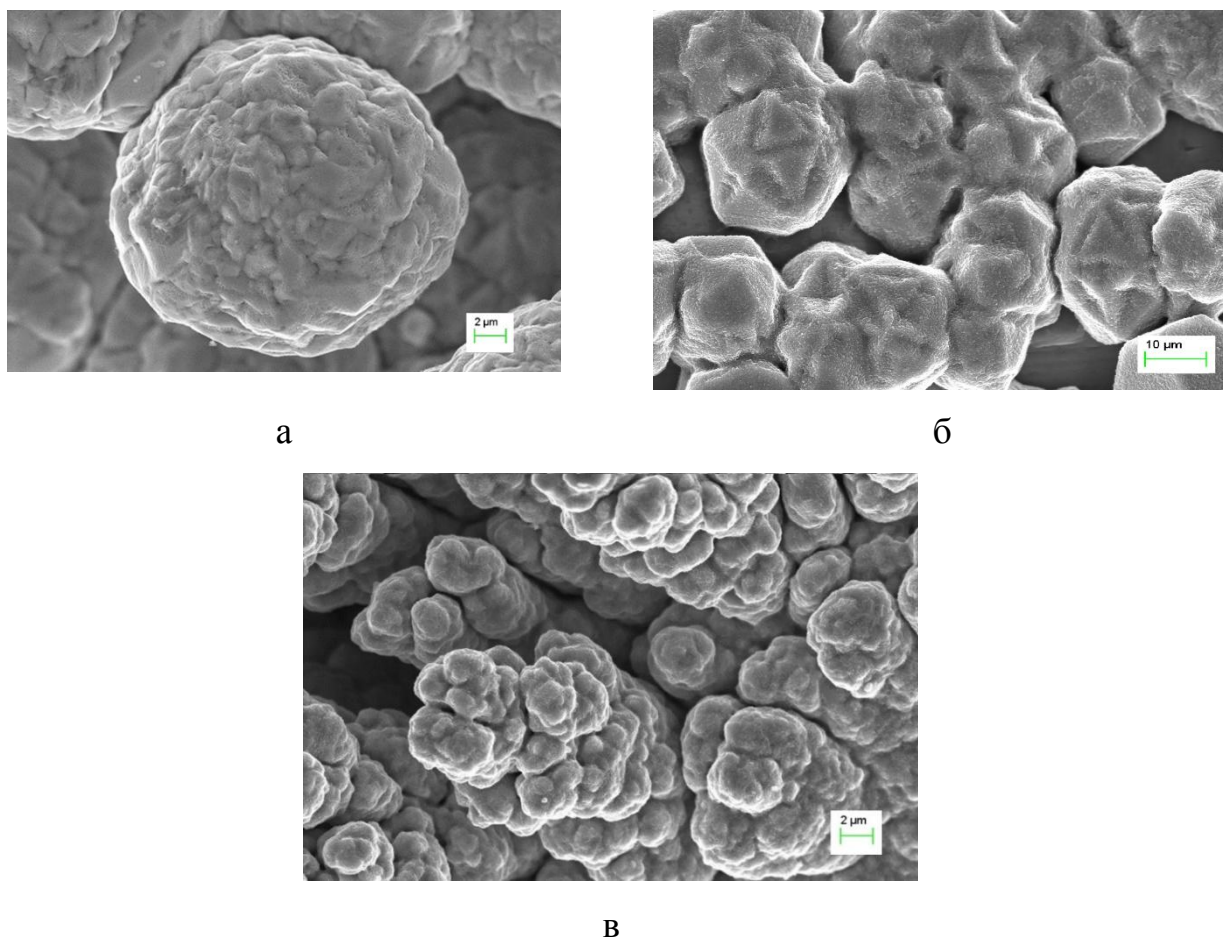


Рисунок 3.3 – Частицы медных порошков после нагрева до 200 °С: а – образец 1, б - образец 2, в – образец 4

Кроме того, на термограмме первого порошка наблюдается два ярко выраженных экзотермических пика при температурах примерно 480 и 630 °С

(рисунок 3.1 а). На термограмме ИМЧ только один мощный пик в интервале 300-600 °С (рисунок 3.1 б). На термограмме для звездчатых многогранников, как и для ИМЧ наблюдается один мощный пик в интервале 450-600 °С (рисунок 3.3 в).

Пики тепловыделения для медных порошков с частицами круглой формы при температуре порядка 450 - 480 °С, по нашему мнению, вероятно связаны с различными процессами, протекающими внутри и на поверхности частиц, в частности, с окислением, рекристаллизацией, упорядочиванием дислокационных образований, образованием вискероов и др. Исследования особенностей строения и морфологии поверхности обычных частиц и ИМЧ меди показали, что уже при температуре в 400 °С, кроме образования массива вискероов на поверхности частиц, внутри начинает образовываться внутренняя полость (рисунок 3.4 в), что согласуется с работами других авторов [49-52]. Интенсивность роста и количество вискероов, скорость формирования и размер полости в ИМЧ меди существенно выше, чем для обычных частиц.

Экзотермический пик при 630 °С для образца 1 может быть связан с дальнейшими релаксационными процессами, которые включают исчезновение вискероов и образование нанопор на поверхности, концентрация которых может достигать  $10^{10}$  см<sup>-2</sup> [50, 52], а также формирование больших внутренних полостей в частицах (рисунок 3.5).

Для порошка из ИМЧ наблюдается объединение двух экзотермических пиков в один. При этом частицы также окисляются, на поверхности образуются поры, внутренние открытые или закрытые большие полости [18-20] (рисунок 3.4 в, 3.5 б). Однако, из графиков видно, что изменение энтальпии для порошка из ИМЧ в 9 раз больше, чем для порошка из сферических ГЦК кристаллов (рисунок 3.1 б). Это может быть связано с тем, что ИМЧ обладают большой запасенной внутренней энергией в виде высокоэнергетических дефектов дисклинационного типа [43, 44, 47]. Эта

особенность строения ИМЧ интенсифицирует реакционные процессы, снижает температуры, при которых они реализуются.

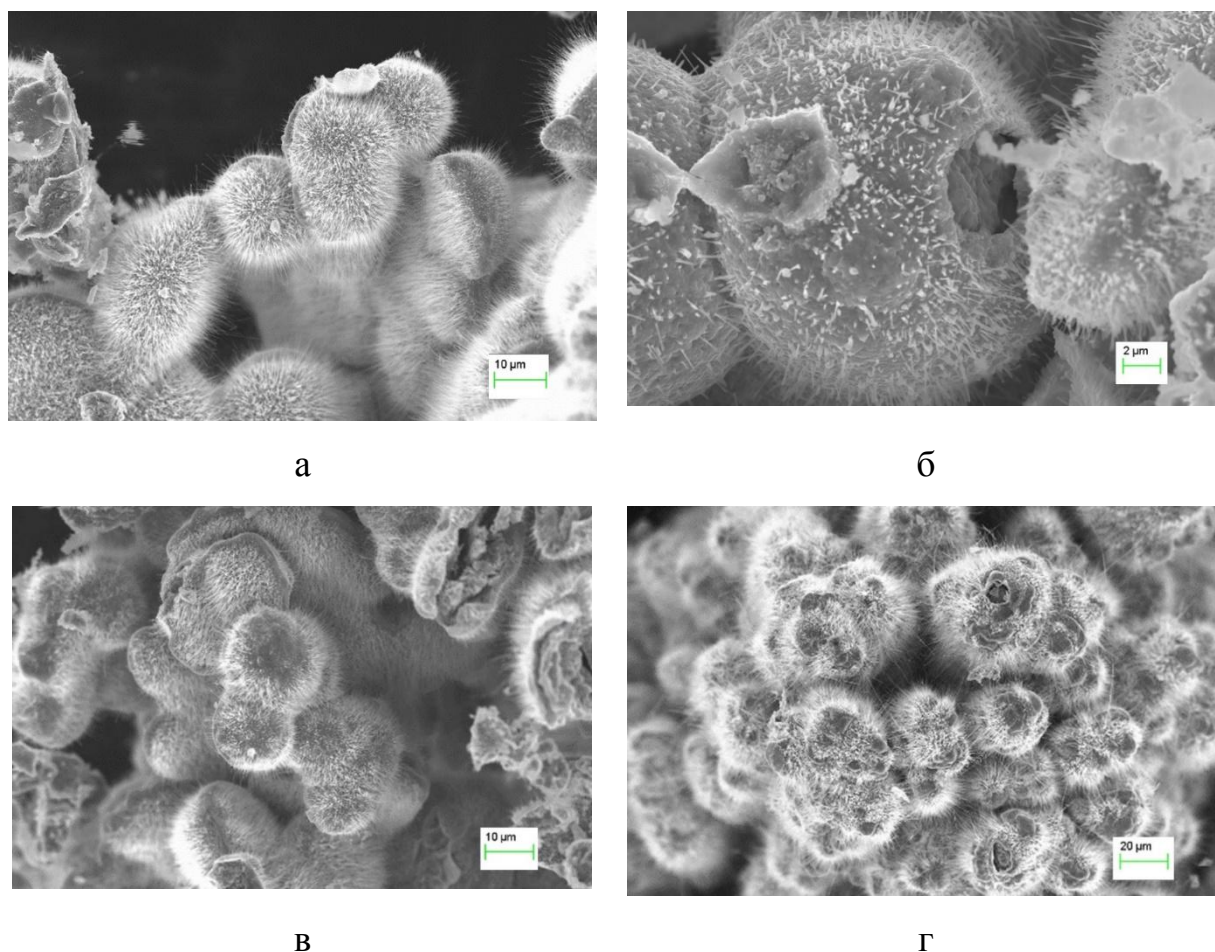
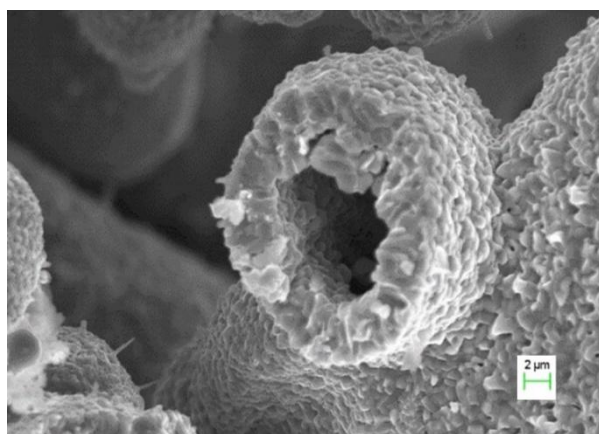
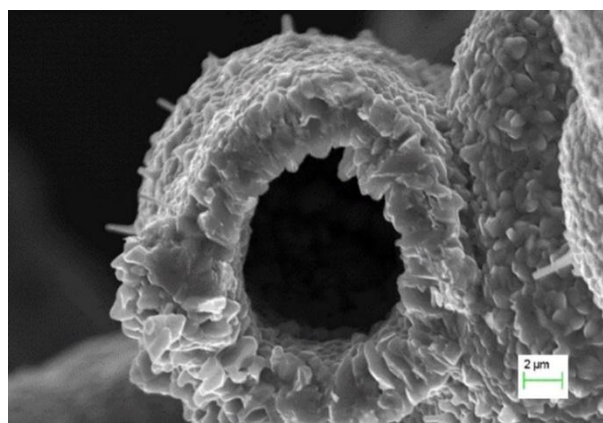


Рисунок 3.4 - СЭМ изображение морфологии поверхности частиц порошка меди после отжига при  $T=400^{\circ}\text{C}$ : а - образец 1, б - образец 2, в – образец 3, г – образец 4

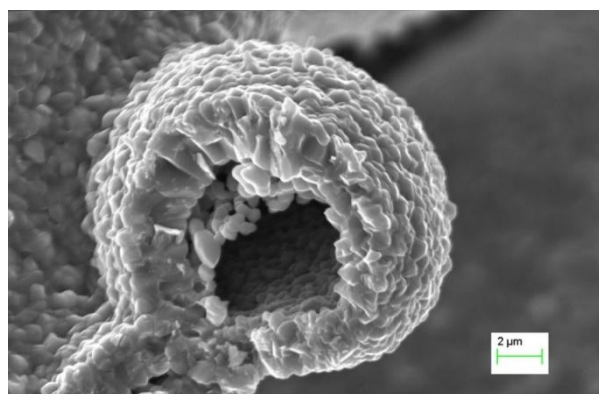
Для порошка из звездчатых многогранников наблюдается аналогичное поведение частиц при воздействии тепловых полей: окисление, образование вискероов и пор на поверхности частиц, а также полостей внутри частиц и другие релаксационные процессы. Однако, на термограмме данного порошка наблюдается частичное расщепление экзотермического пика при высоких температурах.



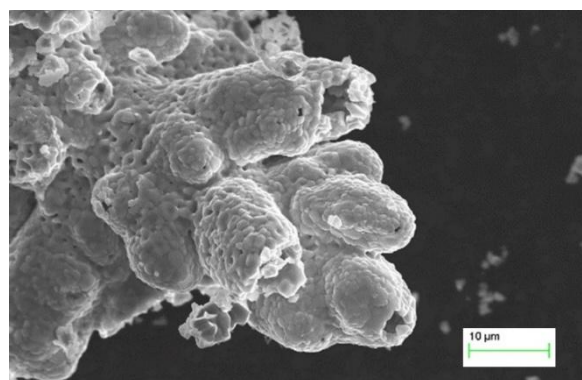
а



б



в



г

Рисунок 3.5 - СЭМ изображение морфологии поверхности частиц порошка меди после отжига при  $T=600^{\circ}\text{C}$ : а - образец 1, б - образец 2, в – образец 3, г – образец 4

Такое различие в экзотермических пиках для медных порошков равного размера при температурах выше  $400^{\circ}\text{C}$  связано в основном с особенностями их внутренней структуры и морфологии поверхности, что подтверждается экспериментальными данными термограмм, микрофотографиями и теоретическими расчетами других ученых. Таким образом, наименьшим количеством запасенной энергии обладает обычная круглая частица, а наибольшим икосаэдрическая малая частица. Звездчатые многогранники занимают промежуточное место между данными типами частиц так, как на поверхности частиц мы наблюдаем впадины в икосаэдрической огранке, которые являются одним из основных способов



релаксации напряжений в частицах при их росте. Предположительно, частицы из усеченных икосаэдрических малых частиц обладают энергией намного меньшей, чем у ИМЧ так, как обладают почти идентичной внутренней структурой и не имеют релаксационных впадин.

### 3.2 Зависимость каталитических свойств от морфологических особенностей поверхности медных порошков

Как было сказано ранее, стандартной модельной реакцией для проверки каталитических свойств медных катализаторов является разложение муравьиной кислоты в процессе дегидрирования и получение водорода ( $H_2$ ) и углекислого газа ( $CO_2$ ) (рисунок 3.6). Известно, что данная реакция является структурно-чувствительной и скорость разложения зависит не только от формы медной частицы, но и от ее морфологии и кристаллографического направления поверхности [29].

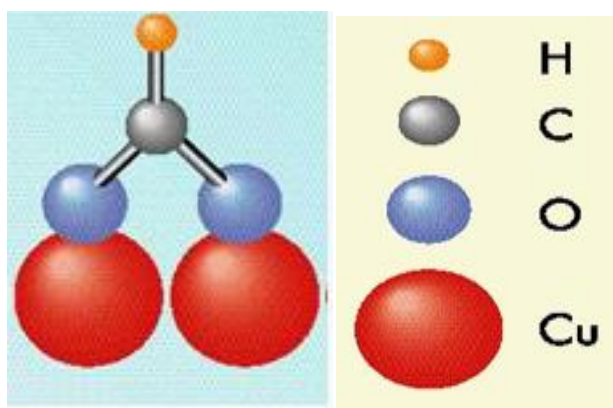


Рисунок 3.6 - Предполагаемый вид формирования связи молекулы муравьиной кислоты на меди [29]

С недавних пор, данная реакция приобрела еще одно практическое значение – получение водородного топлива. Первоначально для этой цели использовалась аналогичная реакция разложения на основе дегидрирования метанола с использованием медного катализатора, но данная реакция

протекала с интенсивным выделением водорода выше необходимой нормы, что создавало опасность возникновения водородного взрыва [30].

В данном пункте представлен результат исследования зависимости каталитической активности меди от морфологии поверхности и внутренней структуры.

Для проведения испытаний медных порошков на каталитическую активность в описанной выше реакции были взяты порошки четырех морфологических форм, но одинаковой массы (рисунок 3.7).

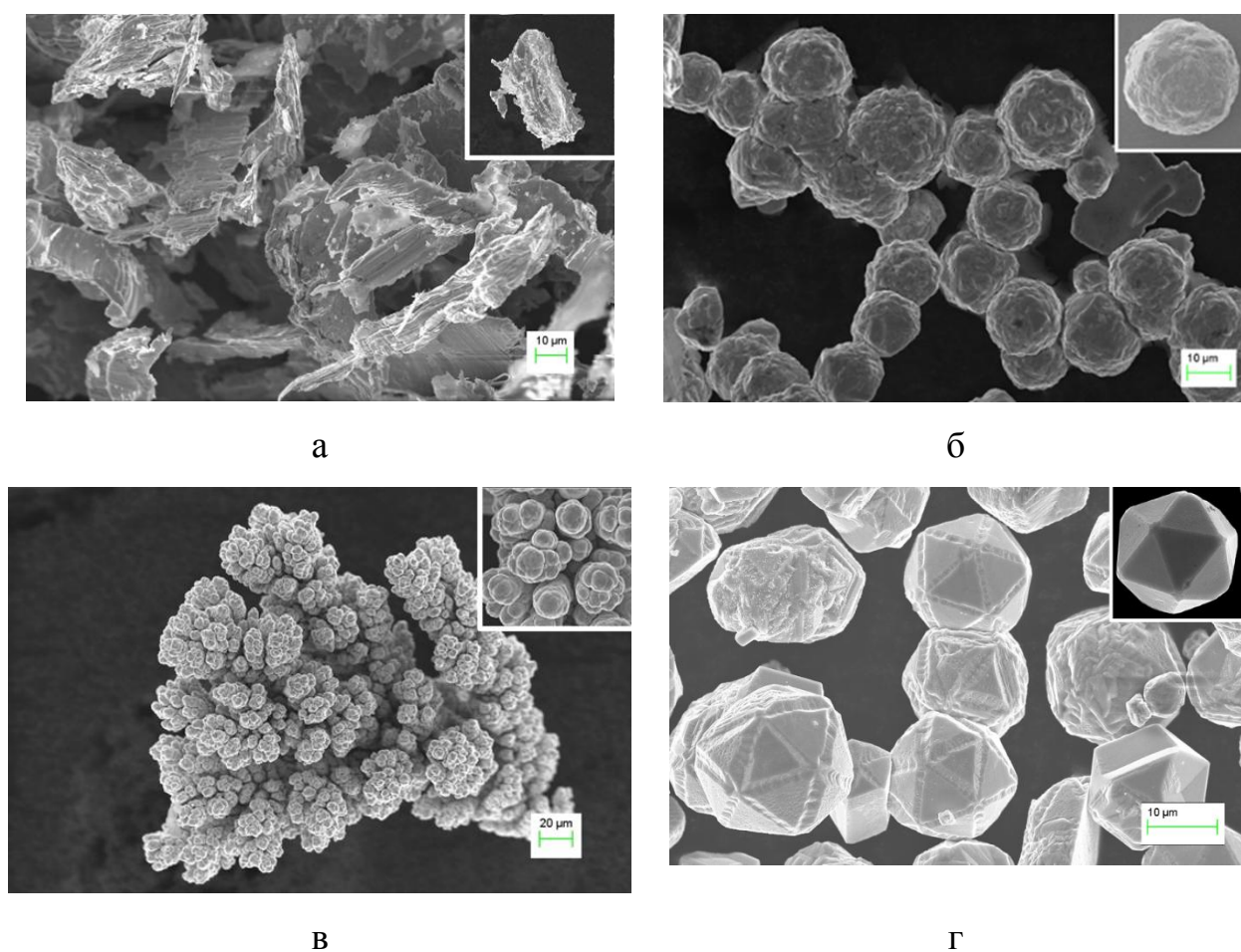


Рисунок 3.7 – Микрофотографии частиц медных порошков: а – образец 1, б – образец 2, в – образец 3, г – образец 4

Первый образец медного порошка был получен диспергированием (механическим истиранием медной проволоки). Частицы порошка имеют

чешуйчатое строение произвольной формы и средним размером частиц 40 мкм (рисунок 3.7 а).

В качестве второго образца исследовался порошок из частиц, имеющих средний размер 20 мкм, полусферической формы и гофрированной поверхностью (рисунок 3.7 б).

Третий образец представляет собой порошок меди в виде сложных дендритоподобных форм, средний размер которых составляет 250-300 мкм.

Четвертый образец медного порошка состоит из икосаэдрических малых частиц меди, также имеющих средний размер 20 мкм.

Испытания образцов катализаторов проводили в кварцевой трубке (рисунок 3.8 а) с внутренним диаметром 6 мм, помещенной в трубчатую печь (рисунок 3.8 б). Для этого катализатор укладывался перпендикулярно в реактор, закрепленный с двух сторон ватой. Исходную смесь  $\text{HCOOH}$  2 % в гелии подавали со скоростью в 10 мл/мин. Определение состава исходной и реакционной смеси проводили на газовом хроматографе Кристаллюкс 4000М с ДТП. Концентрацию исходной и реакционной смеси определяли методом абсолютной градуировки, на колонке NuvaSep Q длиной 2м. Экспериментальным путем было определено, что начальная оптимальная масса загружаемого медного порошка для стабильного проведения реакции на разложение муравьиной кислоты составляет порядка 50 мг. При меньших массах порошок распределяется в трубке не равномерно и создает сильные перепады в концентрации потока реакционного газа, что нарушает стабильность протекания реакции в области катализатора.



а

б

в

Рисунок 3.8 – Установка разложения муравьиной кислоты: а – кварцевая трубка с медным порошком, б – трубчатая печь, в – система подвода и отвода реакционного и отработанного газа к хроматографу

Из графика конверсии углекислого газа при разложении муравьиной кислоты (рисунок 3.9) видно, что наибольшую активность показал образец 3 медного катализатора, конверсия которого достигает 97%. При низких температурах 150-210°C частицы сферической формы показывают большую каталитическую активность, чем дендритоподобные и при температуре 230-250°C выходят на максимальную конверсию порядка 60%. Наименьшую активность показал образец из металлургической меди, полученный диспергированием медной проволоки.

Данные каталитического разложения муравьиной кислоты на образце медного порошка, состоящего из икосаэдрических малых частиц не представлены, поскольку в ходе экспериментов выяснилось, что икосаэдрические частицы обладают высокой гигроскопичностью.



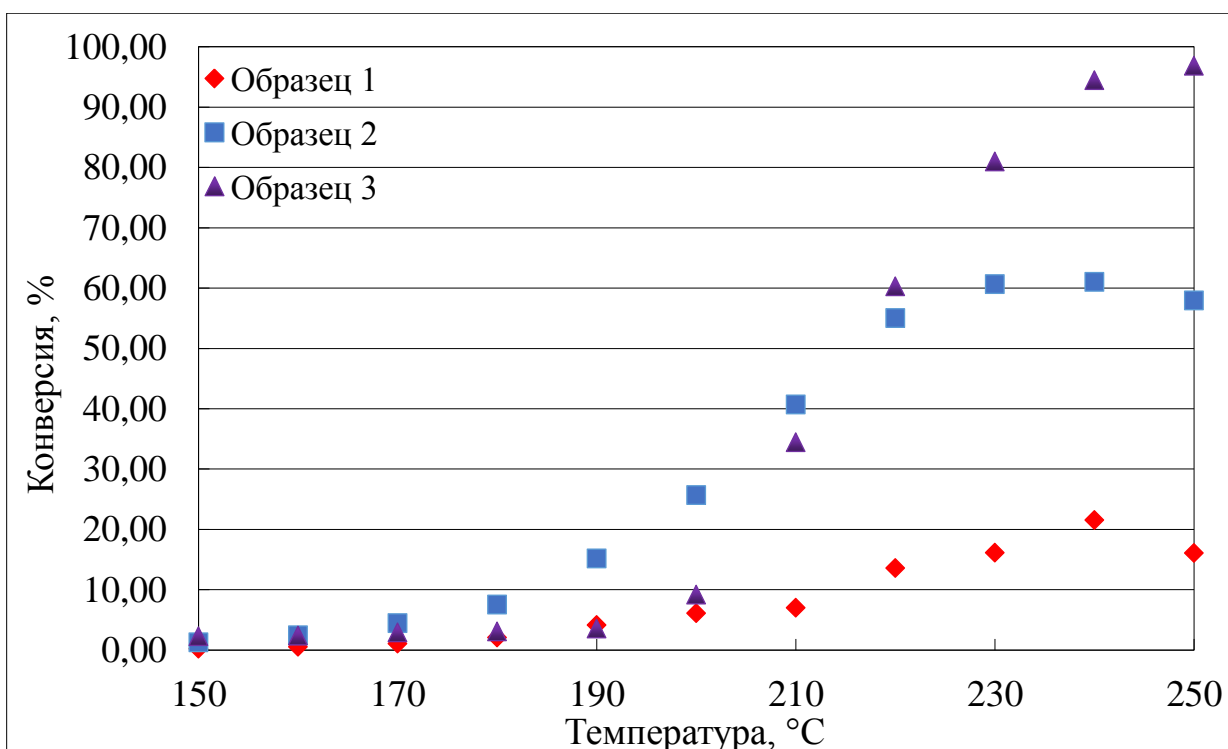
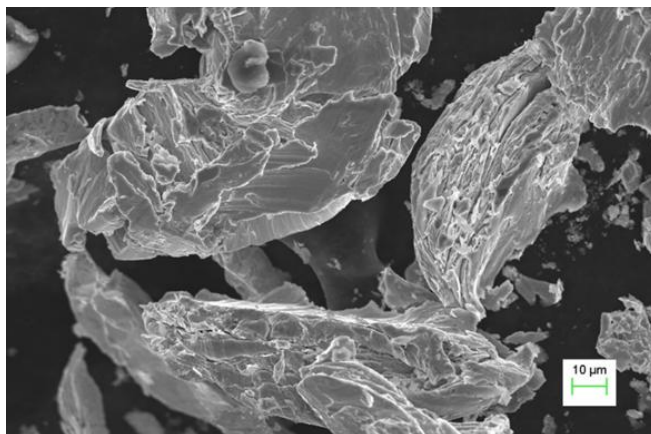


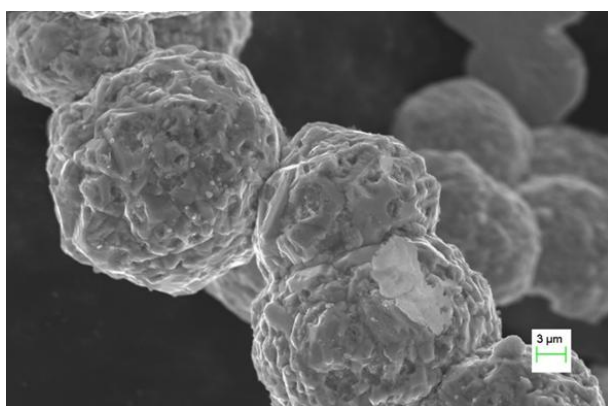
Рисунок 3.9 – Конверсия  $\text{CO}_2$  при разложении муравьиной кислоты на порошках меди с частицами разного строения

Исследования морфологии частиц (рисунок 3.10) до и после эксперимента, а также рентгеноспектральный анализ, проведенный с помощью специальной приставки в колонне электронного микроскопа показали, что частицы почти не подверглись окислению. Наибольшее окисление частиц наблюдалось для полусферического порошка (до 2,5% после эксперимента).

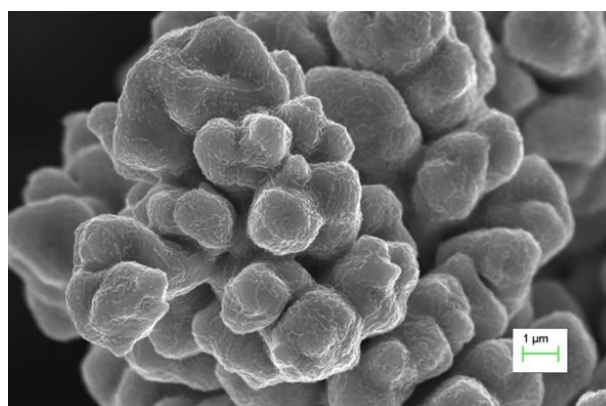
Стоит отметить, что частицы полусферической формы были получены задолго до проведения эксперимента по разложению, что могло привести к определенным релаксационным процессам перед началом эксперимента внутри частиц порошка, что снизило количество внутренних напряжений и предположительно понизило активность медных частиц. По нашему мнению, именно по этой причине образец два показал меньшую активность чем дендритоподобный порошок.



а



б



в

Рисунок 3.10 – Микрофотографии порошков меди после реакции разложения муравьиной кислоты

На микрофотографиях наблюдается небольшое изменение морфологии поверхности частиц медных порошков. Данные изменения наиболее ярко наблюдаются на порошках сферической и дендритоподобной формы. Эти изменения выражаются в оплавлении частиц, что согласуется с результатами проведенных ранее исследований частиц на термическую стабильность.

### **Вывод к главе 3**

Эксперименты по определению термических свойств разных порошков показали, что все они последовательно претерпевают фазовые превращения в процессе отжига в кислородосодержащей среде. Но наиболее активными оказались порошки, имеющие пентагональную симметрию, так как процессы

окисления в них начинались несколько раньше, чем в других порошках. По нашему мнению, это может быть обусловлено наличием в них большой концентрации дефектов дисклинационного типа.

Приведенные результаты каталитических исследований не позволили на данном этапе выявить влияние морфологических и структурных особенностей частиц порошков на их каталитическую активность. Высокая активность дендритоподобного порошка, вероятно, связана с высокой (по сравнению с другими порошками) удельной поверхностью. Поэтому эксперименты будут продолжены.

## Заключение

В данной работе была разработана методика получения электролитических медных порошков одинакового размера и различной морфологией поверхности: гофрированной шарообразной, совершенной икосаэдрической, триамбического икосаэдра (первой формы звездчатых икосаэдров).

Впервые экспериментально обнаружена промежуточная морфологическая форма образования икосаэдрических малых медных частиц в виде усеченных икосаэдров. На основе экспериментальных данных предложена схема преобразования усеченных икосаэдров в совершенный икосаэдр в процессе электрокристаллизации.

Проведенные исследования данных порошков на термическую стабильность в кислородосодержащей среде выявили, что медные порошки всех морфологических форм целесообразно использовать в низкотемпературном катализе. Также в зависимости от внутренней структуры и морфологии поверхности частиц порошка наблюдается разный набор экзотермических пиков, что зависит от набора высокоэнергетических дефектов в частицах меди и их запасенной энергии.

Исследования термической стабильности показали схожее поведение медных частиц разной внутренней структуры и морфологических форм в кислородосодержащей среде под воздействием высокотемпературных полей: окисление, спекание, оплавление огранки, образование вискероов и пор на поверхности и полостей внутри. Обнаружено, что в зависимости от структурных особенностей и запасенной энергии в порошках наблюдается разная скорость и интенсивность протекания перечисленных процессов. Наиболее активными оказались порошки, имеющие пентагональную симметрию, так как процессы окисления в них начинались несколько раньше, чем в других порошках. По нашему мнению, это может быть

обусловлено наличием в них большой концентрации дефектов дисклинационного типа.

Из перечисленного выше следует, что ИМЧ меди следует использовать при температурах не выше 200 °С. Этот температурный интервал немного ниже, чем для других медных порошков (до 250 °С).

Исследование каталитической активности медных порошков в модельной реакции разложения муравьиной кислоты показали, что наибольшую активность имеют порошки из частиц сложной дендритоподобной формы. Наименьшей каталитической активностью обладали частицы произвольной формы и морфологии поверхности, которые были получены диспергированием металлургической меди. Проведенные эксперименты на каталитическую активность разных порошков меди позволяют однозначно утверждать, что электролитическая меди активнее вступает в реакцию с муравьиной кислотой, чем металлургическая. Однако, полученные результаты не позволяют однозначно говорить о влиянии морфологических и структурных особенностей частиц порошков на их каталитическую активность. Вероятно, необходимо провести корректировку методики эксперимента и дополнительно исследовать полученные образцы.

## Список литературы

1. Кутепов А.М. [и др.] Общая химическая технология: учеб. для вузов / А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. – 3-е изд., перераб. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. – С. 235-248.
2. Бочкарев В.В. Теория химико-технологических процессов органического синтеза. Гетерофазные и гетерогенно-каталитические реакции: Учебное пособие. / В.В. Бочкарев. – Томск: Томский политехнический университет, 2005. – 118 с.
3. Загоруйко А.Н. Основы математического моделирования каталитических реакторов: Учебно-методическое пособие / А.Н.Загоруйко, Н.А. Чумакова. – Новосибирск, 2015. – 64с.
4. Основные типы химических реакторов [Электронный ресурс] / Файл: / шпора хим тех. doxs. – Режим доступа: <http://www.studfiles.ru/preview/5866152/page:9/> (Дата доступа: 13.11.2016г.).
5. Верниковская Н. В., Малоземов Ю. В., Покровская С. А. Каталитические процессы в реакторах с неподвижным слоем: Учебно-методическое пособие / Н. В. Верниковская, Ю. В. Малоземов, С. А. Покровская. - Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т., 2008. – 68 с.
6. Петьков В.И., Корытцева А.К. Химические реакторы: Электронное учебно-методическое пособие / В.И. Петьков, А.К. Корытцева. – Нижний Новгород: Нижегородский государственный университет, 2012. – 71 с.
7. Гельперин Н. И. Основы техники псевдооживления / Н. И. Гельперин, В. Г. Айнштейн, В. Б. Кваша ; под ред. Н. И. Гельперина. – Москва : Химия, 1967. - 664 с.: ил.
8. Богуславский Н. М. Псевдооживление в химической технологии / Н. М. Богуславский, Т. Х. Мелик – Ахназаров. – М.: ГОСИНТИ, 1960. – 95 с.
9. Лобасова М.С. [и др.] Тепломассообмен [Электронный ресурс]: курс лекций / М. С. Лобасова, К. А. Финников, Т. А. Миловидова [и др.] – Электрон. дан. (4 Мб). – Красноярск: ИПК СФУ, 2009. – 295 с.: ил.

10. Теплообмен в химической технологии. Теория. Основы проектирования: учеб. пособие / В.В. Филиппов. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2014. – 197 с.: ил.
11. Теплообмен в аппаратах с неподвижным слоем катализатора [Электронный ресурс] – Режим доступа: [http://studopedia.ru/2\\_103149\\_teploobmen-v-apparatah-s-nepodvizhnim-sloem-katalizatora.html](http://studopedia.ru/2_103149_teploobmen-v-apparatah-s-nepodvizhnim-sloem-katalizatora.html) (дата обращения 10.02.2017 г.).
12. Баскаков А. П. [и др.] Процессы тепло- и массопереноса в кипящем слое / А. П. Баскаков [и др.] ; под ред. А. П. Баскакова. – М.: Metallurgiya, 1978. - 247 с.: ил.
13. Катализаторы и каталитические процессы: Сб. научн. тр.— Новосибирск, 1977.— С. 29—56.
14. Фомина Л.В. Катализ и катализаторы. / Л.В. Фомина. – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2014. – 208 с.
15. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. / О.В. Крылов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 679 с.
16. Абдулина С. А. Исследования по разработке технологии получения катализаторов на основе природных сорбентов Казахстана для очистки технологических газов: диссертация на соискание ученой степени. – Усть-Каменогорск, 2015. – 139 с.
17. Бабич Б. Н., Вершинина Е. В., Глебов В. А. [и др]. Металлические порошки и порошковые материалы: справочник / Б. Н. Бабич, Е. В. Вершинина, В. А. Глебов [и др.]; под ред. Ю. В. Левинского. – М.: ЭКОМЕТ, 2005. - С. 146.
18. Процессы порошковой металлургии. Версия 1.0 [Электронный ресурс]: курс лекций / Е. Н. Осокин, О. А. Артемьева. – Электрон. дан. (5 Мб). – Красноярск : ИПК СФУ, 2008. – 421 с.: ил.

19. Физическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: учеб. для вузов / К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев [и др.] – М.: Высш. шк., 2001. – 319 с.: ил.
20. Кулакова И.И., Лисичкин Г.В. «Каталитическая химия». Часть 1. «Основы катализа»: конспект лекций / И.И. Кулакова, Г.В. Лисичкин. – М., 2014. – 112 с.: ил.
21. Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика: Научное издание / И. Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт. – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2010. – 504 с.
22. Томас Дж., Томас У. Гетерогенный катализ / Дж. Томас, У. Томас. – М.: Издательство «МИР», 1969. – 452 с.
23. Бакуменко Т.Т. [и др.] Каталитические свойства веществ: справочник / Т.Т. Бакуменко, А.А. Белая, В.Я. Вольфсон, Г.И. Голодец [и др.] – Киев: Наукова думка, 1968. – 1464 с.
24. Xin Chen, Lihua Jia [et al.]. Solvothermal synthesis of copper (I) chloride microcrystals with different morphologies as copper-based catalysts for dimethyldichlorosilane synthesis // Journal of Colloid and Interface Science, 2013. - Vol. 404. – P. 16–23.
25. Викарчук А. А., Дорогов М. В., Довженко О. А. Структура и механизмы роста вискеро́в на поверхности икосаэдрических малых частиц меди в процессе их отжига // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. – 2012. - № 3. – С. 15-18.
26. Овечкина Т. А., Грызунова Н. Н., Викарчук А. А. Физические основы получения сферических микрочастиц с полочью внутри на основе меди // Научный вестник. - 2016. - № 1 (7). - С. 168-173.
27. Пат. 2491119 Российская Федерация, МПК8 В01J 23/80 В01J 23/72 В01J 23/06 В01J 21/04 В01J 37/03 С01В 3/16. Катализатор конверсии водяного газа низкой температуры / Р. Д. Мадон (US), П. Найджел (US); патентообладатель



- Басф Корпорейшн (US). - № 2010127370/04; заявл. 03.12.2008; опубл. 27.08.2013, Бюл. № 24. – 12с.
28. Самарина Н.С. Совершенствование процесса синтеза анилина восстановлением нитробензола в парогазовой фазе // Успехи современного естествознания. – 2014. – № 7. – С. 170.
29. Hamid M. Younis and Ehab Alshamaileh The Adsorption and Decomposition of Formic Acid on Cu{100} and Cu{100}Pt Surfaces using Temperature Programmed Reaction Spectroscopy // Indian Journal of Science and Technology, 2014. – Vol. 7(12). - P. 7371–7401.
30. Matthew D Marcinkowski, Colin J Murphy, Melissa L. Liriano, Natalie A. Wasio, Felicia R. Lucci, and E. Charles H. Sykes. A Microscopic View of the Active Sites for Selective Dehydrogenation of Formic Acid on Cu (111) // ACS Catalysis, 2015. – Vol. 5(12). - P. 1916–1924.
31. Пат. 2414298 Российская Федерация, МПК8 B01J21/12 B01J23/745 B01J23/72 B82B1/00 B01D53/52. Катализатор и способ глубокой очистки газовых смесей от сероводорода в его присутствии / М. В. Цодиков (RU), О. В. Бухтенко (RU), Т. Н. Жданова (RU), В. В. Смирнов (RU), и др.; патентообладатель Учреждение Российской академии наук Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН) (RU). - № 2008128126/04; заявл. 11.07.2008; опубл. 20.03.2011, Бюл. № 8. – 17 с.: ил.
32. TA 7000 SERIES DSC7000X High Sensitivity Differential Scanning Calorimeter // Hitachi High-Tech Science Corporation. - 2010. – 5 с.
33. Руководство по эксплуатации Серия EXSTAR7000 Высокочувствительный дифференциальный сканирующий калориметр X-DSC7000 // SII NanoTechnology Inc. – 2010. – 86 с.
34. Standard software for SHIMADZU X-RAY Diffractometer XRD-7000: Instruction manual // SHIMADZU. – Kyoto. – 2010. – 335 p.

35. Operating instructions SHIMADZU XRD-7000 X-RAY DIFFRACTOMETER [Электронный ресурс]/ SHIMADZU – 23с. – Режим доступа:  
<http://faculty.olin.edu/~jstolk/matsci/Operating%20Instructions/Shimadzu%20XR D%20operating%20instructions.pdf> (Дата доступа: 26.11.2016).
36. Сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss Sigma [Электронный ресурс] – Режим доступа:  
<https://www.tltsu.ru/uscience/Equipment/detail.php?ID=39592> (Дата доступа: 25.03.2017 г.).
37. Приложение к свидетельству № 52359 об утверждении типа средств измерений [Электронный ресурс] – Режим доступа: [all-pribors.ru/docs/54913-13.pdf](http://all-pribors.ru/docs/54913-13.pdf) (Дата доступа: 25.03.2017 г.).
38. Измеритель регулятор программный ТРМ251: Руководство по эксплуатации // ОВЕН. - М. – 96 с.
39. Овечкина Т. А. Особенности изменения морфологии и фазового состава медных порошков под воздействием температурных полей: выпускная квалификационная работа. – Тольятти, 2015. – 50 с.
40. Ясников И.С., Викарчук А.А. Механизмы релаксации упругих напряжений в процессе роста наночастиц и микрокристаллов с дисклинационными дефектами при электрокристаллизации гцк-металлов // Металловедение и термическая обработка материалов. – 2007. - № 3. - С. 13-16.
41. А.А. Викарчук. И.С. Ясников. Структурообразование в наночастицах и микрокристаллах с пентагональной симметрией, формирующихся при электрокристаллизации ГЦК-металлов // Изд-во Тольяттинского гос. ун-та. – Тольятти, 2006. - 208 с.
42. Ясников И.С. Микрокристаллы с пентагональной симметрией, формирующиеся при электроосаждении серебра // Письма о материалах. – 2011. – Т. 1. - С. 51-54.

43. Викарчук А. А., Воленко А. П. Пентагональные кристаллы меди: многообразие форм роста и особенности внутреннего строения // Физика твердого тела. - 2005. - Т. 47., № 2. - С 339-344.
44. Викарчук А.А., Грызунова Н.Н., Денисова Д.А., [и др.] Новые металлические функциональные материалы, состоящие из пентагональных частиц. кристаллов и трубок. Ч.І. // Журнал функциональных материалов. - 2008. - № 5. - С. 163-174.
45. Многоугольники и многогранники // Энциклопедия элементарной математики. Книга четвёртая. Геометрия / Под ред. П. С. Александрова, А. И. Маркушевича, А. Я. Хинчина. — М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1963. — С. 382-447.
46. Marks L.D., Peng L. Nanoparticle shape, thermodynamics and kinetics // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2016. - № 28. - 48pp.
47. Викарчук А.А., Грызунова Н.Н. Спирально-дисклинационный механизм формирования нитевидных пентагональных кристаллов в процессе электрокристаллизации // Материаловедение. - 2008. - №6. - С. 7-12.
48. Матвеев А.В. Расчет решеточной релаксации поверхности металлов с учетом смещения двух ионных плоскостей // Вестник Омского университета. - 2007. - № 2. - С. 35–40.
49. Nerle U., Rabinal M.K. Thermal Oxidation of Copper for Favorable Formation of Cupric Oxide (CuO) Semiconductor // IOSR Journal of Applied Physics. – 2013. – Vol.5. - P. 01-07.
50. Абрамова А.Н., Викарчук А.А. Эволюция структуры икосаэдрических малых частиц в температурных полях // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. - 2013. - № 3. - С. 105-107.
51. Love C.J., Smith J.D., Cui Y.H., Varanasi K.K. Size-dependent thermal oxidation of copper: single-step synthesis of hierarchical nanostructures // Nanoscale. – 2011. – Vol. 3. - P. 4972–4976.

52. Dorogov M.V., Priezzheva A.N., Vlassov S. [et al.] Phase and structural transformations in annealed copper coatings in relation to oxide whisker growth // Applied Surface Science. – 2015. – Vol. 346. – P. 423–427.

## Приложение А

1. Мальцев А. В., Овечкина Т. А., Грызунова Н. Н. Увеличение удельной поверхности каталитического медного порошка / А. В. Мальцев, Т. А. Овечкина, Н. Н. Грызунова // Актуальные проблемы физической и функциональной электроники: материалы 17-й Всероссийской молодежной научной школы-семинара (г. Ульяновск, 2-4 декабря 2014 года). – Ульяновск: УлГТУ, 2014. – С. 132-133. (РИНЦ)
2. Грызунова Н. Н., Овечкина Т. А. [и др.] Влияние модифицирования электролита на морфологию электроосажденных медных частиц, кристаллов и покрытий из них / Н. Н. Грызунова [и др.] // Физика прочности и пластичности материалов: сб. тез. XIX Международной конференции. – Самара: Самар. гос. тех. ун-т, 2015. – С. 114-115.
3. Овечкина Т. А. Особенности изменения морфологии и фазового состава медных порошков в температурных полях / Т. А. Овечкина // «Студенческие Дни науки в ТГУ»: научно-практическая конференция (Тольятти, 1–24 апреля 2015 года): сборник студенческих работ: в 2 ч. – Тольятти: Изд-во ТГУ, 2015. – Ч. 1. – С. 99-101.
4. Овечкина Т. А., Грызунова Н. Н., Викарчук А. А. Физические основы получения сферических микрочастиц с полочтью внутри на основе меди // Научный вестник. - 2016. - № 1 (7). - С. 168-173. (РИНЦ)
5. Овечкина Т. А., Грызунова Н. Н. Физические основы технологии изготовления на основе меди сферических микрочастиц с полостью внутри / Т. А. Овечкина, Н. Н. Грызунова // Физическое материаловедение: VII Международная школа с элементами научной школы для молодежи (Тольятти, 31 января – 5 февраля 2016 года): сб. конкурсных докладов – Тольятти: Изд-во ТГУ, 2016. – С. 134-137.
6. Овечкина Т. А., Грызунова Н. Н., Викарчук А. А. Физические основы технологии получения сферических полых микрочастиц на основе меди // Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы: сборник тезисов

докладов Открытой школы конференции стран СНГ (г. Уфа, 3-7 октября 2016 г.). – УФА: РИЦ БашГУ, 2016. – С. 113.

7. Овечкина Т.А., Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Грызунов А.М. [и др.] Особенности поведения электролитических медных порошков различных морфологических форм в температурных полях // Письма о материалах. – 2017. - №7(2). – С. 120-124. (Scopus, ВАК, РИНЦ)

8. Грызунова Н.Н., Денисова А.Г., Шафеев М.Р., Овечкина Т.А. Особенности получения многокомпонентных покрытий с развитой поверхностью, состоящих из наноразмерных структур // Перспективные материалы и технологии: материалы международного симпозиума (22-26 мая 2017 года, Витебск, Беларусь). В 2-х ч. Ч.1 / под ред. В.В. Рубаника. – Витебск: УО «ВГТУ», 2017. - С. 284-286.