

## Изучение влияния поверхностно-активных веществ на начальную стадию электроосаждения меди

Далбанбай А.\*, Нефедов А.Н.,  
Нурманова Р.А., Наурызбаев М.К.

Казахский национальный университет  
им. аль-Фараби, ЦФХМА,  
Алматы, Казахстан  
\*E-mail: [amantay.d@gmail.com](mailto:amantay.d@gmail.com)

В данной работе исследовано влияние поверхностно-активных веществ (КМЦ и ДЦУ) на электролиз меди с помощью циклической вольтамперометрии и хроноамперометрического методов. Рабочим электродом служил стеклоглеродный электрод. Исследования показывают, что в кислом растворе сульфата меди ( $10^{-2}$  M  $\text{CuSO}_4$  + 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) трехмерное электрохимическое осаждение меди происходит по механизму мгновенной нуклеации. Добавленные поверхностно-активные вещества влияют на процесс разряда ионизации, стандартный потенциал электровосстановления смещается в отрицательную сторону. Добавление ДЦУ приводит к уменьшению пика катодного тока, а КМЦ - увеличивает. При потенциалах осаждения, соответствующих областям до пикового тока цикловольтамперограмм (здесь все еще смешанная кинетика электроосаждения), число образующихся зародышей больше для чистого раствора, но при потенциалах спада тока, где имеет место диффузионный режим, плотность распределения зародышей (ПРЗ) выше для растворов с ПАВ. Наиболее сильное действие в данном случае оказывает добавка ДЦУ. В случае добавления смешанных добавок значения ПРЗ близки к таковым с КМЦ, что очевидно указывает на преимущественную адсорбцию КМЦ, тогда как ДЦУ в виде комплексов с ионами меди находится ближе к приэлектродной области.

**Ключевые слова:** электрокристаллизация; медь; поверхностно-активные вещества; КМЦ; ДЦУ; хроноамперометрия.

---

## Study of the influence of surface-active substances on the initial stage of copper electrodeposition

Dalbanbay A.\*, Nefedov A.N.,  
Nurmanova R.A., Naurzybayev M.K.

Al-Farabi Kazakh National University,  
Almaty, Kazakhstan  
\*E-mail: [amantay.d@gmail.com](mailto:amantay.d@gmail.com)

In this research, the effect of surface-active substances (CMC and DFP) on the electrolysis of copper by cyclic voltammetry (CVA) and chronoamperometric methods was studied. The working electrode was a glassy carbon electrode. Studies show that in the acid solution of copper sulfate ( $10^{-2}$  M  $\text{CuSO}_4$  + 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), the three-dimensional electrochemical deposition of copper occurs by the mechanism of instantaneous nucleation. The added surface active substances affect the discharge-ionization process, the standard electroreduction potential is shifted to the negative side. The added DFP reduces the cathodic peak current, and the addition of CMC results in its increase. At the deposition potentials corresponding to the regions up to the CVA peak current (here, still, the mixed electroreduction kinetics), the number of nuclei formed is greater for a pure solution, but at current decay potentials, where the diffusion regime takes place, the nuclei population density (NPD) is higher for solutions with surfactants. The most powerful effect here is caused by the addition of DFP. In the case of mixed additives, the NPD values are close to those of the CMC, obviously indicating the preferential adsorption of CMC, whereas the DFP as complexes with copper ions is closer to the near-electrode region.

**Keywords:** electrocrystallization; copper; CMC; DFP; surfactants; chronoamperometry.

---

## Мыстың электротұнуының бастапқы сатысына органикалық қосылыстардың әсерін зерттеу

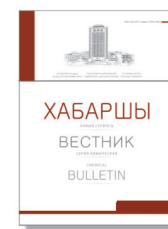
Далбанбай А.\*, Нефедов А.Н.,  
Нурманова Р.А., Наурызбаев М.К.

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық  
университеті, Алматы, Қазақстан  
\*E-mail: [amantay.d@gmail.com](mailto:amantay.d@gmail.com)

Бұл жұмыста КМЦ және ДЦУ қос беттік активті заттың мыстың электрототықсыздануына әсері циклдық вольтамперометрия және хроноамперометрия әдістері арқылы зерттелді. Жұмысшы электрод ретінде шыныкөміртек электроды алынды, зерттеу нәтижесі көрсеткендей мыс сульфатының қышқылдық ерітіндісінде  $10^{-2}$  M  $\text{CuSO}_4$  + 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  мыстың үш өлшемді электрохимиялық тұнуы лездік нуклеация механизмі бойынша жүретінін көрсетті. Қосылған беттік активті заттар мыстың разряд-ионизация механизміне әсер етеді, мыстың тотықсыздану потенциалын анағұрлым теріс бағытқа жылжытады. ДЦУ катодтық тоқты кемітсе, КМЦ керісінше арттырады.

Түзілген ұрықтар санының шамасы, тұндыру потенциалдарының цикловольтамперограммалардағы катодтық шыңға дейінгі мәндерінде (мұнда электротұну аралас кинетикаға сәйкес келеді), таза электролиттерде БАЗ қосылғандарына қарағанда артығырақ. Бірақ, тоқтың құлдырау аумағында – диффузиялық режим орныққанда, ұрықтардың таралу тығыздығы (ҰТТ) БАЗ қосылған ерітінділер үшін жоғары. Мұндайда ДЦУ қоспасының әсері күшті. Аралас қоспалар үшін ҰТТ мәндері КМЦ қосылғандағыға жақын, бұл КМЦ адсорбциясының басым болуына нұсқайды, ал ДЦУ мыс иондарымен комплекс түзіп электрод маңына жақын ауданда болады.

**Түйін сөздер:** электрокристаллизация; мыс; беттік активті заттар; КМЦ; ДЦУ; хроноамперометрия.



## Изучение влияния поверхностно-активных веществ на начальную стадию электроосаждения меди

Далбанбай А.\*, Нефедов А.Н., Нурманова Р.А., Наурызбаев М.К.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, ЦФХМА, Алматы, Казахстан

\*E-mail: [amantay.d@gmail.com](mailto:amantay.d@gmail.com)

### 1. Введение

Нано- и ультрадисперсные порошки меди нашли широкое применение в порошковой металлургии, наноэлектронике, медицине и многих других современных технологиях. Нанопорошки меди получают различными способами, среди которых электроосаждение порошков обладает рядом преимуществ, так их легче внедрять в проводящие матрицы, получать высокоэффективные катализаторы [1,2].

Размеры и структуру нанобъектов можно регулировать и автоматизировать не только такими параметрами электролиза, как сила тока, напряжение, импульс и температура, но и содержанием комплексообразователей и поверхностно-активных веществ (ПАВ) в электролите. Электрокристаллизация нанобъектов в основном состоит из двух ступеней: нуклеации и роста. ПАВ воздействуют на нуклеацию напрямую, адсорбируясь на поверхности активных центров, повышают перенапряжение и вызывают зарождение новых активных центров, а также косвенно препятствуют росту кристаллов [3-6].

Известны публикации о воздействии органических добавок на электронуклеацию меди на различных электродах [7-10]. В работе Qibao Zhang и сотрудников показано, что в кислом растворе сульфата меди добавление гидросульфата тетраэтиламмония или гидросульфата тетрабутиламмония приводит к изменению типа трехмерной нуклеации от мгновенной на прогрессивную и оказывает существенное влияние на кристаллографическую ориентацию, увеличивая количество кристаллов с ориентацией (220) [11].

Воздействие на электролиз меди индивидуальных ПАВ и синергетическое действие их в сочетании с другими ПАВ или анионами показано в ряде работ [12-14]. В присутствии ПАВ в растворе образуются самоорганизующиеся

поверхностные слои, и адсорбция молекул на границе раздела фаз протекает по определенным закономерностям. Так, соадсорбция комплексов анионного полиэлектролита (карбоксиметилцеллюлозы) и катионных ПАВ (четвертичные аммониевые соединения) на границе раздела воздух-вода вызывает синергетическое явление – в смеси ПАВ наблюдается меньшее поверхностное натяжение, чем для индивидуальных компонентов той же концентрации. Толщина образующегося адсорбированного монослоя остается постоянной до тех пор, пока не будет достигнута некоторая предельная концентрация, выше которой монослой становится намного толще, что предполагает адсорбцию агрегатов из раствора, которые являются более гидрофобными из-за нейтрализации заряда [15, 16].

Карбоксилметилцеллюлоза (КМЦ), целлюлозогликолевая кислота, в которой карбоксилметильная группа соединяется гидроксильными группами глюкозных мономеров и относится к полисахаридам. Так как кислота слабая, то в средах сильных минеральных кислот она находится в молекулярном состоянии. Известно довольно много исследований об использовании КМЦ и ее производных при получении наночастиц металлов [17], приготовлении их суспензий [18]. Кроме того, она используется как антикоррозионный ингибитор для меди, цинка, стали и ряда других сплавов [19,20]. Из-за высокой клеящей способности ее используют в качестве регулятора вязкости в промышленности, связующего для анодных и катодных материалов химических источников тока, как добавку, тормозящую выделение водорода и препятствующую дендритообразованию [21]. Основные преимущества этого ПАВ – это безопасность для живых организмов, простота и экологичность производства. Другая исследованная в работе добавка – ДЦУ, представляющая собой продукт взаимодействия дициандиамида с формалином в среде уксусной кислоты, состоит из звеньев N-(уреидоиминометил)-полиметиленимина и является из-

вестным закрепителем текстильных красителей (ГОСТ 6858-78), а также применяется как катионоактивное вещество, ингибирующее электровосстановление меди вследствие комплексообразования.

В работе было исследовано влияние на электровосстановление ионов меди как индивидуальных КМЦ и ДЦУ, так и их смесей.

## 2. Эксперимент

Электрохимические исследования выполнялись при комнатной температуре ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ) в трехэлектродной ячейке с неразделённым катодным и анодным пространством. В качестве рабочего электрода использованы дисковый стеклоглеродный или медный электрод с рабочей площадью  $0,096 \text{ см}^2$  и  $0,071 \text{ см}^2$ , соответственно. Вспомогательным электродом служил платиновый электрод в виде пластины площадью  $3 \text{ см}^2$ , в качестве электрода сравнения использовали медный электрод сравнения  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ , который представляет из себя проволоку из чистой меди марки М00к, погруженную в рабочий раствор, но без ПАВ, находящийся в стеклянной трубке, соединяющейся с исследуемым раствором через перегородку из пористого стекла [22,23]. Все значения потенциалов в работе приведены относительно этого электрода сравнения. Перед каждым экспериментом поверхность рабочего электрода зачищали механически, обезжиривали спиртом, затем выдерживали в ультразвуковой ванне, заполненной дистиллированной водой. Все использованные реактивы были марки «х.ч.» и не подвергались дополнительной очистке. Растворы готовили на бидистиллированной воде, рабочие растворы были использованы без продувки инертным газом. Электрохимические измерения выполня-

лись с помощью потенциостата Autolab PGSTAT302N, управляемого через интерфейс NOVA 1.11.

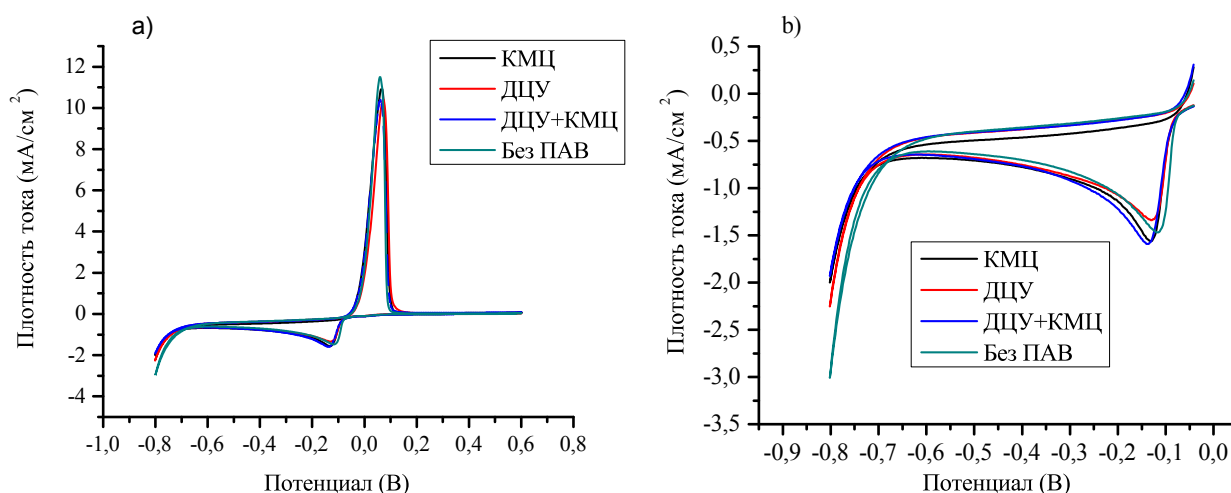
## 3. Результаты и обсуждение

Исследование влияния ПАВ на электрохимическое поведение меди выполнено в основном на стеклоглеродном электроде в водном растворе  $10^{-2} \text{ M CuSO}_4 + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  при различном содержании КМЦ и ДЦУ.

ДЦУ образует комплексы с ионами меди, при этом раствор остается прозрачным при довольно высоких концентрациях. КМЦ при повышенных концентрациях из-за дегидратирующего действия ионов меди коагулирует и выпадает в осадок. Такое же явление наблюдается и при совместном присутствии ДЦУ и КМЦ в растворе при их повышенном содержании. Поэтому были выбраны концентрации для ДЦУ -  $5 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}$  и для КМЦ -  $5 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}$ , а для смеси ПАВ -  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ г/л ДЦУ} + 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ г/л КМЦ}$ . Цикловольтамперометрические измерения выполнены при скорости развертки потенциала  $20 \text{ мВ/с}$ .

Катодный пик на цикловольтамперограмме в  $10^{-2} \text{ M CuSO}_4 + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  при добавлении ПАВ сдвигается в отрицательную область потенциалов. Так, если при добавлении ДЦУ сдвиг составил  $10 \text{ мВ}$  и высота пика катодного тока снизилась от  $1,43 \text{ мА/см}^2$  до  $1,27 \text{ мА/см}^2$ , то при добавлении КМЦ сдвиг потенциала пика составил  $20 \text{ мВ}$ , а высота пика несколько увеличилась ( $1,48 \text{ мА/см}^2$ ). Для смеси ПАВ сдвиг потенциала пика тока составил  $15 \text{ мВ}$ , а высота пика увеличилась до  $1,47 \text{ мА/см}^2$ . Для всех растворов с ПАВ наблюдается увеличение поляризации выделения водорода (рисунок 1).

Таким образом, в случае с ДЦУ можно говорить о торможении электровосстановления меди на



**Рисунок 1** – Цикловольтамперограммы меди на стеклоглеродном электроде в растворе  $10^{-2} \text{ M CuSO}_4 + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  при скорости развертки потенциала  $20 \text{ мВ/с}$ : а – полная цикловольтамперограмма; б – реплика вольтамперограммы в катодной области потенциалов

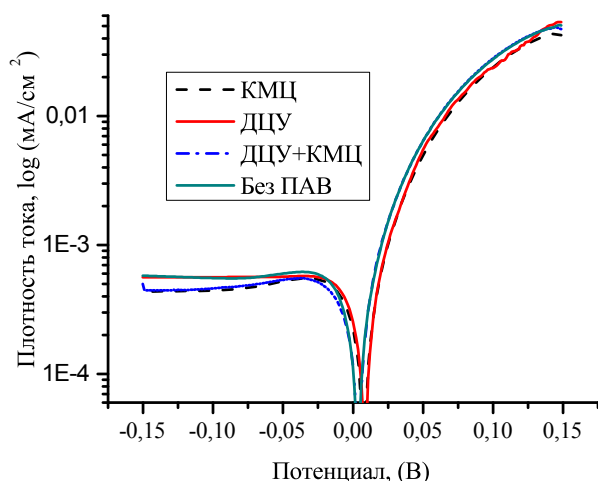
стеклоуглеродном электроде из-за адсорбции ДЦУ и его комплексов с медью, разряд которых затруднен.

В растворе с добавкой КМЦ увеличение высоты тока, по-видимому, обусловлено образованием более рыхлого адсорбционного слоя из-за электронейтральности молекул КМЦ. Возрастание высоты пика указывает на ускорение кристаллизации. Добавление смешанной добавки ДЦУ+КМЦ демонстрирует характер, похожий на процесс в присутствии КМЦ. Отметим, что в смешанной добавке содержание и ДЦУ, и КМЦ в растворе вдвое ниже, чем в рассмотренных, с наличием только индивидуальных ПАВ. Подобное ускорение скорости осаждения меди наблюдалось в присутствии других ПАВ [11,13]. Таким образом, представляет интерес процесс комбинирования малых количеств этих добавок для управления свойствами получаемых осадков.

Были выполнены потенциодинамические измерения с линейной разверткой потенциала со скоростью 1 мВ/с, в качестве рабочего электрода использован медный электрод (рисунок 2). Результаты потенциодинамических измерений согласуются с цикловольтамперометрическими данными (рисунок 1).

Полученные тафелевские кривые прямолинейны лишь на небольшом участке вблизи стационарного потенциала и, следовательно, в катодной области потенциалов, где не наблюдается зависимости тока от потенциала электрода, скоростьюопределяющей стадией является массоперенос. Соответствующие кривые демонстрируют, что КМЦ, адсорбируясь на поверхности электрода, понижает как катодный, так и анодный токи, т.е. оказывает ингибирующее действие в исследованной области потенциалов. Такое действие сохраняется и для смешанной добавки (рисунок 2).

Хроноамперометрия широко используется как эффективный метод исследования процесса



**Рисунок 2** — Тафелевские кривые для растворов с различными добавками органических поверхностно-активных веществ на медном электроде

электрокристаллизации. В этом методе при подаче напряжения на электрод сначала происходит зарядка двойного электрического слоя, а затем начинается нуклеация на активных центрах. На этих центрах возникает полусферический диффузионный поток, с течением времени эти полусферы перекрываются, на хроноамперограмме это отражается пиком тока. Далее диффузия носит планарный характер, и ток постепенно снижается.

Для интерпретации процесса нуклеации используются разные способы математического моделирования, из них самый простой и наиболее часто используемый, метод Шарифкера-Хиллса, был удачно применен для моделирования нуклеации меди [23,24]. В соответствии с этой моделью нуклеация делится на два вида: мгновенную и прогрессивную. При механизме мгновенной нуклеации все зародыши новой фазы возникают за относительно короткий промежуток времени по сравнению со всем временем процесса нуклеации, а при прогрессивной – центры быстро разрастаются, процесс продолжается в течение всей кристаллизации на фоне роста ранее образовавшихся зародышей.

Математические модели мгновенной и прогрессивной нуклеации представлены уравнениями (1) и (2) [25]:

$$\frac{i^2}{i_m^2} = \frac{1,9542}{\frac{t}{t_m}} \left\{ 1 - \exp \left[ -1,2564 \left( \frac{t}{t_m} \right) \right] \right\}^2, \quad (1)$$

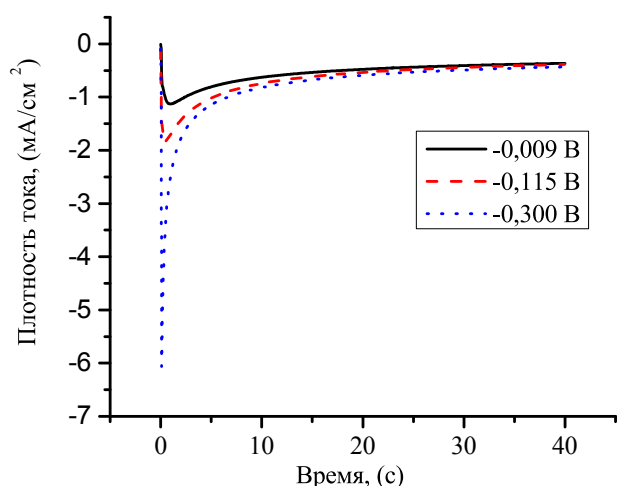
$$\frac{i^2}{i_m^2} = \frac{1,2254}{\frac{t}{t_m}} \left\{ 1 - \exp \left[ -2,3367 \left( \frac{t}{t_m} \right)^2 \right] \right\}^2, \quad (2)$$

где  $i_m$  и  $t_m$  соответствуют значениям пика тока и времени. В уравнении (2) учтена поверхностная диффузия адатомов.

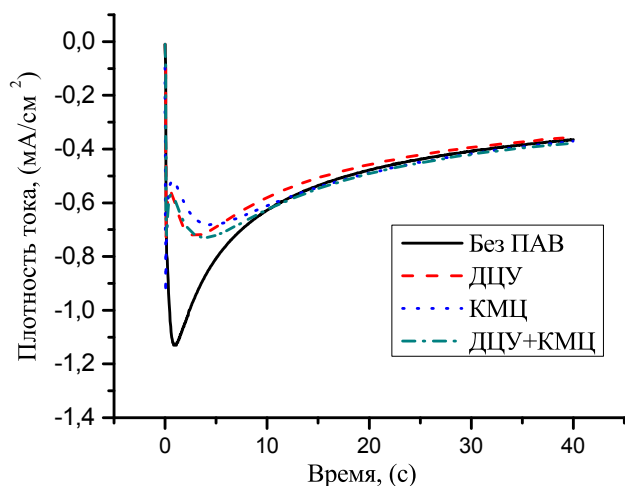
На графиках, приведенных ниже, зависимости «ток-время» для мгновенного и прогрессивного механизма представлены соответственно точечными и прерывистыми линиями.

В нашем исследовании на основании данных цикловольтамперометрических измерений были выбраны значения потенциалов поляризации -0,09 В, -0,115 В и -0,30 В. Характер изменения тока на хроноамперограммах соответствует трехмерной (3D) многоступенчатой нуклеации при диффузионном контроле (рисунок 3). При увеличении значения задаваемого потенциала укорачивается время формирования пика.

Присутствие ПАВ вызывает изменение времени появления пика тока. Если в отсутствие ПАВ при потенциале поляризации, равном -0,09 В отн.  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ , пик тока появлялся при 1 с, то после добавления ПАВ время появления пика тока изменяется от 3,5 до 4,5 с, при этом значение величины тока пика понижается от 1,12  $\text{mA}/\text{cm}^2$  до 0,68  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Повышение значения потенциала поляризации приводит к нивелированию этого явления (рисунок 4). Проверка математической модели на соответствие экспериментальным данным проводилась путем построения зависимостей  $j^2/j_m^2 = F(t/t_m)$ .



**Рисунок 3** – Хроноамперограммы на стеклоглеродном электроде в растворе  $10^{-2}$  M  $\text{CuSO}_4 + 0,5$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$



**Рисунок 4** – Хроноамперограммы на стеклоглеродном электроде в растворе  $10^{-2}$  M  $\text{CuSO}_4 + 0,5$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в присутствии ПАВ. Значение заданного потенциала  $-0,09$  В отн.  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$

Из графиков расчетных зависимостей  $j^2/j_m^2$  от  $t/t_m$  следует, что экспериментальные данные соответствуют математической модели, описывающей механизм мгновенной нуклеации (рисунок 5), и этот механизм сохраняется для значений потенциалов  $-0,115$  В и  $-0,30$  В. На представленных графиках экспериментальная кривая расположена выше теоретически рассчитанных, такая картина часто встречается у различных авторов, как и различные объяснения этого явления. По нашему мнению, наиболее приемлимым является предположение, данное Grujić D. и Pesic B. о том, что модельные уравнения даны для идеального сферического зародыша, тогда как медь образует пирамидальные формы [23].

Модель Шарифкера-Хилла позволяет определить плотность распределения зародышей, подставляя соответствующие значения  $i_m$  и  $t_m$  в следующее уравнение [23]:

$$N_0 = 0,065 \left( \frac{1}{8\pi c_0 V_m} \right)^{1/2} \left( \frac{nF c_0}{i_{max} t_{max}} \right)^2, \quad (3)$$

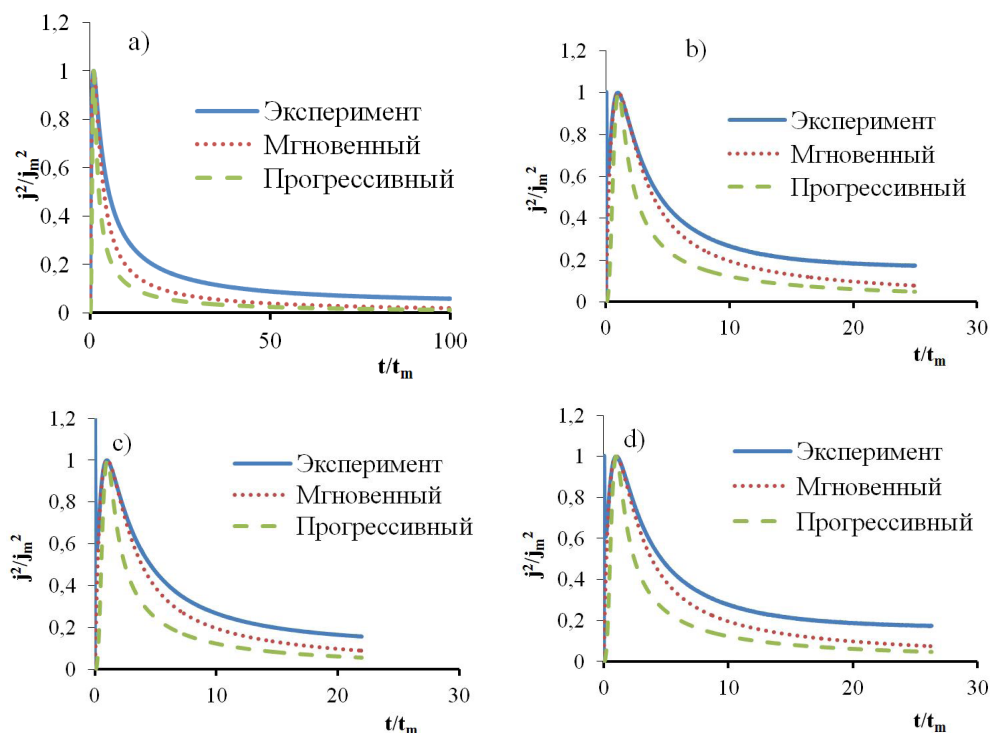
здесь  $n$  – число электронов, участвующих в процессе,  $F$  – постоянная Фарадея,  $c_0$  – объемная концентрация меди в растворе,  $V_m$  – молярный объем,  $i_m$  и  $t_m$ , значения величины пика тока и времени, соответственно.

Значения величин плотности распределения зародышей (ПРЗ), рассчитанные по уравнению (3) из данных, полученных для заданных значений потенциалов, представлены в таблице 1. Со сдвигом значения потенциала в более отрицательную область ПРЗ для чистого раствора повышается при  $-0,30$  В и затем вновь снижается, тогда как в растворах с ПАВ наблюдается увеличение ПРЗ со сдвигом в катодную область. Поскольку количество осажденной меди одинаково, то повидимому размер зародышей уменьшается.

**Таблица 1** – Вычисленные значения плотности распределения зародышей, образовавшихся при разных поляризационных потенциалах отн.  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$

ПАВ	Плотность распределения зародышей, $\text{см}^{-2}$		
	$-0,09$ В	$-0,115$ В	$-0,30$ В
Чистый раствор	$4,49 \cdot 10^6$	$3,97 \cdot 10^7$	$9,91 \cdot 10^6$
ДЦУ	$1,18 \cdot 10^6$	$1,36 \cdot 10^7$	$2,713 \cdot 10^7$
КМЦ	$6,21 \cdot 10^5$	$6,87 \cdot 10^6$	$1,55 \cdot 10^7$
ДЦУ+КМЦ	$7,44 \cdot 10^5$	$7,32 \cdot 10^6$	$1,66 \cdot 10^7$

При потенциале осаждения  $-0,09$  В, который на ЦВА расположен в области до пика (рис. 1b), добавление ПАВ существенно тормозит образование центров кристаллизации, понижая ПРЗ новой фазы по поверхности электрода, для ДЦУ в 3,8 раза, а для КМЦ и смешанной добавки, соответственно, в 7,2 и 6 раз. Потенциал  $-0,115$  В расположен на пике ЦВА для чистого раствора, но для растворов с добавлением ПАВ потенциал  $-0,30$  В соответствует точке на восходящей ветви ЦВА, поскольку поляризационная кривая смещена к более отрицательным значениям. Для чистого раствора ПРЗ при потенциалах осаждения  $-0,09$  В и  $-0,115$  В выше таковых для всех растворов с ПАВ. Совершенно иная картина при  $-0,30$  В (на нисходящей ветке ЦВА), здесь ПРЗ для чистого электрода ниже, чем для растворов с ПАВ, а для растворов с ДЦУ превышает остальные. Таким образом, при потенциалах осаждения, соответствующих областям до пикового тока соответствующих ЦВА (здесь все еще смешанная кинетика электроосаждения), число образующихся зародышей больше для чистого раствора, но при потенциалах спада



**Рисунок 5** – Зависимости  $j^2/j_m^2$  от  $t/t_m$  для математических моделей мгновенного и прогрессивного механизма нуклеации, рассчитанные по уравнениям (1) и (2) и экспериментальные данные для потенциала -0,09 В а) без ПАВ б) ДЦУ в) КМЦ д) ДЦУ+КМЦ

тока, где имеет место диффузионный режим ПРЗ, выше для растворов с ПАВ. Наиболее сильное действие тут оказывает добавка ДЦУ. В случае смешанных добавок значения ПРЗ близки к таковым с КМЦ, что, очевидно, указывает на преимущественную адсорбцию КМЦ, тогда как ДЦУ в виде комплексов с ионами меди находится ближе к приэлектродной области.

#### 4. Заключение

В работе изучено влияние добавок КМЦ и ДЦУ на электрокристаллизацию меди методами цикловольтамперометрии и хроноамперометрии. Полученные результаты указывают, что электрокристаллизация меди в серноокислом растворе протекает по механизму мгновенной трехмерной нуклеации при диффузионном контроле. Добавление ПАВ влияет на механизм разряда-ионизации ионов меди, сдвигая потенциал восстановления к более отрицательным значениям. Показано, что ДЦУ понижает максимум катодного тока, тогда как КМЦ повышает его.

При потенциалах осаждения, соответствующих областям до пикового тока соответствующих ЦВА (здесь все еще смешанная кинетика электроосаждения) число образующихся зародышей больше для чистого раствора, но при потенциалах спада тока, где имеет место диффузионный режим, ПРЗ выше для растворов с ПАВ. Наиболее сильное действие тут оказывает добавка ДЦУ. В случае смешанных добавок значения ПРЗ близки к таковым с КМЦ, что, очевидно, указывает на преимущественную адсорбцию КМЦ, тогда как ДЦУ в виде комплексов с ионами меди находится ближе к приэлектродной области.

Результаты исследований представляют интерес и требуют дальнейшего расширенного исследования механизма для определения влияния КМЦ и ДЦУ, а также механизма их взаимодействия на морфологию образующихся осадков.

#### Благодарности

Работа выполнена в рамках проекта №217 "Разработка научных основ электрорафинирования металлов в присутствии ПАВ" Программы №0115РК02488 МОН РК "Фундаментальные основы процессов, базирующихся на электрохимических превращениях".

## Список литературы

- 1 Sáez V., Graves J., Paniwnyk L. & Mason T. J. copper electrocrystallization on titanium electrodes: Controlled growth of copper nuclei using a potential step technique // *Physics Procedia*. – 2010. – Vol. 3. – P. 111-115.
- 2 Bosch-Navarro C., Rourke J. P. & Wilson N. R. Controlled electrochemical and electroless deposition of noble metal nanoparticles on graphene // *RSC Advances*. – 2016. – Vol. 6, Is. 77. – P. 73790-73796.
- 3 Tamilvanan A., Balamurugan K., Ponappa K., Madhan Kumar B. Using response surface methodology in synthesis of ultrafine copper nanoparticles by electrolysis // *International Journal of Nanoscience*. – 2016. – Vol. 14. – ID. 1650001.
- 4 Sekar R. Structural and morphological characteristics of nanocrystalline copper electrodeposits from acid sulphate electrolytes // *The International Journal of Surface Engineering and Coatings*. – 2015. – Vol. 93, Is. 5. – P. 255-261.
- 5 Łukomska A., Plewka A. & Łos P. Shape and size controlled fabrication of copper nanopowders from industrial electrolytes by pulse electrodeposition // *Journal of Electroanalytical Chemistry* – 2009. – Vol. 637, Is. 1-2. – P. 50-54.
- 6 Peykova M., Michailova E. & Milchev A. Galvanostatic studies of the nucleation and growth kinetics of copper in the presence of surfactants // *Electrochimica Acta*. – 1995. – Vol. 40, Is. 16. – P. 2595-2601.
- 7 Muresan L. The effect of some organic additives upon copper electrowinning from sulphate electrolytes // *Hydrometallurgy*. – 2000. – Vol. 54, Is. 2-3. – P. 161-169.
- 8 Bolzán A. E. Electrodeposition of copper on glassy carbon electrodes in the presence of picolinic acid // *Electrochimica Acta*. – 2013. – Vol. 113. – P. 706-718.
- 9 Mentar L., Khelladi M. R., Azizi A. & Kahoul A. Influence of organic additives on electrodeposition of Co – Cu alloys from sulphate bath // *The International Journal of Surface Engineering and Coatings*. – 2012. – Vol. 90, Is. 2. – P. 98-104.
- 10 Sun M. & Keefe T. J. O. The Effect of Additives on the Nucleation and Growth of Copper onto Stainless Steel Cathodes // *Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy*. – 1992. – Vol. 23, Is. 5. – P. 591-599.
- 11 Zhang Q., Yu X. & Hua Y. The effect of quaternary ammonium-based ionic liquids on copper electrodeposition from acidic sulfate electrolyte // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2015. – Vol. 45, Is. 1. – P. 79-86.
- 12 Jovic V. D., Jovic B. M., Eis A. Copper electrodeposition from a copper acid baths in the presence of PEG and NaCl // *Journal of the Serbian Chemical Society*. – 2001. – Vol. 66, Is. 11-12. – P. 935-952.
- 13 Bonou L., Eyraud M., Denoyel R. & Massiani Y. Influence of additives on Cu electrodeposition mechanisms in acid solution : direct current study supported by non-electrochemical measurements // *Electrochimica Acta*. – 2002. – Vol. 47. – P. 4139-414.
- 14 Akpanbayev R.S., Mishra B., Baikonurova A.O., Ussoltseva G.A. Features of the electrolytic copper powder deposition in the presence of polyols // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2013. – Vol. 8. – P. 3150-3159.
- 15 Bergström M. Synergistic effects in mixtures of an anionic and a cationic surfactant // *Langmuir*. – 2001. – Vol. 17, Is 4. – P. 993-998.
- 16 Trabelsi S., Langevin D. & Sud P. Co-adsorption of Carboxymethyl-Cellulose and Cationic Surfactants at the Air - Water Interface // *Langmuir*. – 2007. – Vol. 23, Is. 3. – P. 1248-1252.
- 17 Hebeish A.A., El-Rafie M.H., Abdel-Mohdy F.A., Abdel-Halim E.S., Emam H.E. Carboxymethyl cellulose for green synthesis and stabilization of silver nanoparticles // *Carbohydrate Polymers*. – 2010. – Vol. 82, Is. 3. – P. 933-941.
- 18 He F., Zhao D. Manipulating the size and dispersibility of zerovalent iron nanoparticles by use of carboxymethyl cellulose stabilizers // *Environmental Science & Technology*. – 2007. – Vol. 41, Is. 17. – P. 6216-6221.
- 19 Li M., Xu Q., Han J., Yun H. & Min Y. Inhibition action and adsorption behavior of green inhibitor sodium carboxymethyl cellulose on copper // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2015. – Vol. 10. – P. 9028-9041.
- 20 Bayol E., Gurten A. A. & Dursun, M. Adsorption behavior and inhibition corrosion effect of sodium carboxymethyl cellulose on mild steel in acidic medium // *Acta Physico-Chimica Sinica*. – 2008. – Vol. 24, Is. 12. – P. 2236-2242.
- 21 Yang C. Zhang Z., Tian Z., Zhang K., Li J., Lai Y. Effects of Carboxymethyl Cellulose on the Electrochemical Characteristics and Dendrite Growth of Zinc in Alkaline Solution // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2016. – Vol. 163, Is. 9. – P. 1836-1840.
- 22 Stern H. A. G., Sadoway D. R. & Tester J. W. Copper sulfate reference electrode // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2011. – Vol. 659, Is. 2. – P. 143-150.
- 23 Grujicic D. & Pesic B. Electrodeposition of copper : the nucleation mechanisms // *Electrochimica Acta*. – 2002. – Vol. 47, Is. 18. – P. 2901-2912.
- 24 Wu S., Yin Z., He Q., Lu G., Yan Q., Zhang H. Nucleation mechanism of electrochemical deposition of cu on reduced graphene oxide electrodes // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2011. – Vol. 115. – P. 15973-15979.
- 25 Scharifker B., Hills G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation // *Electrochimica Acta*. – 1983. – Vol. 28, Is. 7. – P. 879-889.

## References

- 1 Sáez V, Graves J, Paniwnyk L, Mason TJ (2010) *Phys Procedia* 3:111-115. <http://doi.org/10.1016/j.phpro.2010.01.016>
- 2 Bosch-Navarro C, Rourke JP, Wilson NR (2016) *RSC Advances* 6:73790-73796. <http://doi.org/10.1039/C6RA14836K>
- 3 Tamilvanan A, Nadu T, Kumar BM, Technology T, Nadu T, Nadu T (2016) *Int J Nanosci* 14:1650001. <http://doi.org/10.1142/S0219581X16500010>
- 4 Sekar R (2016) *The International Journal of Surface Engineering and Coatings* 93:255-261. <http://doi.org/10.1080/00202967.2015.1114726>
- 5 Lukomska A, Plewka A, Los P (2009) *J Electroanal Chem* 637:50-54. <http://doi.org/10.1016/j.jelechem.2009.09.029>
- 6 Peykova M, Michailova E, Stoychev D, Milchev A (1995) *Electrochim Acta* 40:2595-2601. [http://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00241-6](http://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00241-6)
- 7 Muresan L, Varvara S, Maurin G, Dorneanu S (2000) *Hydrometallurgy* 54:161-169. [http://doi.org/10.1016/S0304-386X\(99\)00063-8](http://doi.org/10.1016/S0304-386X(99)00063-8)
- 8 Bolzán AE (2013) *Electrochim Acta* 113:706-718. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.132>
- 9 Mentar L, Khelladi MR, Azizi A, Kahoul A (2012) *The International Journal of Surface Engineering and Coatings* 90:98-104. <http://doi.org/10.1179/0020296712Z.0000000008>
- 10 Sun M, Keefe TJO (1992) *Metall Trans B* 23:591-599. <http://doi.org/10.1007/BF02649719>
- 11 Zhang Q, Yu X, Hua Y, Xue W (2015) *J Appl Electrochem* 45:79-86. <http://doi.org/10.1007/s10800-014-0774-z>
- 12 Jović VD, Jović BM, Eis A (2001) *J Serb Chem Soc* 66:935-952.
- 13 Bonou L, Eyraud M, Denoyel R, Massiani Y (2002) *Electrochim Acta* 47:4139-4148. [http://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00356-0](http://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00356-0)
- 14 Akpanbayev RS, Mishra B, Baikonurova AO, Ussoltseva GA (2013) *Int J Electrochem Sci* 8:3150-3159.
- 15 Bergström LM, Bergström M (2001) *Langmuir* 17:993-998. <http://doi.org/10.1021/la000814t>
- 16 Trabelsi S, Langevin D (2007) *Langmuir* 23:1248-1252. <http://doi.org/10.1021/la062296d>
- 17 Hebeish AA, El-Rafie MH, Abdel-Mohdy FA, Abdel-Halim ES, Emam HE (2010) *Carbohydr Polym* 82:933-941. <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.06.020>
- 18 He F, Zhao D (2007) *Environ Sci Technol* 41:6216-6221. <http://doi.org/10.1021/es0705543>
- 19 Li M, Xu Q, Han J, Yun H, Min Y (2015) *Int J Electrochem Sci* 10:9028-9041.
- 20 Bayol E, Gurten A, Dursun M, Kayakirilmaz K (2008) *Acta Phys-Chim Sin* 24:2236-2243. [http://doi.org/10.1016/S1872-1508\(08\)60085-6](http://doi.org/10.1016/S1872-1508(08)60085-6)
- 21 Yang C, Zhang Z, Tian Z, Zhang K, Li J, Lai Y (2016) *J Electrochem Soc* 163:A1836-A1840. <http://doi.org/10.1149/2.0101609jes>
- 22 Stern HAG, Sadoway DR, Tester JW (2011) *J Electroanal Chem* 659:143-150. <http://doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.05.014>
- 23 Grujicic D, Pesic B (2002) *Electrochim Acta* 47:2901-2912. [http://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00161-5](http://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00161-5)
- 24 Wu S, Yin Z, He Q, Lu G, Zhou X, Zhang H (2011) *J Mater Chem* 21:3467-3470. <http://doi.org/10.1039/C0JM02267E>
- 25 Scharifker B, Hills G (1983) *Electrochim Acta* 28:879-889. [http://doi.org/10.1016/0013-4686\(83\)85163-9](http://doi.org/10.1016/0013-4686(83)85163-9)