

СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Научная статья / Original article УДК 691:51-74 https://doi.org/10.15828/2075-8545-2025-17-2-119-131

CC BY 4.0

Распределенная реакционная поверхность углеграфитовых объемно пористых катодов как параметр оптимизации процесса металлизации композиционных и нанокомпозиционных материалов

Александр Николаевич Кошев 🝺, Валентина Владимировна Кузина* 🝺

Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, Пенза, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: kuzina-vv@rambler.ru

аннотация

Введение. Пористые композиционные и нанокомпозиционные материалы, рассматриваемые в данной публикации, представляют собой металлизированные углеграфитовые материалы, в частности углеродные волокнистые материалы (УВМ). При металлизации УВМ одной из актуальных задач является задача нанесения равномерного металлопокрытия на поверхность волокон УВМ по всему объему обрабатываемого материала. Одним из эффективных способов покрытия УВМ металлами и их сплавами является гальванический способ, позволяющий, кроме прочих достоинств, оптимизировать процесс как по элементам конструкции электролизера с проточными трехмерными электродами (ПТЭ), так и за счет правильного выбора режимов электроосаждения: гальванического, концентрационного, гидродинамического и пр. Материалы и методы. Для решения задач по расчету режимов работы и элементов конструкции электролизера, в частности, распределенной по толщине электролизера удельной реакционной поверхности УВМ, использованы методы математического моделирования процессов металлизации пористой среды и ранее опубликованные экспериментальные данные. Результаты и обсуждение. Выполнено развитие математических моделей процессов гальванической металлизации УВМ. Сформулированы краевые задачи математической физики, предложены методы расчета. Поставлены задачи оптимизации распределения удельной реакционной поверхности УВМ по толщине ПТЭ на основе электрохимической теории процессов в пористой среде, представлены пути их решения. Решены конкретные технологические задачи. Приводится сравнение полученных в результате моделирования наиболее эффективных значений распределения удельной реакционной поверхности УВМ по толщине ПТЭ с экспериментальными данными. Показана работоспособность моделей и методов для исследования процесса электроосаждения меди из сернокислого электролита. Выводы. Расчет закономерностей электрохимических процессов извлечения металлов в ПТЭ на основе разработанных математических моделей позволяет прогнозировать результаты электролиза, определять оптимальные режимы работы и элементы конструкции ПТЭ. Использование ПТЭ для металлизации УВМ с правильно распределенной реакционной поверхностью способствует получению композиционных материалов с заданными свойствами.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: углеграфитовый катод, композиционные и нанокомпозиционные материалы, процесс металлизации, распределенная реакционная поверхность, математическое моделирование, оптимизация

БЛАГОДАРНОСТИ: Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 25-21-00135 «Моделирование процессов электрохимической металлизации пористых углеродных композиционных материалов с целью определения эффективных значений распределенных удельной реакционной поверхности и электропроводности проточного трехмерного электрода».

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ:

Кошев А.Н., Кузина В.В. Распределенная реакционная поверхность углеграфитовых объемно пористых катодов как параметр оптимизации процесса металлизации композиционных и нанокомпозиционных материалов. *Нанотехнологии в строительстве*. 2025;17(2):119–131. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2025-17-2-119-131. – EDN: XWDYCA.

[©] Кошев А.Н., Кузина В.В., 2025



Distributed reaction surface of carbon-graphite volume-porous cathodes as a parameter for optimizing of metallization process of composite and nanocomposite materials

Alexander N. Koshev 🕞, Valentina V. Kuzina* 🕞

Penza State University of Architecture and Construction, Penza, Russia

* Corresponding author: e-mail: kuzina-vv@rambler.ru

ABSTRACT

Introduction. The porous composite and nanocomposite materials discussed in this publication are metallized carbon-graphite materials, in particular carbon fiber materials (CFMs). At metallization of CFMs one of the actual problems is the task of applying uniform metal coating on the surface of CFMs fibers over the entire volume of the processed material. One of the most effective ways to coat CFMs with metals and their alloys is the galvanic method. This method allows, among other things, to optimize the process by optimizing both the design of the electrolyzer with flow-through three-dimensional electrodes (FTE) and the choice of electrodeposition modes, such as galvanic, concentration, and hydrodynamic. Materials and methods. Methods of mathematical modeling of porous medium metallization processes and previously published experimental data were used to solve problems on calculation of operating modes and elements of the electrolyzer design, in particular, the specific reaction surface of the UWM distributed over the thickness of the electrolyzer. **Results and discussion.** The development of mathematical models of the processes of electroplating metallization of CFMs is carried out. Boundary value problems of mathematical physics are formulated and calculation methods are proposed. Problems of optimization of distribution of specific reaction surface of CFMs by thickness of FTE on the basis of electrochemical theory of processes in porous medium are set, ways of their solution are presented. Specific technological problems are solved. The comparison of the most effective values of the distribution of specific reaction surface of CFMs over the thickness of FTE obtained as a result of modeling with the experimental data is given. The workability of models and methods for studying the process of copper electrodeposition from sulfuric acid electrolyte is shown. Conclusion. Calculation of regularities of electrochemical processes of metal extraction in FTE on the basis of the developed mathematical models allows to predict the results of electrolysis, determine the optimal modes of operation and elements of FTE design. The use of FTE for metallization of CFMs with properly distributed reaction surface contributes to obtaining composite materials with specified properties.

KEYWORDS: carbon-graphite cathode, composite and nanocomposite materials, metallization process, distributed reaction surface, mathematical modeling, optimization

ACKNOWLEDGEMENTS: The study was financially supported by RSF within the framework of scientific project No. 25-21-00135 "Modeling of electrochemical metallization processes of porous carbon composite materials in order to determine the effective values of distributed specific reaction surface and electrical conductivity of the flowing three-dimensional electrode".

FOR CITATION:

Koshev A.N., Kuzina V.V. Distributed reaction surface of carbon-graphite volume-porous cathodes as a parameter for optimizing of metallization process of composite and nanocomposite materials. *Nanotechnologies in Construction*. 2025;17(2):119–131. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2025-17-2-119-131. – EDN: XWDYCA.

ВВЕДЕНИЕ

В различных областях промышленных производств высокотехнологичных изделий [1–9] используются композиционные материалы из углеродных волокнистых материалов (УВМ) с металлическим покрытием углеграфитовых нитей золотом, серебром, платиной, медью или другими металлами и их сплавами, выбранными с целью обеспечения заданных технологических требований. Нанесение металлического покрытия на УВМ возможно различными методами, как химическими, так и механическими, однако наиболее эффективным методом металлизации твердой пористой основы представляется металлизация с использованием методов электролиза [10–14]. Гальваническая металлизация УВМ предпочтительна по ряду причин, основной из которых, безусловно, является возможность выбора режима электроосаждения: силы габаритного тока, скорости и направления протока



электролита, концентрации электроактивных веществ, конструкционных особенностей электролизера и прочих технологических условий. Выбор режимов электролиза, формы и материала катода, а также состава и концентрации электролита обуславливается требованиями к техническим параметрам создаваемого композиционного материала и технологическим параметрам процесса электроосаждения, к которым, в первую очередь, относятся равномерность распределения металла по толщине УВМ и интенсивность процесса осаждения.

2025; 17 (2):

119-131

Выполнить оптимизацию режимов электроосаждения и конструкционных особенностей электролизера с целью интенсификации металлизации и получения материалов с заданными свойствами невозможно без применения методов математического моделирования и расчета закономерностей электрохимических процессов и прогнозирования результатов электролиза [13]. Одной из основных характеристик, обеспечивающих значительную интенсификацию электроосаждения металла на УВМ в проточном трехмерном электроде (ПТЭ), представляется величина удельной реакционной поверхности электрода.

Электролиз металлов в электролизерах с ПТЭ осуществляется, как правило, из разбавленных рас-

творов. Это позволяет использовать преимущества катодов из УВМ, такие как возможность вести процессы с высокой скоростью осаждения и достаточной степенью заполнения электрода металлом. Процесс металлизации УВМ лимитируется диффузией ионов к поверхности волокон. При этом толщина диффузионного слоя, ограничивающего скорость разряда ионов металла, для волокон диаметром 10 мкм принята равной 10⁻⁴ см [14, с. 19].

Очевидно, что при определении удельной реакционной поверхности УВМ должна учитываться не только общая боковая поверхность углеграфитовых волокон, но и те шероховатости поверхности (выступы, углубления и т.п.), размер которых в определяющих их высотах и глубинах составляет не менее толщины диффузионного слоя, т,е. величины, порядка 10⁻⁴ см.

В работах [14, 15] представлены результаты исследований, проведенных проф. В.К. Варенцовым с сотрудниками по определению величины S_v – реакционной поверхности УВМ при электроосаждении металлов в ПТЭ, лимитируемых диффузионной стадией гальванического процесса.

В табл. 1. приведены значения параметров некоторых нетканых и тканных УВМ: r – радиус волокна, S_y – удельная поверхность, определенная электро-

Материал	<i>г,</i> мкм	<i>S_ν,</i> см⁻¹	к, См/см	٤
ВНГ-50	6,0	265	1,3/2,6	0,92
ВНГ-30	5,5	160	0,90/0,33	0,96
ВИНН-250	4,5	280	0,1/0,4	0,97
HTM-200	5,0	216	0,07/0,4	0,96
HTM-100	5,4	220	0,03/0,12	0,96
Мтилон	5,1	270	0,13/0,5	0,94
BB∏-66-95	4,7	255	0,006/0,05	0,96
ФРН	5,0	125	0,001/0,005	0,98
КНМ	6,1	160	0,009/0,03	0,98
ВИНН-150	5,0	220	0,05/0,16	0,92
KCC	4,5	-	0,1/0,2	0,89
Углен	5,1	240	0,05/0,13	0,95
Грален	4,9	260	0,1/0,4	0,96
HT-1	6,2	165	0,001/0,02	0,90
HT-2	6,2	165	0,003/0,014	0,90
AHM	6,1	180	0,01/0,12	0,96
ТВШ	4,6	780	0,16/0,4	0,91
TLH-2M	5,0	220	0,45/1,5	0,85
ЛВИК-95	6,0	270	0,26/0,87	0,83
ЛГ-50	3,8	150	0,02/0,09	0,76
ЛГ-30	3,7	180	0,64/2,1	0,78
ЛГ-10	3,4	170	0,44/1,4	0,77

Таблица 1. Параметры углеродных волокнистых материалов



СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

химическим методом, \varkappa — удельная электропроводность УВМ в свободном и сжатом в два раза состоянии (над чертой и под чертой, соответственно), ε — пористость УВМ [14, с. 22].

Результаты исследований, проведенных В.К. Варенцовым с сотрудниками и представленных в работе [14, с. 23], позволяют утверждать, что нетканые УВМ имеют существенно большую поверхность углеграфитовых волокон, на которой возможны электрохимические реакции, по сравнению с тканными УВМ.

Проведенная нами статистическая обработка данных из табл. 1 показывает, что наиболее значимыми факторами влияния на величину удельной реакционной поверхности S_{y} , являются радиус волокон rи пористость материала ε :

$$S_{v} = a_{0} + a_{r}r + a_{s}\varepsilon + a_{r}r\varepsilon.$$
(1)

На основании проведенных расчетов были определены коэффициенты регрессионной модели a_0, a_r, a_e, a_r, n_p , при этом показано, что слагаемое $a_r r \varepsilon$ в соотношении (1) является гораздо менее значимым в сравнении с первым и вторым слагаемыми. Следовательно, зависимость реакционной поверхности S_v как функции от параметров a_0, a_r, a_e можно принять линейной:

$$S_{v} = 3066,93 - 574,911r + 24,567\varepsilon.$$
(2)

Построенная модель может использоваться для оценки удельной поверхности, если известны радиус волокон и пористость УВМ, при этом следует заметить, что они получены для $4,5 \le r \le 6,1$ (мкм) и $92 \le \epsilon \le 98\%$, поэтому их нельзя экстраполировать для *r* и ϵ , сильно выходящих за границы означенных интервалов. По этой же причине они могут оказаться малопригодными для определения удельной поверхности ПТЭ при электроосаждении металла, внутри пористого пространства, когда *r* и ϵ изменяются значительно.

В случае, когда радиус волокна УВМ, пористость материала и, как следствие, его удельная реакционная поверхность значительно меняются в процессе осаждения металла, необходимо учитывать эти изменения при математическом моделировании процесса электролиза.

Для нахождения зависимости удельной площади поверхности УВМ S_y от веса осадка металла M, в первом приближении, считалось, что осадок распределяется вдоль волокон равномерно. При известной пористости материала можно найти объем волокон, составляющих «таблетку» УВМ площадью 1 см² и толщиной 1 см, и определить n – число волокон в таблетке, полагая, что каждое из волокон представляет цилиндр известного радиуса $r: n = (1-\varepsilon)/(\pi r^2)$.

При осаждении *М* граммов металла с плотностью *q*, г/см³, радиус волокон и пористость электрода становятся равными соответственно

$$r_M = \sqrt{r^2 + \frac{M}{\pi q n}}, \cdots \varepsilon_M = \varepsilon - \frac{M}{q}, \tag{3}$$

а удельная поверхность

$$S_{\nu} = 2\pi r_M n = \frac{2(1-\varepsilon)}{r} \sqrt{1 + \frac{M}{q(1-\varepsilon)}}.$$
(4)

Покажем величину изменения удельной реакционной поверхности от количества осажденного металла для $r = 5 \cdot 10^{-4}$ см, $\varepsilon = 0,95$. Для этих значений можно принять $n \approx 6.10^4$. В начале процесса $r_M = r$, и из формулы (3) находим $S_v = 200$ см. Найдем S_v^{max} , когда на ПТЭ осаждено максимально достигаемое на практике количество металла. Для золота это приблизительно M = 40 г на 1 г УВМ. Считая плотность углеграфита равной 1,6 г/см³ [16], нетрудно определить, что на рассматриваемый объем УВМ можно осадить 3,2 г металла. Для золота q = 19,6 г/см³. Подставляя эти данные в (3), найдем $S_v^{max} \approx 413 \text{ см}^3$. Таким образом определено, что в данном случае может происходить удвоение удельной поверхности ПТЭ за весь цикл осаждения металла из раствора. Очевидно, что при решении задач по определению технологических параметров процесса извлечения металлов на ПТЭ необходимо учитывать возможные изменения величин удельной поверхности, пористости, линейной скорости протока электролита и др. в динамике электролиза.

Для вычисления удельной реакционной поверхности S_{ν} по уравнению (4) используем следующие рассуждения. Количество осажденного металла – ΔM за время работы ПТЭ – $\Delta \tau$, в точке электрода – x, $0 \le x \le L$, в сечении ПТЭ, площадью равной единице, определится соотношением: $\Delta M = [M(x,\tau + \Delta) - M(x,\tau)]\Delta x$; концентрация ионов осаждаемого металла при протоке раствора электролита от точки x до точки $x + \Delta x$ понизится на величину $\Delta C = [C(x,\tau) - C(x + \Delta x,\tau)]$; концентрация ионов металла за единицу времени изменится на величину – ΔCm_{ν} , а количество металла, осажденного в единичном сечении ПТЭ в точке x толщиной Δx , следовательно, будет равным $\Delta Cm_{\nu}\Delta \tau$.

Из очевидного соотношения $[M(x,\tau + \Delta \tau) - M(x,\tau)]\Delta x = \Delta Cm_{\nu}\Delta t$, в пределах при $\Delta x \rightarrow 0$ и $\Delta \tau \rightarrow 0$, нетрудно получить формулу:

$$M(x,\tau) = m_{y} dx \int_{0}^{\tau} (\partial C(x,t) / \partial x) dt.$$

 $M(x,\tau)$ — количество металла в точке *x* за время τ — будем использовать при расчете удельной поверхности $S_{u}(x,\tau)$ по формуле (4).

Представленные сведения позволяют сделать вывод о том, что удельная реакционная поверхность ПТЭ должна рассматриваться как один из параметров, подлежащих оптимизации. Более того, воз-

можность подбирать материалы для формирования ПТЭ (см. табл. 1) позволяет рассматривать катоды с распределенной по толщине ТПЭ удельной реакционной поверхностью. Отметим также, что изменить значение S_y возможно за счет сжатия или растяжения выбранного материала катода.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Математическая модель

Исходя из электрохимической теории [17], поток заряженных частиц *i*-го сорта N_i в многокомпонентном электролите (*i* = 1, ..., *n*) осуществляется под действием градиента потенциала электрического поля ∇E и протока электролита со скоростью *v*:

$$N_i = z_i \,\mu_i \, FC_i \,\nabla E + C_i \,\nu. \tag{5}$$

В этом соотношении z_i – заряд электроактивного компонента раствора; C_i – его концентрация; μ_i – подвижность.

В гомогенной среде справедливы условия материального баланса [17, 18], из которых следуют уравнения:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -(N_i), \qquad (6)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -(z_i \,\mu_i \, FC_i \,\nabla E + C_i \,\nu). \qquad (7)$$

Из (6) и (7) нетрудно получить уравнение (8):

$$F\sum z_i \frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{-\partial \left(\kappa \frac{\partial E}{\partial x}\right)}{\partial x} - \nu F\sum z_i \frac{\partial C_i}{\partial x} - \frac{\partial \nu}{\partial x} F\sum z_i C_i.$$
 (8)

Необходимо отметить, что в преобразованиях уравнения (5) до системы дифференциальных уравнений (8) математическое моделирование проведено в соответствии с предположением о протекании реакции осаждения в каждой точке псевдогомогенного электродного пространства. Следовательно, концентрация ионов металла изменяется по мере движения электролита в объеме ПТЭ, то есть $\partial C_i/\partial x \neq 0$ в каждой точке с координатой *x* по толщине ПТЭ.

Моделируя изменение концентрации ионов металла по толщине ПТЭ $\partial C_i/\partial x$ с учетом зависимости удельной реакционной поверхности от координаты х по толщине электрода $S = S_v(x)$, аналогично описанному в [18], получим соотношение в виде дифференциального уравнения, где в правой части присутствует неизвестная функция J_{Si} – распределенная плотность поляризующего тока:

$$\frac{\partial C_i}{\partial x} = \frac{-S_V(x)}{|v|z_i F} J_{Si}(x).$$
(9)

С учетом соотношения (9), уравнение (8) преобразуется к виду

$$F \sum z_i \frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{-\partial \left(\kappa_{dx}^{dB}\right)}{\partial r} - S_V(x) \sum J_{Si} - \frac{\partial v}{\partial r} F \sum z_i C_i.$$
(10)

Считая, аналогично [18, 20], $\kappa = 1/\rho = 1/(\rho_s + \rho_l)$ и $\rho_s = 1/\kappa_s$, $\rho_l = 1/\kappa_l$, преобразуем уравнение (10):

$$F\sum z_i \frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial \left(\frac{\kappa_s \cdot \kappa_i}{\kappa_s + \kappa_i} \frac{dE}{dx}\right)}{\partial x} + S_V(x)\sum J_{Si} + \frac{\partial v}{\partial x}F\sum z_i C_i.$$
(11)

Система уравнений (9), (11) дополняется кинетическими уравнениями, связывающими *J*_{si} и *E* [18, 20]:

$$J_{Si}(x) = j_{0i} \frac{e^{\alpha_i z_i F((E-\varphi_{Ri})/RT} - e^{(\alpha_i - 1)} z_i F(E-\varphi_{Ri})/RT}}{1 + j_{0i} e^{\alpha_i z_i F(E-\varphi_{Ri})/RT} / z_i FK_m C_i}.$$
 (12)

Здесь ϕ_{Ri} — это равновесный потенциал i-й реакции.

Граничные и начальные условия для системы (9), (11), (12) можно представить следующими соотношениями:

$$\frac{\partial E}{\partial n} (\tau, 0) = J_g(\tau) \rho_s; \ \partial E/\partial n (\tau, l) = -J_g(\tau) \rho_i;$$

$$C_i(\tau, 0) = C_{0i}.$$
(13)

Здесь $J_g(\tau)$ — габаритная плотность тока, подаваемого на электрод в момент времени τ , C_{0i} — концентрация *i*-го электроактивного компонента в подаваемом в систему электролите. Отметим, что дифференциальное уравнение (11), в отличие от ранее используемых нами дифференциальных моделей, содержит в себе распределенную по толщине электрода величину удельной реакционной поверхности S(x). Такой подход влечет за собой необходимость существенной корректировки алгоритма и компьютерной программы расчета по модели (9), (11)—(13) в сторону усложнения.

На рис. 1. представлена схема ПТЭ с катодом из трех слоев УВМ различного типа.

Система уравнений (9), (11)–(13) позволяет рассчитывать распределенные по толщине ПТЭ неизвестные электрохимические функции: потенциал, плотность тока, концентрацию при распределенной, первоначально известной функции $S_v(x)$ – удельной реакционной поверхности ПТЭ при извлечении металлов из многокомпонентного электролита. Для выяснения закономерностей и влияния $S_v(x)$ на результирующие показатели процесса вполне допустимо исследовать поведение системы с ПТЭ для электролита с одним электроактивным компонентом, т.е. когда количество компонентов n = 1.

В качестве еще одного упрощения рассмотрим ситуацию, при которой $C(\tau,x)$ представима в виде кусочно-постоянной функции от времени τ , то есть, когда весь интервал процесса может быть представлен объединением подинтервалов, в каждом из которых изменение концентрации от τ можно считать усредненно постоянным.





СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ



С учетом принятых упрощений рассматриваемая задача электролиза в ПТЭ запишется в следующей стационарной форме:

$$\frac{d^{2}E}{dx^{2}} = \frac{-\kappa_{l}\frac{d\kappa_{s}}{dx}}{\kappa_{s}(\kappa_{s}+\kappa_{l})}\frac{dE}{dx} + S_{\nu}(x)\left(\frac{1}{\kappa_{s}} + \frac{1}{\kappa_{l}}\right)J_{S}(x), \quad (14)$$

$$\frac{dC}{dx} = \frac{-S_v(x)}{vzF} J_S(x) \tag{15}$$

$$\frac{\partial E}{\partial x}(0) = \frac{1}{\kappa_s} J_{,} \frac{\partial E}{\partial x}(L) = \frac{1}{\kappa_l} J_{,} C(0) = C_0,$$
(16)

J – общая электродная плотность тока.

С целью численной реализации модели (9), (11)–(13) разработан комплекс программ, при написании которого использовались алгоритмические языки программирования Delphi и Object Pascal.

Постановка задачи оптимизации

Рассмотрим задачу по расчету оптимального распределения удельной реакционной поверхности по толщине проточного объемно пористого электрода как задачу оптимального математического управления электрохимическим процессом за счет выбора оптимального управляющего воздействия $u(x) = S_{-}(x)$. Обозначим:

$$a = \frac{zF}{RT}; \ b = \frac{j_0}{zFK_m}; \ d = \frac{1}{vzF}; \ g = \left(\frac{1}{\kappa_s} + \frac{1}{\kappa_l}\right);$$

$$E = y_1; \quad \frac{dy_1}{dx} = y_2 = f_1(y_1, y_2, y_3, u);$$

$$\frac{dy_2}{dx} = \frac{-\kappa_l \frac{d\kappa_s}{dx}}{\kappa_s(\kappa_s + \kappa_l)} y_2 + u(x) \left(\frac{1}{\kappa_s} + \frac{1}{\kappa_l}\right) j_s(x) =$$

$$= f_2(y_1, y_2, y_3, u);$$

$$y_3(x) = C(x); \frac{dy_2}{dx} = -\frac{u(x)}{vzF} J_s(x) = f_3(y_1, y_2, y_3, u)$$

Рис. 1. Схема проточного трехмерного электрода с катодом из трех слоев УВМ

Уравнения (14)–(16) примут вид:

$$dy_i/dx = f_i(y_1, y_2, y_3, u), i = 1, 2, 3$$
(17)

с граничными условиями:

$$y_2(0) = (1/\varkappa_s)J; y_2(L) = (1/\varkappa_1)J; y_3(0) = C_0.$$
 (18)

Задача оптимального математического управления в общем случае состоит в определении расчетным путем управляющей вектор-функции *u*(*x*), обеспечивающей выполнение критерия наилучшей при данных условиях равномерности распределения плотности поляризующего тока или потенциала по толщине ПТЭ.

Критерий равномерности распределения функции $J_s(x)$ можно сформулировать различными способами. В данной работе предлагается следующая форма:

$$\sigma(u) = \int_0^L \left(\frac{J}{L} - J_S(y_1, y_3) \right)^2 dx \to \min.$$
 (19)

Метод решения задачи

Для решения задачи оптимального математического управления (17)—(19) предлагается использовать принцип максимума Л. С. Понтрягина [21, 22]. Кроме очевидных преимуществ, заключающихся, например, в несложной алгоритмизации принципа максимума, необходимо отметить следующее обстоятельство. В работах [13, 20] были представлены исследования устойчивости системы дифференциальных уравнений (17), показано, что система является неустойчивой, к вариации начальных данных и функций в правой части системы. То есть, при проведении расчетов по моделирующим уравнениям, при значительных величинах толщины ПТЭ может возникнуть необходимость в применении регуляри-



зирующих методов. Известно, что принцип максимума Понтрягина обладает выраженными регуляризирующими свойствами [22].

2025; 17 (2):

119-131

Для реализации метода Л.С. Понтрягина систему (17)–(19) необходимо дополнить уравнением, соответствующим критерию оптимизации управления (19) и, сопряженной к уравнениям (17), системой дифференциальных уравнений относительно неизвестных функций $\psi_i(x) i = 0, ..., 2$, связанных с основными функциями дифференциальных соотношений и задаваемыми методом начальными условиями:

$$dy_0/dx = ((J/L) - J_s(y_1, y_3))^2 = f_0(y_1, y_3, u);$$

$$y_0(0) = 0,$$
(20)

$$d\psi_i/dx = -\sum_{j=0}^{3} \psi_j(\partial f_j/\partial y_i), i = 0, ..., 3; \psi_0(0) = 1; \psi_1(L) = \psi_2(L) = \psi_3(L) = 0.$$
(21)

Правые части в уравнениях (21) для вычисления производных $d\psi_i/dx$ не требуют сложных преобразований и могут быть представлены в аналитическом виде, несложном для алгоритмизации и программирования при вычислениях на ПЭВМ, однако результирующие формулы громоздки и в данной работе по этой причине не приводятся.

В соответствии с методом С.Л. Понтрягина, оптимальным управление u(x) будет в том и только в том случае, если его значения минимизируют так называемую функцию Гамильтона [21–23]:

$$H(x, y_0(x), ..., y_3(x), \psi_0(x), ..., \psi_3(x), u(x)) = \sum_{i=0}^{3} \psi_i(x, y_i, u) f_i(x, \psi_i, u).$$
(22)

Минимизацию функции Гамильтона удобно осуществлять известным методом многомерного градиентного спуска. Предположим, что мы выполнили k итераций поиска, т.е. вычислили вектор $u^k(x) = (u_1^k, u_2^k, ..., u_m^k)$.

Численные значения функций $u^k(x)$ позволяют решить систему (20)—(21), например, классическим методом Рунге—Кутты или любым другим методом [23]. Далее возвращаемся к вычислению $u^{k+1}(x)$ посредством выполнения следующего шага минимизации функции Гамильтона и так до конца итерационного процесса, заканчивающегося, когда функция Гамильтона не меняется от итерации к итерации в пределах заданной точности.

Решение задачи оптимизации распределения управляющего воздействия $u(x) = S_{v}(x)$ в некоторых специфических условиях.

При решении практических задач извлечения металла на ПТЭ и металлизации УВМ нередко можно принять следующие предположения и упрощения. Во-первых, можно считать, что изменение электропроводности УВМ по толщине ПТЭ в процессе электролиза незначительно, то есть $d\kappa_s/dx \approx 0$, и первым слагаемым в уравнении (14) и последующими можно пренебречь. Во-вторых, за критерий равномерности распределения процесса электролиза по толщине ПТЭ принять равномерность распределения потенциала электрода.

Далее предположим, что задача по отысканию управляющего воздействия $u(x) = S_v(x)$ решена, и распределение плотности тока электроосаждения металла близко к равномерному: $J_s(x) = J_m$. В этом случае можно считать, что распределение концентрации электроактивного вещества по толщине электрода близко к равномерному, и третьим уравнением в системе (17) можно пренебречь. Тогда задача (17)–(22) упрощается к виду:

$$\begin{cases} dy_0/dx = |E(x) - E_m|; \\ dy_1/dx = y_2; \\ dy_2/dx = u(x)(1/\varkappa_s + 1/\varkappa_1) J_m; \\ \psi_0(x) = 1; \\ d\psi_1/dx = \text{sign}(E - E_m); \\ d\psi_2/dx = -\psi_1; \\ y_0(0) = 0; y_2(0) = (1/\varkappa_s) J; y_2(L) = (1/\varkappa_1) J; \\ \psi_0(0) = 1; \psi_1(L) = \psi_2(L) = 0. \end{cases}$$
(23)

Для такой постановки задачи функция Гамильтона выглядит следующим образом:

$$H(x, y_0, y_1, y_2, \psi_0, \psi_1, \psi_2, u) = -|E(x) - E_m| + + \psi_1 y_2 + \psi_2 u(x)(1/\varkappa_s + 1/\varkappa_l)j_m.$$
(24)

Из системы уравнений (23) нетрудно определить:

$$\psi_1(x) = (x - L) \operatorname{sign}(E - E_m),$$
 (25)

$$\psi_2(x) = 1/2 (x - L)^2 \operatorname{sign}(E - E_m)$$
 (26)

и, следовательно,

$$H = -|E(x) - E_m| + (x - L)\operatorname{sign}(E - E_m) y_2 + + 1/2 (x - L)^2 \operatorname{sign}(E - E_m) \operatorname{u}(1/\varkappa_s + 1/\varkappa_l) J_m.$$
(27)

Анализируя соотношение (27), нетрудно видеть, что управляющее воздействие $u = S_v$ входит в выражение для функции Гамильтона линейно, и вычисление частной производной H по этой переменной, с последующим приравниванием этой производной нулю, к решению задачи не приводит. Однако заметим, что функция H = H(u) будет иметь минимум, когда третье слагаемое в выражении (27) будет минимальным. Учитывая известный U-образный вид функции распределения потенциала E(x) по толщине электрода [24], можно заключить, что в случае, когда $E > E_m$, значение $u(x) = S_v(x)$ должно быть минимально, а при $E < E_{cp}$ — максимально возможным.



Из этого следует, что предпочтительной с точки зрения равномерности распределения потенциала ПТЭ по толщине является ситуация, когда начальные слои УВМ имеют меньшую удельную реакционную поверхность, далее, в средней части электрода большую и затем снова меньшую.

Пример решения задачи эффективного подбора слоев УВМ объемно пористого катода с целью улучшения равномерности распределения осажденного металла по толщине ПТЭ.

Рассмотрим результаты расчетного и экспериментального распределения осадка меди в ПТЭ толщиной 6 мм при использовании в качестве материала катода УВМ марки АМН (рис. 2) и ВНГ-50 (рис. 3), величины удельной реакционной поверхности которых значительно различаются: 180 см⁻¹ и 265 см⁻¹ соответственно. Необходимо заметить, что, как и ранее, все результаты экспериментальных исследований получены профессором В.К. Варенцовым и опубликованы, например, в работах [14, 20]. Состав электролита (г/л): CuSO₄·5H₂O – 170, H₂SO₄ – 25, (NH₄)₂SO₄ – 80; удельная электропроводность 0,101 См/см; концентрация ионов меди 0,16 \pm 0,03 г/л. Осаждение меди осуществлялось при габаритной плотности тока 500 А/м². На рис. 2 и рис. 3 красные кусочно-линейные функции соответствуют эксперименту, синие – расчету при продолжительности электролиза, мин: а, б – 60, в, г – 180, – со скоростью протока электролита, см/с: а, в – 0,4, б, г – 1,0.

Результаты расчетов и экспериментальные данные, приведенные на рис. 2 и рис. 3, хорошо согласуются между собой. Можно также отметить, что при металлизации углеграфитового катода, составленного из УВМ марки ВНГ-50, общее количество осажденного металла превосходит общее количество металла, осажденного на катод, составленный из УВМ марки АМН, что объясняется лучшей удельной электропроводностью материала марки ВНГ-50. При этом нетрудно видеть, что распределение меди по толщине катода из УВМ марки АМН более равно-



Рис. 2. Распределение металла по толщине УВМ марки АНМ



СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ



Рис. 3. Распределение металла по толщине УВМ марки ВНГ-50

мерное, чем распределение меди по толщине катода из УВМ марки ВНГ-50.

В соответствии с теоретическими выводами, приведенными выше, можно предположить, что для улучшения равномерности распределения медного покрытия ПТЭ можно было бы использовать объемно-пористый катод, составленный из трех слоев УВМ в следующей последовательности: первый слой – из УВМ марки АМН, второй слой – из УВМ марки ВНГ-50 и третий слой – опять из УВМ марки АМН.

На рис. 4 представлены расчетные данные распределения медного осадка в ПТЭ, состоящем из трех слоев УВМ: АМН; ВНГ-50; АМН.

Численная обработка результатов расчетов, приведенных на рис. 2–4, позволила составить табл. 2, данные которой отражают показатели равномерности распределения меди по толщине ПТЭ для рассмотренных условий, приведенных в подписях к означенным рисункам. Здесь max/min -показатель равномерности распределения осадка: max — наибольшая толщина осадка, min — минимальная толщина осадка, при различных условиях и конструкционных особенностях объемно пористого катода.

Основной вывод, который следует из анализа результатов расчетов наилучшего распределения меди по толщине проточного объемно пористого катода, заключается в том, что во всех сериях расчетов наилучший показатель равномерности распределения медного осадка в ПТЭ наблюдается в случае использования катода, составленного из трех слоев УВМ марок АМН, ВНГ-50, АМН, последовательно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе предлагается подход к решению задачи улучшения равномерности металлического покрытия в объеме углеродного волокнистого материала, являющегося основой композиционного и нано-



СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ



Рис. 4. Распределение медного осадка в ПТЭ из трех слоев УВМ – АМН; ВНГ; АМН: а – скорость протока электролита *v* = 0,4 см/с, время электролиза *t* = 60 c; 6 – *v* = 1 см/с, *t* = 60 c; в – *v* = 0,4 см/с, *t* = 180 c; г – *v* = 1 см/с, *t* = 180 c

1-й слой УВМ	2-й слой УВМ	1-й слой УВМ	Скорость потока, v, см/с	Время электролиза, t, c	max/min
АМН	АМН	АМН	0,4	60	1,40
ВНГ-50	ВНГ-50	ВНГ-50	0,4	60	2,05
АМН	ВНГ-50	АМН	0,4	60	1,30
АМН	АМН	AMH	1,0	60	2,30
ВНГ-50	ВНГ-50	ВНГ-50	1,0	60	4,44
АМН	ВНГ-50	АМН	1,0	60	2,16
АМН	AMH	АМН	0,4	180	1,20
ВНГ-50	ВНГ-50	ВНГ-50	0,4	180	1,88
АМН	ВНГ-50	AMH	0,4	180	1,07
АМН	АМН	АМН	1,0	180	2,75
ВНГ-50	ВНГ-50	ВНГ-50	1,0	180	3,34
AMH	ВНГ-50	AMH	1,0	180	2,60

Таблица 2. Значение показателя равномерности (max/min) распределения медного осадка по толщине ПТЭ



композиционного материала, при гальванической металлизации УВМ за счет правильного формирования ПТЭ из слоев УВМ различных марок с разными величинами удельной реакционной поверхности.

2025: 17 (2):

119-131

Задача решается методом математического моделирования и последующего расчета с использованием классического принципа максимума Л.С. Понтрягина, позволяющего сформулировать и решить задачу оптимизации распределения потенциала, плотности тока и металлического осадка по толщине ПТЭ. При этом за управляющее воздействие принята распределенная удельная электропроводность электрода.

При разработке математических моделей, описывающих гальванические процессы в ПТЭ, учтено возможное изменение характерных электрохимических и технологических параметров, в том числе и удельной реакционной поверхности УВМ в процессе электролиза за счет изменения структуры УВМ при металлизации углеграфитовых нитей.

С использованием элементов регрессионного анализа построены и исследованы уравнения регрессии, связывающие значения удельной реакционной поверхности УВМ в зависимости от величины радиуса углеграфитового волокна и пористости углеграфитового материала.

Использование естественных упрощений и преобразований позволило привести математические описания к виду систем обыкновенных дифференциальных уравнений, что, в свою очередь, дало возможность представить и решить задачу оптимизации в аналитической форме и сформулировать некоторые практические рекомендации по использованию катодов из УВМ с распределенной реакционной поверхностью. В качестве примеров решены практические задачи расчета распределения медного осадка при металлизации УВМ различных марок, показано, что использование катода из УВМ трех слоев обеспечивает более равномерное распределение металла по толщине электрода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработка математических моделей на основе современных положений электрохимической теории электроосаждения металлов на проточные углеграфитовые катоды и методов математического моделирования позволяет описывать процессы электролиза в ПТЭ в виде краевых задач математической физики, для решения которых необходимо использовать математический аппарат высокого уровня. В то же время разработанные математические модели позволяют формулировать задачи оптимизации процессов металлизации углеродных волокнистых материалов за счет оптимального распределения удельной реакционной поверхности по толщине проточного трехмерного электрода.

Математическое моделирование и численные методы расчета в рассматриваемом случае представляют собой эффективный научный метод для исследования и отыскания параметров оптимального управления электрохимическими процессами в пористой среде. Представленные методы и алгоритмы могут быть использованы как инструмент для теоретических исследований закономерностей электроосаждения металлов в ПТЭ и для численных расчетов оптимальных технологических параметров процесса электролиза и элементов конструкции электролизера.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Маслий А.И., Александрова Т.П., Медведев А.Ж., Белобаба А.Г. Синтетические волокнистые материалы с металлическими и металлосодержащими нанослоями: способы получения и области применения. Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов: Сб. тезисов докладов I Междунар. конференции. М.: ИФХЭ РАН, 2017: 62. EDN: UZYWPC

2. Нелюб В.А., Городецкий М.А. Алгоритм определения оптимальной толщины металлического покрытия при изготовлении углепластиков. *Современные наукоемкие технологии*. 2019;2:123–127. EDN: YYIVEL

3. Петюшик Е.Е., Евтухова Т.Е., Клевченя Д.И., Романенков В.Е., Афанасьева Н.А., Пинчук Т.И. Композиционный проницаемый материал на основе углеродного волокна. *Известия высших учебных заведений*. *Серия Химия и химическая технология*. 2013;56(5):99–104. EDN: QBWEQF

4. Шуклин С.Г., Макарова Л.Г., Госвами Й.С. Создание нанокомпозитов на основе полиэфирной смолы, содержащей наноалмазы и углеродные нанотрубки. *Актуальные проблемы науки и техники*: Материалы I Междунар. НТК. Ижевск, 2021:172–175. EDN: DYHAYG

5. Юдина Т.Ф., Строгая Г.М., Ершова Т.В., Сусова Л.Л., Бейлина Н.Ю. Химическая металлизация углеродных материалов с развитой поверхностью. *Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология*. 2012;55(6):34–37. EDN: OYYVZV



Böttger-Hiller F., Nier M., Lampke T. Metal-Coated Carbon Fibres for Multifunctional CFRPs. *Journal of Object Technology – International Surface Technology*. 2014;7(1):44–45. https://doi.org/10.1365/s35724-014-0232-9
 Grechushkina D.E., Nelyub V.A. Study of the kinetics of the flow of epoxy binders over the surface of a carbon

fiber with a metal coating. *Steel in Translation*. 2023;53(2):134–137. https://doi.org/10.3103/s0967091223020079

8. Malashin I., Tynchenko V., Gantimurov A., Nelyub V., Borodulin A. A multi-objective optimization of neural networks for predicting the physical properties of textile polymer composite materials. *Polymers*. 2024;16(12):1752. https://doi.org/10.3390/polym16121752

9. Minakov G.S., Shirokikh S.A., Kornilov D.Yu., Koroleva M.Yu. Porous polymer nanocomposite materials for environmental protection. *Chemistry for Sustainable Development*. 2022;30(1):52–63. https://doi.org/10.15372/CSD2022358

10. Аверичев О.А., Постнова Е.Ю., Галышев С.Н. Электроосаждение медных покрытий на углеродное волокно из пирофосфатного электролита. *Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и хи-мико-каталитического осаждения металлов и сплавов*: Сб. тезисов докладов III Междунар. конференции. М.: ИФХЭ РАН, 2024:46 EDN: GCJREF

11. Атанов Б.И., Постнова Е.Ю., Галышев С.Н. Электрохимическое нанесение никелевого покрытия из сульфатного электролита на углеродное волокно. *Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов*: Сб. тезисов докладов III Междунар. конференции. М.: ИФХЭ РАН, 2024:48.

12. Кузина В.В., Самченко С.В., Козлова И.В., Кошев А.Н. Математическое моделирование физикохимических процессов в пористых средах при решении задач создания нанокомпозиционных материалов и влагонаполнения. *Нанотехнологии в строительстве*. 2023;15(4):298–309. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-4-298-309 EDN: NIOSQQ

13. Гвоздева И.Г. Математическое моделирование процессов извлечения металлов из растворов электролитов в реакторах с проточными объемно-пористыми электродами: дис. к.т.н.: специальность 05.13.18 Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ. ФГБОУ ВО «Пензенский государственный технологический университет». 2022:138. EDN: RCZDKT

14. Варенцов В.К., Кошев А.Н., Варенцова В.И., Кузина В.В. *Углеродные волокнистые электроды: свойства, модификация, процессы и электролизеры. Математическое моделирование и оптимизация*: монография. Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та архитектуры и строительства, 2021. EDN: DBFNZZ

15. Варенцов В.К., Жеребилов А.Ф., Малей М.Д. Углеграфитовые волокнистые материалы новые электроды для извлечения металлов из разбавленных растворов. 1. Нетканые материалы. *Известия СО АН СССР. Сер. химических наук.* 1984;17(6):120–127.

16. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия, 1974.

17. Newman J.S., Tiedemann W. Flow-through porous electrodes. *Adv. Electrochem. and Electrochemical Eng.* 1978;11:353–458.

18. Кошев А.Н., Варенцов В.К., Чиркина М.А. Анализ математических моделей и теория распределения поляризации проточных объемно-пористых электродов. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2009;45(4):441–448. EDN: KPTOFV

19. Бек Р.Ю., Замятин А.П., Кошев А.Н., Поддубный Н.П. Математическое моделирование процесса электролитического выделения металла в порах проточного объемно-пористого электрода. *Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук.* 1980;2(1):203–213.

20. Варенцов В.К., Кошев А.Н., Варенцова В.И., Кузина В.В. *Окислительно-восстановительные процессы* на проточных трехмерных электродах. Математическое моделирование. Теория. Эксперимент: монография. Пенза, ПГУАС, 2020. EDN: BSBHVQ

21. Понтрягин Л.С. Болтянский В.Г., Гамкрелидзе Р.В., Мищенко Е.Ф. *Математическая теория оптимальных процессов*. М.: Наука, 1969.

22. Моисеев Н.Н. Численные методы в теории оптимальных систем. М.: Наука, 1971.

23. Бахвалов Н.С., Жидков Н.П., Кобельков Г.М. *Численные методы*. 9-е изд. М.: Лаборатория Базовых Знаний, 2020.

24. Даниель-Бек В.С. К вопросу о поляризации пористых электродов. О распределении тока и потенциала внутри электрода. *ЖПХ*. 1948;22(6):697–710.



ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Авторы заявляют о том, что при подготовке статьи не использовались технологии генеративного искусственного интеллекта и технологии, основанные на искусственном интеллекте.

2025; 17 (2):

119-131

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кошев Александр Николаевич – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры Информационновычислительных систем, Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, Пенза, Россия, ankoshev@rambler.ru, https://orcid.org/0000-0003-3057-4980

Кузина Валентина Владимировна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры Информационновычислительных систем, Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, Пенза, Россия, kuzina-vv@rambler.ru, https://orcid.org/0000-0003-4511-7176

ВКЛАД АВТОРОВ

Кошев А.Н. – научное руководство, постановка задачи математического моделирования, развитие методологии моделирования, участие в разработке компьютерных программ и их реализации, написание исходного текста; итоговые выводы.

Кузина В.В. – математическое моделирование, разработка компьютерных программ, проведение расчетов, доработка текста; итоговые выводы.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 12.03.2025; одобрена после рецензирования 05.04.2025; принята к публикации 09.04.2025.