

А. Б. Даринцева, А. В. Патрушев, Т. Н. Останина,
В. Б. Малков

ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ДЕНДРИТНЫХ ОСАДКОВ ЦИНКА И НИКЕЛЯ В ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Ключевые слова: гальваностатический электролиз, дендритный осадок, цилиндрический электрод, структура порошка, микрорентгенофотографии.

Приведены результаты сравнительного анализа динамики роста дендритных осадков цинка и никеля на цилиндрическом электроде в условиях гальваностатического лабораторного электролиза. Расчет структурных параметров дендритных осадков с использованием модельных представлений сопоставлен с металлографическими данными. Выявлены общие закономерности роста осадков, обусловленные режимом электролиза, а также принципиальные отличия, связанные с кинетическими параметрами электродных процессов, глубиной поверхностной диффузии атомов и кристаллографией исследуемых металлов.

Keywords: galvanostatic electrolysis, dendritic deposit, growth dynamics, model description, current efficiency, structural parameters.

The results of galvanostatic electrolysis are described for electrocrystallisation of zinc and nickel dendritic deposits on rod laboratory electrode. The experimental results are explained on the base of simulating description. The values of deposit structural parameters for both dendritic deposits are compared with the results of REM- and metallographic data. The common regularities for dendritic growth are explained by electrolysis regime while structural distinctions are connected with different kinetic parameters of cathode reductions for these metals so as with varied depth of surface adatom's diffusion and crystallographic features of used metals.

Исходным сырьём для получения прессованных изделий являются порошки металлов. Требования, предъявляемые к спеченным металлическим и композиционным материалам, обусловили необходимость получения порошков, характеризующихся разнообразными свойствами: формой и размером частиц, удельной поверхностью, плотностью, текучестью, химическим составом и пр. [1]. Среди известных методов получения металлических порошков электролитический метод имеет ряд преимуществ. Порошки, получаемые электролизом, широко применяются при формировании изделий методами порошковой металлургии благодаря своей чистоте, а также разветвленной дендритной структуре частиц, определяющих их повышенную прессуемость [1]. Достоинством электролитического способа является возможность воздействия на структуру образующегося дендритного осадка подбором параметров электролиза и их контролем. Существенное влияние на дисперсность и технологические параметры порошков оказывает природа металла [2], состав электролита, режим электролиза и наличие поверхностно-активных веществ [3]. Количественное описание процесса электрокристаллизации дендритов металлов с помощью модельных представлений позволяет обоснованно выбирать условия получения порошкообразных осадков с заданными свойствами.

Целью работы являлось сравнительное исследование динамики роста и структуры дендритных осадков цинка и никеля, получаемых в гальваностатических условиях электролиза на цилиндрическом электроде.

Известно, что цинк и никель относятся к переходным металлам (расположены в четвертом периоде таблицы Менделеева). По электрохимическим характеристикам: величине стандартного по-

тенциала ($E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25 \text{ В}$ и $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$) и по

значениям кинетических параметров (ток обмена и коэффициент переноса), они значительно отличаются друг от друга [4]. Электрокристаллизация обоих металлов сопровождается выделением газообразного водорода, но постоянная a в уравнении Тафеля, характеризующая перенапряжение этого процесса, на цинке почти в 2 раза выше, чем на никеле [4]. Кроме того, они отличаются по своим кристаллизационным параметрам: для никеля характерна гранцентрированная кубическая, а для цинка гексагональная плотноупакованная кристаллические решетки.

Дендритные осадки, как правило, получают при поддержании постоянной токовой нагрузки на электролизере [1]. При этом плотность тока (i) превышает предельную диффузионную ($i_{\text{ДП}}$) в несколько раз. Для характеристики условий электролиза используют понятие коэффициента истощения $K_i = i/i_{\text{ДП}}$ [2]. Высокая начальная плотность тока создает значительные диффузионные ограничения для процесса восстановления металла, что обеспечивает кристаллизацию разветвленных структур, развивающихся в глубину раствора (y – длина дендритов). Динамика роста и структура осадка меняются во времени и зависят от параметров электролиза, а также от природы металла.

Для описания динамики формирования дендритного осадка на цилиндрическом электроде Мурашовой И.Б. разработана модель [5], в которой предполагается, что на катоде протекает единственный процесс восстановления ионов Me^{z+} . Металл кристаллизуется на внешней поверхности рыхлого осадка, обращенной в раствор и состоящей из N полусферических вершин дендритов с радиусом $r_{\text{В}}$. В процессе электроосаждения увеличивается диаметр электрода с осадком ($d_0 + 2y$), что приводит к разви-

тию поверхности фронта роста и изменению условий кристаллизации металла. В соответствии с модельными представлениями [5] скорость роста дендритов может быть описана уравнением (1):

$$\frac{dy}{dt} = \frac{V i_{\text{пр}} K_{\text{и}}}{z F 2 \pi^2 N r_{\text{в}}^2 \cdot (d_0 + 2y)} \quad (1)$$

Из анализа уравнения следует, что динамика кристаллизации дендритного осадка зависит от диффузионных параметров электродного процесса ($i_{\text{пр}}$, $K_{\text{и}}$), диаметра электрода (d_0), а также от природы металла: мольного объема металла (V), структурных свойств осадка (N , $r_{\text{в}}$).

Уравнение (1) справедливо для электрокристаллизации из водных растворов дендритных осадков таких металлов, как серебро или свинец, когда в силу термодинамических или кинетических причин побочный процесс невозможен или сильно затруднен. Для большинства металлов при задании тока, превышающего величину предельного диффузионного, разряд ионов металла из водных растворов сопровождается выделением водорода. Реальное изменение степени участия водорода в катодном процессе учитывают введением в основное соотношение модели (1) изменяющегося во времени значения выхода по току Вт :

$$\frac{dy}{dt} = \frac{V i_{\text{пр}} K_{\text{и}} \cdot \text{Вт}}{z F 2 \pi^2 N r_{\text{в}}^2 \cdot (d_0 + 2y)} \quad (2)$$

При этом интенсивность выделения водорода, а, следовательно, и выход по току зависят от природы металла.

Дендритные осадки цинка и никеля получали из растворов с одинаковой концентрацией разряжающихся ионов $c_0 = 0,12$ моль/л. Исследования проводили в цинкатном электролите, содержащем, моль/л: 0,12 ZnO и 1,50 NaOH ($\text{pH} = 13,8$), и в сульфатном электролите 0,12 NiSO_4 , 2,22 NaCl и 0,63 NH_4Cl ($\text{pH} = 5,5$). Значения pH растворов определяли с помощью pH -метра. Хлорид натрия добавляли для увеличения электропроводности и предотвращения пассивации никелевого анода, а хлорид аммония служил в качестве буферной добавки. Для приготовления растворов использовали реактивы марки ХЧ и дистиллированную воду.

Поляризационные измерения проводили на потенциостате Solartron 1280Z в трехэлектродной ячейке. Значение стационарной предельной плотности тока определяли методом хроновольтамперометрии с линейной разверткой потенциала (для цинка) [6] и линейным подъемом плотности тока (для никеля) [7]. Анализ зависимости предельного тока от скорости задания потенциала или тока позволил выбрать условия съема стационарных поляризационных кривых. Рабочий электрод представлял собой платиновую проволоку площадью $0,152 \text{ см}^2$ (диаметр 0,5 мм). Перед проведением опытов на рабочую поверхность электрода наносили последовательно слой меди из пиротрифосфатного электролита и слой исследуемого металла из соответствующего раствора. Потенциал измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода и пересчитывали полученные значения относительно нормального водородного электрода. Вспомогательным

электродом служила пластина из соответствующего металла.

Стационарные потенциалы измеряли с помощью высокоомного вольтметра АРРА, их значения составили для цинка -1,23 В, а для никеля - -0,30 В. Существенный сдвиг потенциала цинка в сторону более отрицательных значений по сравнению со стандартным значением свидетельствует о том, что ионы этого металла находятся в растворе в составе комплексных соединений. Поляризационные кривые для обоих металлов имели вид, характерный для процессов, протекающих в условиях смешанной кинетики. Незначительные различия в величине предельного диффузионного тока могут быть связаны с различием коэффициентов диффузии разряжающихся ионов (табл. 1). Анализ стационарных поляризационных кривых в полулогарифмических координатах позволил определить кинетические параметры процесса восстановления катионов металлов. Из табл. 1 видно, что плотность тока обмена цинка на три порядка выше, чем никеля, несмотря на то, что разряд цинка происходит из комплексных ионов. Полученные значения кинетических параметров неплохо согласуются со справочными данными [4].

Таблица 1 – Значения диффузионных и кинетических параметров восстановления катионов цинка и никеля

Металл	$i_{\text{пр}}$, А/м ²	$I_{\text{зад}}$, мА	Коэффициент переноса α	Плотность тока обмена i_0 , А/м ²
Zn	93	13,26	0,39*	28,60
Ni	119	16,37	0,18	$1,29 \cdot 10^{-2}$

*Кинетические параметры восстановления цинка определены с помощью метода гальваностатической хронопотенциометрии.

Вследствие разницы кинетических параметров процессов восстановления исследуемых металлов вид поляризационных кривых восстановления цинка и никеля различен. Поляризационная кривая никеля характеризуется большой поляризацией, особенно, при малых токах. Наоборот, поляризационная кривая разряда цинка близка к кривой обратимого процесса. Вследствие этого в области плотностей тока, превышающих предельный диффузионный, потенциалы осаждения цинка и никеля близки несмотря на большую разницу бестоковых потенциалов. Так при плотности тока 300 А/м^2 потенциал никеля равен $E_{\text{Ni}} = -1,21 \text{ В}$, а цинка $E_{\text{Zn}} = -1,27 \text{ В}$.

Для исследования процесса роста осадка в гальваностатическом режиме использовали установку, которая позволяет проводить электрометрические измерения одновременно с видеозаписью развития дендритов, а также осуществлять сбор водорода для определения выхода по току водорода и металла. В центр электрохимической ячейки устанавливали цилиндрический катод. Рабочие электроды представляли собой стержень цинка или никеля диаметром 1,8 мм и высотой 8,4 мм. Нижнюю токоподводящую часть электрода изолировали тефлоновой лентой. Поверхность электродов перед измере-

ниями полировали, травили в соляной кислоте, затем тщательно промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. Вспомогательные электроды изготавливали из фольги соответствующего металла. Электрод сравнения (при осаждении никеля – насыщенный хлоридсеребряный; цинка – цинковый) подвели к поверхности катода с помощью капилляра Лугина-Гебера. Задание тока и регистрацию потенциала рабочего электрода в процессе измерений осуществляли с помощью потенциостата Solartron 1280С. При анализе полученных результатов рассчитывали величину поляризации (η), как сдвиг потенциала электрода относительно потенциала разомкнутой цепи. Ток, подаваемый на электрохимическую ячейку ($I_{\text{зад}}$), рассчитывали исходя из значения предельного стационарного тока $I_{\text{пр}}$ и коэффициента истощения $K_i = 3$ (табл. 1). Для сбора водорода в ячейку над катодом помещали воронку, соединенную с бюреткой.

Видеозапись роста дендритного осадка фиксировали на видеокамеру Sony DSR-200SE с последующим переносом данных на компьютер. Расчет скорости роста дендритного осадка осуществляли с помощью экранной линейки JRuler. Масштаб полученного видеоизображения определяли сопоставлением начального размера электрода на экране с его натуральной величиной. Использование видеокамеры позволило получить увеличение в $k = 7$ раз. Через определенные интервалы времени измеряли толщину рабочего электрода с осадком ($d_0 + 2y$). Длину дендритов считали как половину прироста измеряемого диаметра электрода с осадком относительно начального значения.

$$y = \frac{(d_0 + 2y) - d_0}{2 \cdot k} \quad (3)$$

Полученный осадок тщательно отмывали от электролита дистиллированной водой, сушили на воздухе, затем собирали для проведения электронно-микроскопических исследований.

Представленные на рис. 1 данные свидетельствуют, что основные закономерности изменения длины дендритов и поляризации электрода в процессе роста осадка близки для никеля и цинка. Сразу после включения тока, когда диффузионные ограничения электродного процесса велики ($I \gg i_{\text{пр}}$), дендриты интенсивно удлиняются. В процессе электрокристаллизации диаметр электрода с осадком ($d_0 + 2y$), а, следовательно, и площадь поверхности фронта роста осадка увеличиваются, что способствует снижению диффузионных затруднений и уменьшению скорости удлинения осадка.

Несмотря на то, что качественно кривые, характеризующие динамику роста дендритных осадков цинка и никеля, похожи, они существенно различаются масштабом, особенно по времени. Как видно из рис. 1, время активного удлинения дендритов цинка составляет 2000 с, а никеля – более 12000 с. Максимальная длина дендритов цинка равна 0,83 мм, а никеля – 0,31 мм.

Максимальная поляризация наблюдается в момент включения тока, затем она уменьшается. Завершению периода интенсивного удлинения дендритов соответствует более резкий спад перенапря-

жения. Наблюдаемые на кривых колебания потенциала связаны с выделением пузырьков водорода. Выделение водорода протекало по-разному. На обоих металлах максимальное газовыделение наблюдалось сразу после переходного времени, но на никеле «туман» трасс водородных пузырьков был настолько плотным, что затруднял измерение растущего диаметра электрода в течение первых минут наблюдений.

Хронопотенциограммы (рис. 1) условно можно разбить на несколько участков. Первый участок связан с интенсивным выделением водорода на поверхности электрода и образованием дендритов [8]. Этот участок характеризуется малыми колебаниями потенциала, так как мелкие пузырьки газа беспрепятственно покидают поверхность электрода. На втором участке амплитуда колебаний потенциала увеличивается. В этот период дендритный осадок интенсивно растет, пузырьки водорода задерживаются в порах осадка, достигают больших размеров и их отрыв происходит реже. Однако на хронопотенциограмме никеля указанные участки трудно разграничить, частота и амплитуда колебаний потенциала мало изменяются в процессе роста осадка. После спада потенциала на осадке цинка не наблюдали образования пузырьков газа, а на никеле водород продолжал выделяться с заметной скоростью. Из кривых на рис. 1 видно, что величина скачков потенциала на хронопотенциограмме никеля меньше, чем на хронопотенциограмме цинка.

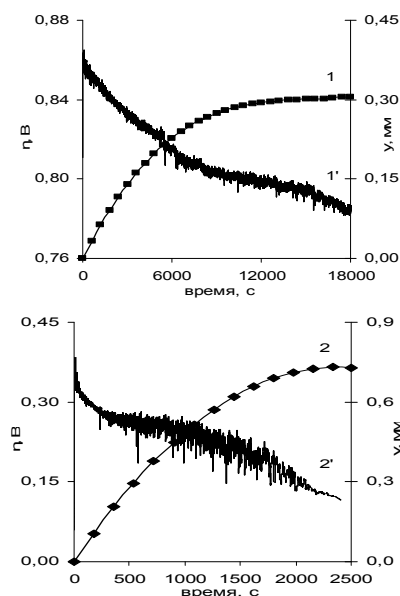


Рис. 1 – Динамика развития дендритных осадков никеля (1, 1') и цинка (2, 2'). Зависимость от времени: 1, 2 – длина дендритов, 1', 2' – поляризация электрода

Полученные данные по изменению объема выделяющегося водорода в процессе эксперимента позволили рассчитать выход по току металла. Для обоих металлов выход по току увеличивался во времени, но был выше при электроосаждении цинка (от 93 до 96%), чем при кристаллизации дендритов никеля (от 86 до 90%).

Поскольку условия электролиза: концентрация разряжающихся ионов, предельные плотности тока и коэффициент истощения были близки, то наблюдаемые отличия в динамике процесса, в большей степени, связаны с разной природой кристаллизующегося металла.

Полученные экспериментальные зависимости длины дендритов и выхода по току исследованных металлов от времени позволили рассчитать произведение структурных параметров осадков цинка и никеля (Nr_B^2) по уравнению (2).

Для определения радиуса вершины дендритов использовали экспериментальные хронопотенциограммы, которые предварительно аппроксимировали. Согласно Бокрису [10] считали, что разряд ионов металла на вершинах дендритов может быть описан с помощью уравнения смешанной кинетики

$$i_B = i_0 \left(1 - \frac{i_B}{i_{ПР,S}} \right) \exp \left(- \frac{\alpha z F}{RT} \eta \right) = i_k \left(1 - \frac{i_B}{i_{ПР,S}} \right). \quad (4)$$

Скорость роста определяется плотностью тока на вершинах растущих дендритов:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{V}{zF} \cdot i_B. \quad (5)$$

Вследствие малого радиуса вершин доставка ионов металла к поверхности разряда протекает в условиях сферической диффузии, поэтому предельный ток записывали, как предельный ток сферической диффузии $i_{ПР,S}$ [9]:

$$i_{ПР,S} = \frac{zFDc_0}{r_B}. \quad (6)$$

Экспериментальные данные по динамике процесса электрокристаллизации дендритов цинка и никеля (изменение во времени длины дендритов и поляризации) позволили провести расчет радиуса вершин на фронте роста осадка по уравнениям (4)-(6). Плотность вершин на единице поверхности фронта роста, m^{-2} , находили с учетом их радиуса и уже вычисленного произведения Nr_B^2 .

Рассчитанные зависимости радиуса вершин и числа дендритов от времени представлены на рис. 2. Как для дендритов цинка, так и никеля в процессе электроосаждения радиус вершин растет, а их число на единице площади фронта роста осадка снижается. В момент завершения активного роста дендритов в длину и спада потенциала на хронопотенциограммах наблюдается резкое увеличение радиуса вершин. Наиболее явно это видно на примере осадка никеля.

В то же время, как показали расчеты, радиус вершин дендритов цинка систематически меньше, а плотность их размещения на фронте роста выше, чем дендритов никеля. Так через 15 минут от включения тока рассчитанный радиус вершин дендритов цинка составил 2,5 мкм, а никеля – в среднем 5 мкм.

Другими словами, дендриты цинка имеют большое количество ветвей с малым радиусом вершин, а дендриты никеля – наоборот. У исследованных металлов отличаются не только размер и плотность расположения ветвей, но и форма дендритов. Дендриты никеля объемные, ветви плотно расположены друг к другу и имеют форму глобул, заканчи-

вающихся полусферическими вершинами. Для цинка характерны плоские, двумерные дендриты с большим количеством индивидуальных плоских боковых ветвей, оканчивающихся острыми вершинами с малым радиусом кривизны.

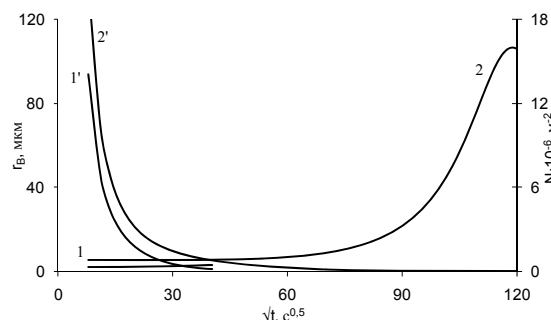


Рис. 2– Изменение во времени структурных параметров дендритных осадков цинка (1, 1') и никеля (2, 2'). Зависимость 1, 2 – радиус вершин, 1', 2' – плотность размещения вершин на фронте роста осадка

Отличия в динамике роста и структуре дендритов цинка и никеля, как с точки зрения модельных представлений, так и в соответствии с закономерностями процесса кристаллизации металлов связаны с разницей кинетических параметров разряда катионов исследованных металлов.

Вследствие малого тока обмена и высокого активационного перенапряжения процесса разряда ионов никеля глубина проникновения поверхностной диффузии адатомов λ_0 никеля много больше, чем цинка

$$\lambda_0 = \sqrt{\frac{zFD_a \bar{c}}{i_0}} \cdot \exp \left(- \frac{(1-\alpha)zF}{2RT} \eta \right). \quad (7)$$

Для экспериментов, проводимых при одной температуре и в растворах одинаковой концентрации ионов металла, коэффициенты диффузии адатомов D_a не должны существенно различаться; поверхностная концентрация адатомов $\bar{c}$ для большинства металлов имеет порядок $10^{-6} m^{-2}$. При этом кинетические характеристики восстановления ионов цинка и никеля различаются на порядки (см табл., а также [4]). Поляризация при кристаллизации дендритов никеля изменяется за пять часов электролиза от 0,88 В до 0,78 В, в то время, как для дендритов цинка максимальная величина η составляет 0,4 В и через 40 минут снижается до 0,13 В.

Большое значение глубины проникновения ад-атомов λ_0 в случае кристаллизации никеля означает увеличенное расстояние, на которое они способны перемещаться по поверхности кристалла от точки перехода границы раздела фаз в поисках места встраивания и заполнять все вакантные несовершенства кристаллической решетки. В результате формируются плотные, сглаженные глобулярные кристаллы с неявно выраженными сросшимися боковыми отростками.

Активационное перенапряжение процесса разряда ионов цинка невелико, преобладающими

являются диффузионные ограничения, в результате глубина проникновения поверхностной диффузии мала. Все это приводит к тому, что направления роста ветвей дендритов цинка кристаллографически строго ориентированы, боковые ответвления не сростаются друг с другом.

Радиус вершин ветвей дендритов определить по фотографиям сложно в силу того, что у дендритов никеля трудно выделить отдельные ветви, а плоские дендриты цинка имеют острое окончание, поэтому вершины в явном виде нет или ее радиус очень мал.

Таким образом, несмотря на разную природу цинка и никеля, динамика развития дендритов этих металлов подчиняется близким закономерностям. Однако, вследствие значительной разницы кинетических параметров процесса разряда ионов исследованных металлов форма и размер дендритов цинка и никеля существенно отличаются. Важную роль при формировании дендритов имеет соотношение диффузионного и активационного сопротивления процесса. В условиях одинаковых диффузионных ограничений высокое активационное перенапряжение процесса разряда ионов никеля способствует формированию дендритов с неявно выраженными ветвями и вершинами в виде сферолитов, а кристаллизация разветвленных дендритов цинка связана с высоким током обмена и незначительными затруднениями на стадии передачи электронов. Структурные характеристики, рассчитанные по модели, близки к полученным на микрофотографиях. Следует отметить все же, что, отражая общие закономерности роста и принципиальные различия в интенсивности бокового ветвления и в величине радиуса вершин дендритов, модельное описание не может дать представление о форме индивидуальных кристаллов получаемых дендритных осадков.

Авторы выражают признательность профессору И. Б. Мурашовой за поддержку и помощь в обсуждении результатов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 11-03-00226

Литература

1. Neikov, O. D. Handbook of non-ferrous metal powders. Technologies and applications / O. D. Neikov, S. S. Nabojchenko, I. B. Murashova, V. G. Gopienko, I. V. Frishberg, D. V. Lotsko; ed. by O. D. Neikov. - London, N-Y, Amsterdam: Elsevier, 2009. - 634 p.
2. Мурашова, И. Б. Электроосаждение металлов в виде дендритов / И. Б. Мурашова, А. В. Помосов // Итоги науки. ВИНТИ. Электрохимия. - 1989. - Т. 30. - С. 55-111.
3. Мурашова, И. Б. Факторы, определяющие рост дендритов осадка из водных растворов в гальваностатических условиях / И. Б. Мурашова, А. В. Помосов // Новые методы получения металлического порошка: сб. статей / Киев: ИПМ АН УССР, 1981. - С. 92-97.
4. Справочник по электрохимии / Под ред. А. М. Сухотина. - Л.: Химия, 1981. - 488 с.
5. Останина, Т. Н. Динамика роста дендритных осадков свинца на цилиндрическом электроде / Т. Н. Останина, И. Б. Мурашова, Е. Е. Кузьмина // Электрохимия. - 1996. - Т. 32. - С. 1329-1333.
6. Мурашова, И. Б. Анализ динамики роста дендритного медного осадка в растворе сульфата меди / И. Б. Мурашова, А. Б. Даринцева, В. М. Рудой // Электрохимия. - 2010. - Т. 46. - С. 651-656.
6. Мурашова, И. Б. Об экспериментальном определении предельной диффузионной плотности тока электроосаждения меди / И. Б. Мурашова, А. В. Помосов, Н. Р. Юхова // Известия ВУЗов. Химия и хим.технология. - 1980. - Т. 23. - В. 7. - С. 869-873.
7. Якубова, Т. В. Моделирование электрокристаллизации рыхлого осадка из водных растворов. Локализация реакции восстановления водорода и пути его удаления / Т. В. Якубова, И. Б. Мурашова // Электрохимия. - 1995. - Т. 31. - С. 483-486.
8. Галюс, З. Теоретические основы электрохимического анализа / З. Галюс. - М: Мир, 1976. - 416 с.
9. Despic, A. R. Electrocrystallisation of zinc from zincate solution / A. R. Despic, J. W. Diggle, J. O'M. Bockris // J. of Electrochemical Society. - 1968. - V. 115. - #4. - P. 507-511.

© А. Б. Даринцева – канд. хим. наук, доц. каф. технологии электрохимических производств Уральского федер. ун-та им. первого Президента России Б.Н.Ельцина, anyad@mail.ru; А. В. Патрушев – асп. той же кафедры; Т. Н. Останина – д-р хим. наук, проф. той же кафедры, ostni@mail.ru; В. Б. Малков – канд. физ.-мат. наук, науч. сотр. Института Высокотемпературной Электрохимии Уральского отделения РАН.