

А. Б. Даринцева, И. Б. Мурашова, Е. Е. Соколовская,
Ф. Ф. Мухамадеев

ВЫХОД ПО ТОКУ ДЕНДРИТНОЙ МЕДИ КАК ПОКАЗАТЕЛЬ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ ОСАДКА ПРИ ЕГО ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДЛЯ ПОРОШКА МАРКИ ПМС1

Ключевые слова: гальваностатическая электрокристаллизация дендритной меди, выделение водорода; граничное перенапряжение кристаллизации плотных глобул; выход по току как индикатор этой границы.

Динамика электрокристаллизации дендритной меди для порошка марки ПМС1 изучена на стержневом электроде параллельно с измерением выхода по току водорода. Показано, что установленное ранее граничное перенапряжение перехода к кристаллизации плотных глобул отвечает достижению 100%-ного дифференциального выхода по току металла, что подтверждено расчетом структурных характеристик дендритного осадка согласно модели его роста при заданном токе, а также шлифом поперечного сечения дендритного осадка. Показателем достижения этой границы может быть катодное перенапряжение (напряжение на ванне).

Keywords: galvanostatic electrolysis, dendritic copper deposit, hydrogen evolution, overpotential for compact globules formation, current efficiency as indicator of that boundary.

The growth dynamics of dendritic copper for powder of ПМС1 brand has been investigated on rod electrode simultaneously with measurement of hydrogen current efficiency. It has been shown that found earlier boundary overpotential for conversion to crystallization of compact globules corresponds to 100% differential current efficiency for metal (accordingly 0% for hydrogen). It has been confirmed by calculation the structural characteristics for dendritic deposit in accordance with simulating description for galvanostatic electrolysis so as by metallographic specimen for cathode with dendritic copper deposit. Cathode overpotential (and accordingly bath voltage) may be an indicator of that boundary.

Введение

Выход по току – электрохимический параметр, дающий оценку эффективности организации процесса, характеризующий долю количества электричества, полезно используемого на получение заданного продукта. Этот параметр широко используется как при проведении исследовательских работ, так и в промышленности. При получении электролизом металлов в виде дендритных отложений определение этого параметра по привесу катода вызывает определенные трудности. Выделение металла в виде дендритного осадка осуществляется при токе, в несколько ($K_{\text{и}}$) раз превышающем предельный диффузионный $I_{\text{пр}}$ [1], вследствие чего катодный процесс сопровождается интенсивным в самом начале и постепенно замедляющимся выделением водорода; выход по току дендритного металла постепенно растет. Экспериментальное определение выхода по току дендритного металла весовым способом в этом случае затруднено из-за недостаточной точности на стадиях отделения, отмывки и сушки дендритного продукта.

Помимо чисто весовых способов определения выхода по току [2–3] существуют и другие [4–7]. Особенностью кристаллизации рыхлого осадка из водного раствора является усиление конвективной составляющей доставки к поверхности катода ионов металла за счет перемешивания электролита в приэлектродном пространстве выделяющимся водородом [8–10]. Предложен метод расчета выхода по току дендритного осадка при электролизе водного раствора с учетом конвективного характера диффузии и развития профиля фронта роста дендритного осадка [10].

По мере развития дендритного осадка согласно модели гальваностатического электролиза [11] изменяются его структурные характеристики: радиус вершин дендритов $r_{\text{в}}$ и плотность размещения растущих вершин на фронте роста N [11–13]. При чрезмерно длительном электролизе структура поверхностного слоя дендритного осадка меняется с разветвленной дендритной на плотную глобулярную. Сросшиеся плотные глобулы не поддаются отделению от катодного стержня встряхиванием катода и образуют брак «катодный скрап», направляемый на повторное огневое рафинирование. Методом потенциостатической хроноамперометрии установлено [14], что такая кристаллизация металла связана со сменой природы катодной поляризации: преобладающее перенапряжение перехода при активном выделении водорода совместно с металлом сменяется чисто диффузионным контролем, когда скорость параллельного с металлом выделения водорода снижается до нуля.

Задача работы состоит в определении изменения выхода по току дендритного медного осадка по динамике сопутствующего выделения водорода при гальваностатическом электролизе лабораторного эксперимента и установлении допустимых параллельных структурных изменений дендритного осадка в ходе процесса в соответствии с модельным описанием, а также по величине выхода по току металла и водорода.

Экспериментальная часть

Исследование электрокристаллизации дендритного медного осадка проводили на примере его выделения из 0,22 М раствора сульфата меди (14 г/л в расчете на медь) на фоне 1,43 М серной кислоты

(140 г/л) при 20 °С. В стеклянную ячейку помещали медный стержневой катод с нижним токоподводом. Свободная от изоляции часть стержневого катода все время оставалась погруженной в электролит. Кольцевой анод из медной фольги имел прорезы, обеспечивающие организацию видеосъемки процесса роста осадка при подсветке. Электродом сравнения служил медный стержень, помещенный в стеклянный электролитический ключ.

Питание ячейки и регистрацию электрических параметров осуществляли с помощью потенциостата Solartron 2080Z. При диаметре катода 1,2 мм и высоте погруженной в раствор части 14 мм гальваностатический электролиз проводили при токе 0,288 А, что соответствует условиям производства в промышленности порошка марки ПМС1. Значение стационарного предельного тока предварительно определили в серии измерений поляризационных кривых методом хроновольтамперометрии с линейно возрастающим катодным перенапряжением [15]. Выделяющийся совместно с дендритным осадком водород собирали в бюретку, закрепленную над электродом таким образом, чтобы вытесняемый из бюретки электролит, стекая по внешней поверхности воронки, не оказывался в непосредственной близости от развивающихся дендритов и не искажал динамику их развития (рис. 1).

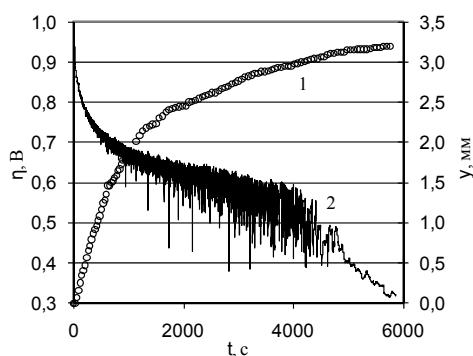


Рис. 1 – Динамика увеличения длины дендритов y , мм (1) и изменения катодного перенапряжения η , В (2) при электрокристаллизации дендритов меди

Измерения проводили, отмечая продолжительность увеличения объема выделившегося водорода через каждые 0,1 мл газа. При расчете выхода по току объем газа приводили к нормальным условиям с учетом температуры электролита и парциального давления паров воды над раствором. Видеосъемку развития дендритного осадка выполняли с помощью видеокамеры Sony DSR-200SE; измерение действительного диаметра электрода со слоем дендритов проводили через каждые 30 с электролиза, используя программу JRuler. Измеряли диаметр электрода в трех сечениях: в верхней, средней и нижней части электрода; результаты усредняли.

Экспериментальные результаты

Сразу после краткого переходного времени на катоде начинает интенсивно выделяться водород, устремляющийся в сборник-бюретку. Сбор водорода занимает определенное время: пузырьки газа уст-

ремляются сквозь толщу электролита к бюретке и затем поднимаются по ней, собираясь в ее верхней части. На катоде в это время зарождаются и развиваются дендриты, формируется слой рыхлого осадка (рис. 1). Катодные процессы протекают при высоком перенапряжении, которое снижается по мере увеличения площади фронта роста дендритного осадка [11]. Катодный потенциал постепенно облагораживается, вследствие чего снижается скорость выделения водорода. Формирование дендритной разветвленной поверхности способствует задержке газовых пузырьков в толще рыхлого осадка, откуда они вырываются наверх, обуславливая периодические скачки катодного перенапряжения на хронопотенциограмме. При снижении катодного перенапряжения достигается равновесный потенциал восстановления ионов водорода; его выделение прекращается. С этого момента времени выход по току металла становится равным единице, а водорода, соответственно – нулю. Ранее было показано [14], что в подобных условиях остановка выделения водорода наступает при снижении катодного перенапряжения до 0,55 – 0,58 В.

В фиксированных условиях проведено 4 параллельных опыта (рис. 2), показавших высокую воспроизводимость результатов эксперимента. Во всех проведенных в аналогичных условиях опытах скорость удлинения дендритов, максимальная в самом начале электролиза, постепенно снижается со временем. Сразу после переходного времени (не показано на рисунке) перенапряжение максимально, затем оно быстро снижается.

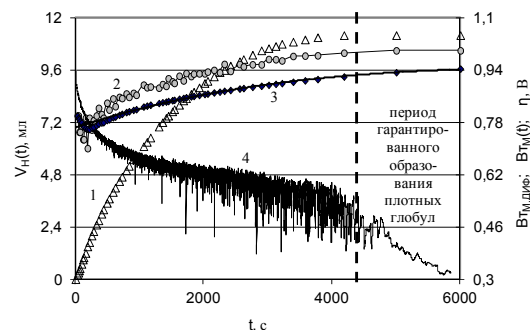


Рис. 2 – Изменение во времени объема выделившегося водорода (1), дифференциального выхода по току (2) и выхода по току к моменту времени t (3), а также изменения $\eta(t)$ (4)

Рост осадка и выделение большого количества водорода сопровождается колебанием перенапряжения с возрастающей амплитудой. После 1000 – 1500 с электролиза скорость удлинения дендритов снижается, а амплитуда колебаний перенапряжения растет за счет того, что в слое рыхлого осадка задерживаются крупные пузырьки водорода, освобождение которых при достаточной подъемной силе открывает доступ более концентрированного раствора к растущей поверхности осадка, что снижает перенапряжение. Продолжающееся восстановление ионов металла в диффузионном режиме снова приводит к обеднению раствора и скачку перенапряжения. Самая высокая скорость удлинения дендритов наблюдается сразу после включения тока; постепен-

но она уменьшается, а после 4000 – 5000 с удлинение практически прекращается.

Объем выделяющегося водорода увеличивается во времени. Как видно, скорость выделения водорода максимальна сразу после включения тока. Постепенно скорость снижается, а после 4000 с электролиза объем выделившегося водорода перестает меняться.

Методики расчета выхода по току по данным эксперимента

Идея расчета выхода по току основана на том, что при параллельно протекающих процессах доля количества электричества, приходящаяся на каждый из них, определяет соответствующий выход по току. В связи с невозможностью мгновенного измерения объема выделяющегося водорода регистрация его и расчет выхода по току водорода и, соответственно, металла приобретают некоторые особенности. Вводим понятие – выход по току водорода к моменту времени t : $V_{тН}(t)$. Рассчитываем его по объему водорода, попавшего в сборник газа к данному моменту t , т. е. по $V_{Н}(t)$.

$$V_{тН}(t) = \frac{V_{Н}(t)}{V_{Н} \cdot I t} 2F, \quad (1)$$

где $V_{Н}$ – мольный объем водорода; I – заданный ток. Понятно, что даже при полной остановке выделения водорода его выход по току $V_{тН}(t)$ не обратится в нуль, поскольку в бюретке будет оставаться некоторый накопленный объем газа. Соответствующее соображение относится и к выходу по току дендритного металла (2), который никогда не достигнет 100%:

$$V_{тМ}(t) = 1 - V_{тН}(t). \quad (2)$$

Остановка выделения водорода и достижение выхода по току металла, равного единице или 100%, хорошо фиксируется дифференциальным выходом по току (3) для водорода за период времени Δt ($V_{тН,диф}$) вблизи фиксированного момента t . Для металла ($V_{тМ,диф}$) определяем согласно (3) и (4):

$$V_{тН,диф} = \frac{\Delta V_{Н}(t)}{\Delta t} \frac{2F}{V_{Н} \cdot I}, \quad (3)$$

$$V_{тМ,диф} = 1 - V_{тН,диф}. \quad (4)$$

Понятно, что оба выхода по току металла изменяются во времени. Усредненную характеристику выхода по току для периода электролиза t , полученную как через $V_{тМ}(t)$, т. е. ($V_{тМ,ср,t}$), так и средний выход по току ($V_{тМ,ср,диф}$) за период t_{Σ} находим согласно выражениям (5) и (6):

$$V_{тМ,ср,t} = (1/t_{\Sigma}) \sum_0^{t_{\Sigma}} (V_{тМ}(t) \Delta t). \quad (5)$$

$$\hat{A}_{\Delta_{M,\bar{N}\bar{D}},\bar{A}\bar{E}\bar{O}} = (1/t_{\Sigma}) \sum_0^{t_{\Sigma}} (\hat{A}_{\Delta_{M,a\bar{e}\bar{o}}} \cdot \Delta t). \quad (6)$$

Рассчитанные изложенным способом выходы по току, как следует из данных рис. 2, изменяются во времени по-разному. В самом начале электролиза водород выделяется при очень высокой плотности тока. При этом в связи с запаздыванием фиксации объема выделившегося водорода в течение первых 100 – 200 с расчетное значение выхода по

току к моменту времени t $V_{тМ}(t)$ систематически снижается, а значения дифференциального выхода по току характеризуются сильным разбросом. В дальнейшем сбор водорода упорядочивается, а разброс значений дифференциального выхода по току дендритного осадка $V_{тМ,диф}$ уменьшается. С момента времени 5000 с объем выделившегося водорода достигает максимума и перестает меняться. Соответственно дифференциальный выход по току становится равным единице, а $V_{тМ}(t)$ поднимается до 0,935. Опытные значения их изменения во времени аппроксимированы статистически линиями тренда 2 и 3, представленными на рис. 3. Обе зависимости объективны и важны для оценки показателей электролиза и установления структурных характеристик дендритного осадка.

Обсуждение результатов

Выход по току $V_{тМ}(t)$ дает объективную оценку эффективности затрат количества электричества при получении дендритного осадка за определенный период электролиза, в то время как дифференциальный выход по току фиксирует распределение участия параллельных процессов вблизи каждого момента времени. В частности, на примере рис. 2 видно, что при продолжительности электролиза после 4000 с объем выделившегося водорода перестает увеличиваться, а дифференциальный выход по току достигает 100% и больше не меняется. Это означает, что в дальнейшем металл восстанавливается при плотности тока ниже предельной диффузионной, а контроль поляризации катодного процесса становится смешанным, в котором преобладающее диффузионное перенапряжение постепенно сменяется на активационное. Как показано ранее, такое изменение приводит к кристаллизации крупных глобулярных сростков [13], смыкающихся в дальнейшем с образованием сплошной корки металла. Анализ амперограмм при кристаллизации дендритного медного осадка в потенциостатическом режиме показал [14], что такой переход осуществляется в области перенапряжений 0,55 – 0,58 В. На рис. 2 пунктиром показана граница достижения 100%-ного дифференциального выхода по току металла. Это допустимая продолжительность электролиза, при которой вероятность образования сплошных глобулярных сростков на внешней поверхности фронта роста дендритного осадка невелика. При более длительном электролизе без съема осадка такой слой компактного металла образуется, что сопровождается уменьшением катодного перенапряжения η ниже установленного ранее интервала.

Использование статистической аппроксимации зависимостей выхода по току от времени позволяет установить в любой момент электролиза значение тока восстановления металла. Процесс кристаллизации вытеснен на фронт роста осадка, т. е. на образующие его вершины дендритов. На стержневом электроде площадь фронта роста осадка определяется боковой поверхностью цилиндра [11], увеличивающейся во времени пропорционально $\pi(d_0 + 2y)$ вследствие удлинения дендритов. Если кристаллизация дендритного осадка не сопровожда-

ется выделением водорода, то габаритная плотность тока на боковой поверхности стержневого электрода описывается соотношением (7):

$$i_r = \frac{I}{\pi(d_0 + 2y)H}. \quad (7)$$

В соотношении (7) задаваемый ток не меняется во времени, а H представляет собой высоту погруженной в раствор части электрода. Величина задаваемого тока I в Ки раз превышает значение $i_{пр} \cdot S_{бок}$, определяемого величиной и площадью исходной боковой поверхности цилиндрического электрода (8):

$$I = Ki \cdot i_{пр} \cdot \pi d_0 H. \quad (8)$$

Этот ток при электролизе распределяется на два параллельно протекающих процесса, причем ток восстановления металла соответственно выходу по току (9) распределяется по вершинам фронта роста осадка (10):

$$IM = I \cdot Bt, \quad (9)$$

$$IM = i_B 2 \pi r_B^2 N \cdot \pi (d_0 + 2y)H. \quad (10)$$

Совместное решение уравнений (9) и (10) дает возможность найти закономерность изменения в ходе электролиза структурной характеристики развития дендритного осадка $Nr_B^2(t)$, учитывающей непрерывное изменение выхода по току металла (11):

$$Nr_B^2 = \frac{I \cdot Bt}{i_B 2 \pi^2 (d_0 + 2y)H}. \quad (11)$$

Хорошо видно, что изменение этого параметра определяется характером зависимости выхода по току металла от времени $Bt(t)$, динамикой удлинения дендритов $(d_0 + 2y)(t)$ и скоростью электрохимического процесса на вершинах дендритов $i_B(t) = \frac{V}{zF} \frac{dy}{dt}$, где V – мольный объем металла.

Информация о динамике изменения выхода по току и о росте дендритов обеспечивает расчет зависимости $Nr_B^2(t)$.

Эффективный диаметр электрода с осадком и выход по току $Bt(t)$ увеличиваются во времени, в то время как плотность тока на вершинах дендритов систематически снижается. Эффект совместного влияния этих факторов на структурную характеристику роста осадка в соответствии расчетом по уравнению (11) свидетельствует о том, что подавляющий период времени эта характеристика меняется незначительно, что нельзя утверждать по отношению к зависимостям $r_B(t)$ и $N(t)$.

Раздельные характеристики $r_B(t)$ и $N(t)$ наиболее интересны для предвидения свойств получаемого из дендритного осадка порошка. Зависимость $r_B(t)$ ни в коем случае не совпадает с результатами гранулометрического анализа порошка, снятого с катода и прошедшего послеэлектролизную обработку в виде сушки, размол и рассева. Однако, дендриты с тонкими ветвями и малым радиусом кривизны вершин, безусловно, склонны к образованию в процессе диспергирования после размол более тонкого порошка с мелкими частицами. Подобием гранулометрического состава такого осадка может служить распределение его по радиусам вершин

дендритов, которое может быть вычислено при полученных зависимостях $r_B(t)$ и $IM(t) = I \cdot Bt(t)$ [12]. Зависимости $r_B(t)$ и $N(t)$ (рис. 3) дают представление об изменении формы и разветвленности дендритных частиц, получающихся после электролиза.

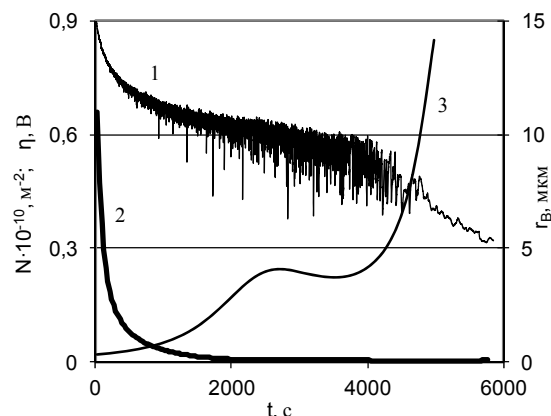


Рис. 3 – Изменение в процессе электрокристаллизации дендритного медного осадка катодного перенапряжения (1), плотности N, m^{-2} вершин растущих дендритов на фронте его роста (2) и радиуса этих вершин $r_B, \mu m$ (3)

Быстрое увеличение радиуса вершин растущих дендритов при минимальной плотности этих вершин на фронте роста означает формирование в этот период электролиза плотного слоя округлых компактных глобул (рис. 4).

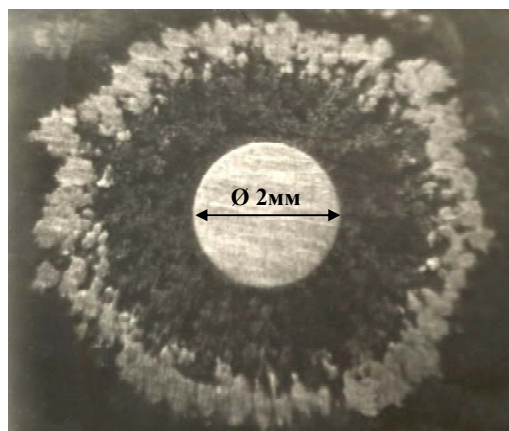


Рис. 4 – Шлиф поперечного сечения стержневого электрода диаметром 2 мм с плотной коркой глобул порох дендритного осадка

Морфология этих кристаллов определяется изменением характера контролирующей стадии электрохимического процесса на фронте роста осадка. Подавляющий диффузионный контроль, господствующий для меди в течение основного предшествующего периода электролиза, сменяется активационным (плотность тока ниже предельной, перенапряжение ниже 0,4 В). Возросшая глубина проникновения поверхностной диффузии позволяет адатомам плотно заполнять дефекты решетки дендритного осадка, что придает кристаллам сглаженную форму. Частицы с таким абрисом могли бы придать заметную текучесть порошку после размол, что

ценно для организации автоматизированной подачи материала к пресс-формам при прессовании деталей. Однако большие размеры частиц и крепкая связь между собой сросшихся сферолитов исключает отделение этого слоя от стержня встряхиванием катодной штанги. Слой сросшихся сферолитов вручную скалывают со стержня топором из нержавеющей стали и отправляют на переработку на стадию огневого рафинирования. Это повышает расход электроэнергии, увеличивает долю ручного труда при получении порошка. Действующая технология должна исключить возникновение описанной ситуации. Это заставляет рекомендовать сокращение периода кристаллизации дендритного осадка продолжительностью не больше 4200 – 4500 с, чтобы избежать формирования крупных глобулярных сростков металла.

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. Помосов, А. В. Исследование получения порошка никеля электролизом / А. В. Помосов, А. А. Юнь, И. Б. Мурашова // Порошковая металлургия. – 1966. – В. 7. – С. 1–7.
3. Лалаева, К. Б. Исследование процесса электролиза медьсодержащих растворов с целью получения медного порошка / К. Б. Лалаева // Изв. АН Арм. ССР. Сер. техн. науки. – 1981. – Т. 34. – В. 6. – С. 50 – 54.
4. Помосов, А. В. Исследование совместного разряда никеля и водорода при осаждении порошкообразного никеля и водорода / А. В. Помосов, И. Б. Мурашова // Известия ВУЗов. Химия и хим. технология. – 1966. – Т. 9. – В. 6. – С. 9832–935.
5. Попова, Л. Н. Влияние условий электролиза и диаметра электрода на свойства медного порошка / Л. Н. Попова, Б. Н. Смирнов, Л. М. Галиева // Порошковая металлургия.
6. Серебряков, Г. А. Формализованное описание выхода по току и расхода электроэнергии при электроосаждения порошков меди / Г.А. Серебряков, В. М. Попов // Порошковая металлургия. – 1975. – В. 1. – С. 20–23.
7. Карбасов, Б. Г. Электроосаждение кадмиевого порошка из фторборатных растворов / Б. Г. Карбасов, П. М. Вячеславов, Г. К. Буркат и др. // Журн. прикл. химии. – 1979. – Т. 52. – В. 6. – С. 1422–1424.
8. Vogt, H. The rate of hydrogen generation in the electrodeposition of metal powder at gas-evolving electrodes / H. Vogt, // Surface technology. – 1982. – V. 17. – P. 301.
9. 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.
10. Мурашова, И. Б. Роль водорода при электрокристаллизации дендритных осадков в водных растворах / И. Б. Мурашова, А. Б. Даринцева, Т. В. Якубова // Современные проблемы физической химии и электрохимии растворов: сб. тезисов докладов международной конференции. – Харьков: Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина, 2009. – С. 112.
11. Останина, Т. Н. Динамика роста дендритных осадков свинца на цилиндрических электродах / Т. Н.Останина, И. Б. Мурашова, Е. Е. Кузьмина // Электрохимия. – 1996. – Т. 32. – № 11. – С. 1329–1333.
12. Мурашова, И. Б. Расчет структурных изменений дендритного осадка в процессе гальваностатического электролиза / И. Б. Мурашова, Н. Г. Бурханова // Электрохимия. – 2001. – Т. 37. – № 7. – С. 871–877.
13. Мурашова, И. Б. Динамика роста дендритного медного осадка при разных токах и концентрациях в растворе сульфата меди / И. Б. Мурашова, А. Б. Даринцева, В. М. Рудой // Электрохимия. – 2010. – Т. 46. – № 6. – С. 649–656.
14. Соколовская, Е. Е. Определение максимально возможного периода наращивания электролитического медного осадка между съемами его с катода / Е. Е. Соколовская, И. Б. Мурашова, А. Б. Лебедь, М. Л. Осипова // Цветные металлы. – 2010. – № 3. – С. 33–36.
15. Галюс, З. Теоретические основы электрохимического анализа / З. Галюс. – М: Мир, 1976. – 416 с

© 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; И. Б. Мурашова – д-р хим. наук, проф. той же кафедры, murib@rambler.ru; Е. Е. Соколовская – инж.-технолог Исследовательского центра ОАО «Уралэлектромедь», E.Sokolovskaya@elem.ru Ф. Ф. Мухамедеев – асп. каф. технологии электрохимических производств Уральского федер. ун-та им. первого Президента России Б.Н.Ельцина.