

ДИНАМИКА РОСТА ДЕНДРИТНОГО ОСАДКА МЕДИ ИЗ СУЛЬФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

А.Г. Михайлова^{1*}, А.А. Чернышев^{1,2}, А.Б. Даринцева¹

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: anzhelichkag@mail.ru

Металлические порошки используются при создании изделий прессованием и формованием. Электролитические порошки обладают высокой удельной поверхностью, хорошей прессуемостью и чистотой. В промышленности порошки металлов электролизом получают в основном в гальваностатических условиях при плотностях тока в К раз выше предельной плотности тока восстановления металла [1]. Свойства готового порошка определяются величиной токовой нагрузки. После электролиза дендритный осадок подвергают размолу и рассеву, в ходе этих операций порошок приобретает свои технические характеристики, но основные свойства формируются именно на стадии электролиза.

В работе проводится исследование динамики роста дендритного осадка меди из сульфатных растворов на стержневом электроде. Электролиз проводили в стеклянном электролизере (рисунок 1), по краям которого

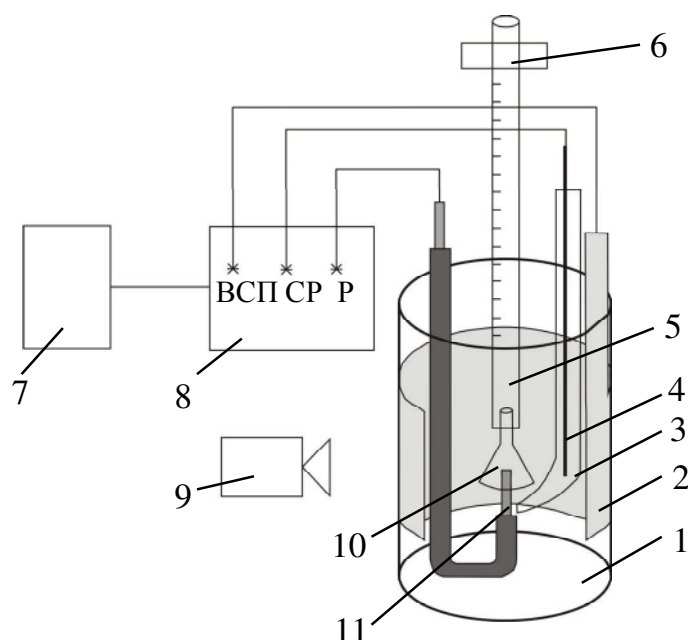


Рисунок 1. Схема исследования динамики роста осадка: 1 – стеклянный стакан; 2 – медный кольцевой анод, 3 – стеклянный электролитический ключ; 4 – медный электрод сравнения; 5 – бюретка; 6 – зажим; 7 – компьютер; 8 – потенциостат; 9 – видеокамера; 10 – воронка; 11 – медный катодный стержень.

располагали кольцевой медный анод, катодом служил медный стержень диаметром 2,6 мм высотой 7 мм, в качестве электрода сравнения использовали медный электрод. Ток в ячейке поддерживали с помощью потенциостата AutoLAB. Электролиз проводили при температуре 50 °С, которую поддерживали с помощью магнитной мешалки с подогревом. На видеокамеру фиксировали рост дендритного осадка в ходе электролиза. Процесс восстановления меди сопровождался выделением газообразного водорода, который собирали в бюретку, фиксируя через определенные промежутки времени, объем газа. Рост дендритного осадка меди исследовали в растворах следующего состава: 1) 0,216 моль/л Cu^{2+} и 1 мг/л Cl^- ; 2) 0,146 моль/л Cu^{2+} и 5,5 мг/л Cl^- ; 3) 0,244 моль/л Cu^{2+} и 1 мг/л Cl^- на фоне 1,63 моль/л серной кислоты во всех растворах. При электролизе задавали рабочую плотность тока, которая соответствовала промышленной, и составляла 3200 А/м². Предельную стационарную плотность тока во всех растворах определяли методом хроновольтамперометрии при линейном изменении потенциала электрода, (рисунок 2) [2]. Предельная стационарная плотность тока в растворе 1 составила 333 А/м².

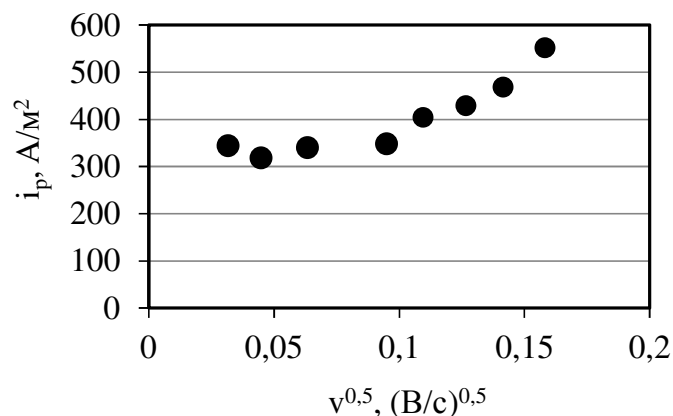


Рисунок 2. Зависимость плотности тока пика восстановления меди (i_p) от скорости развертки потенциала (v) в растворе состава 1.

В ходе электролиза на поверхности цилиндрического электрода происходит осаждение дендритного осадка меди, которое сопровождается выделением газообразного водорода (рисунок 3).

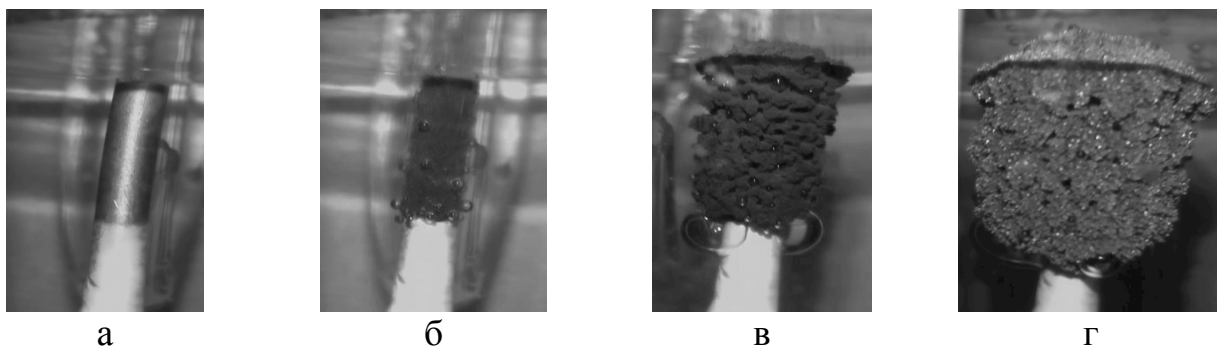


Рисунок 3. Отдельные кадры из видеозаписи роста дендритного осадка меди, время от начала опыта: а – 0; б – 9 с; в – 12 мин; г – 41 мин.

С помощью экранной линейки JRuller определяли скорость роста дендритного осадка, высоту осадка y рассчитывали как половину прироста диаметра электрода с осадком от первоначального диаметра электрода d_0 . В первые минуты процесса скорость удлинения дендритного осадка максимальна, затем по мере развития слоя катодного осадка она снижается, к моменту остановки активного роста осадка в высоту практически прекращается, зависимость $y(t)$ выходит на площадку или стремится к ней (рисунок 4).

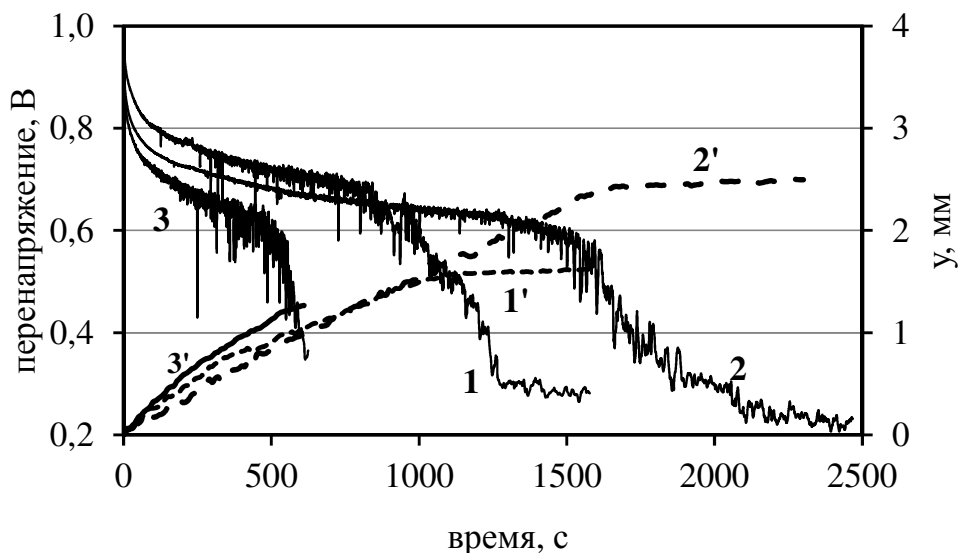


Рисунок 4. Опытные данные по изменению катодного перенапряжения электрода с осадком (1, 2, 3) и высоты дендритного осадка y (1', 2', 3').

В момент включения тока перенапряжение скачком смещается в область более отрицательных значений, на поверхности выделяется газообразный водород, который с одной стороны перемешивает приэлектродное пространство, ускоряя тем самым доставку ионов металла к границе раздела фаз, с другой стороны он блокирует поверхность катода для восстановления меди. По мере разрастания дендритов меди, пузырькам газа все сложнее свободно удаляться с поверхности катода, они задерживаются в осадке, пока не приобретут достаточного объема для удаления, этот период электролиза на хронопотенциограммах сопровождается колебаниями перенапряжения. Период небольших колебаний перенапряжения сопровождается быстрым удалением большого количества маленьких пузырьков газа с поверхности электрода, увеличение амплитуды колебаний перенапряжения, говорит об образовании достаточно больших трудноудаляемых пузырьков водорода. Момент окончания активного роста дендритного осадка можно установить по полному прекращению выделения газообразного водорода, на хронопотенциограмме перенапряжения снижается (рисунок 5).

Полученный в ходе опытов осадок на электроде отмывали от электролита, сушили, затем заливали эпоксидной смолой. С помощью шлифовального станка готовили шлиф поперечного среза электрода с осадком. С помощью цифрового микроскопа OLYMPUS BX-51M проводили металлографические исследования.

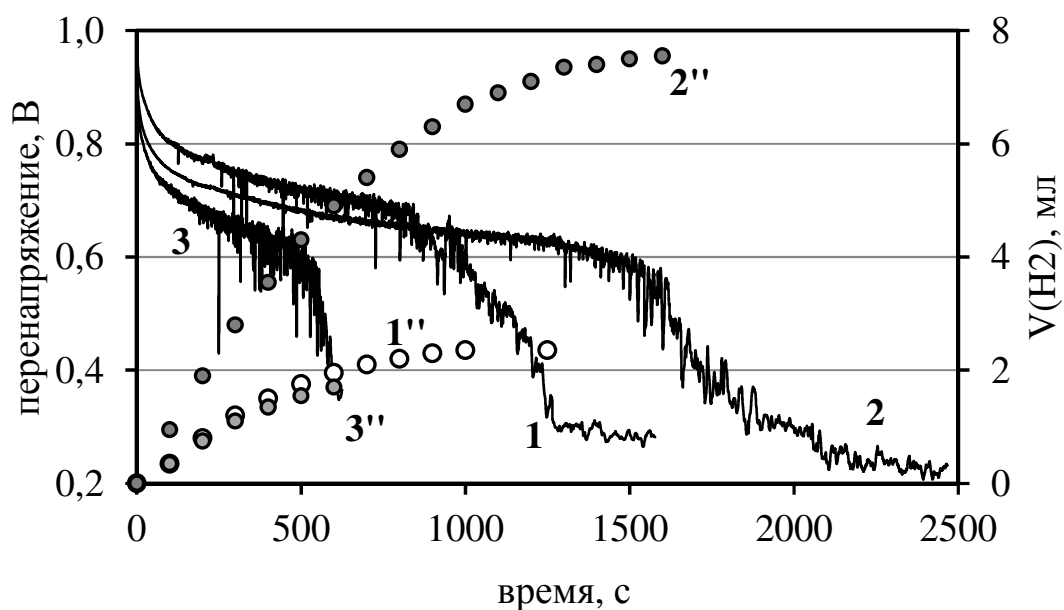


Рисунок 5. Экспериментальные данные по изменению катодного перенапряжения электрода с осадком (1, 2, 3) и объема выделяющегося водорода $V(\text{H}_2)$ (1'', 2'', 3'').

На рисунке 6 представлены фотографии дендритных осадков меди при увеличении $\times 20$.

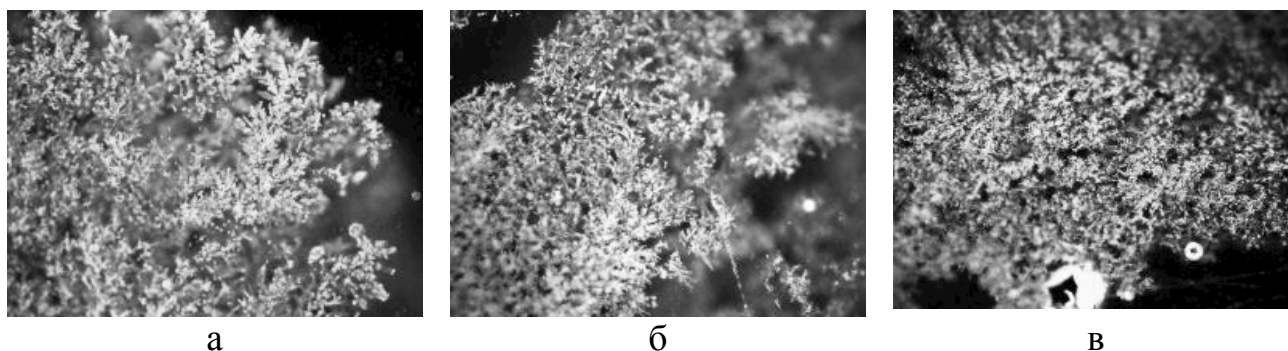


Рисунок 6. Микрофотографии дендритных осадков меди при увеличении $\times 20$, полученные в растворах: а – 1; б – 2; в – 3.

В растворе состава 1 процесс активного роста дендритного осадка заканчивается через 15 минут от начала электролиза, высота слоя дендритного осадка составляет 1,5 мм, в растворе 2 период роста до снижения перенапряжения длится более 40 минут, высота осадка к моменту остановки достигает 2,5 мм, в растворе 3 рост осадка составляет 10 минут, дендриты имеют высоту 1,2 мм.

Список литературы

1. Мурашова И.Б., Помосов А.В. // Итоги науки. Электрохимия. 1989. Т. 30. С. 55–145.
2. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974. 552 с.