

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОЛИЗА НА ПРОЦЕСС ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ НИКЕЛЯ

И.И. Галиева, Т.Н. Останина*, Н.И. Останин, Е.А. Долматова, М.И. Деменева
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия
*e-mail: ostni@mail.ru

Порошки никеля широко используют при производстве композиционных материалов, применяемых в качестве электродов химических источников тока. Преимуществом электролитических порошков является разветвленная дендритная форма частиц, размер которых зависит от величины тока и времени роста рыхлого осадка. Для получения частиц микронного размера необходима периодическая счистка рыхлого осадка с электрода. В связи с этим представляет интерес метод получения порошка никеля диспергированием, то есть в результате механического отрыва дендритных частиц с катода в процессе электролиза. Явление диспергирования частиц [1,2] наблюдали при высоких токах в разбавленных нейтральных растворах, когда восстановление металла сопровождалось интенсивным выделением газообразного водорода. Процесс отрыва мелких частиц может быть облегчен при осаждении никеля на катоды из чужеродного металла, например алюминий или титан.

Целью настоящей работы было исследование влияния материала катода и условий электролиза на динамику процесса диспергирования никелевых частиц.

Поляризационные исследования проводили с помощью электрохимической станции Solartron 1280С в электрохимической ячейке, подключенной по трехэлектродной схеме. Потенциал измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. Для исследования динамики процесса диспергирования никеля использовали установку, позволяющую одновременно с электрохимическими измерениями проводить сбор газообразного водорода и осуществлять наблюдения за явлением диспергирования с помощью видео камеры Sony HDR – PJ650. Рыхлые осадки никеля получали электролизом из сульфат-хлоридного и хлоридного электролитов, содержащих 0,05 моль/л никеля, на катодах из титана и алюминия. Рабочие электроды штырькового типа имели диаметр 4 мм (алюминий) и 2,5 (титан) и высоту 10 мм. В качестве фона в оба раствора вводили 0,62 моль/л NH_4Cl и 2,22 моль/л NaCl . Исходные растворы имели $\text{pH} = 3,5$. Процесс вели при постоянном токе (I), превышающем предельный диффузионный ток (I_d) на исходном электроде в K_i раз ($K_i = I/I_d$).

В процессе электроосаждения никеля можно выделить 3 основных периода. Сразу после включения тока (1 период) наблюдали интенсивное образование и удаление с поверхности катода пузырьков водорода. Одновременно происходил рост частиц рыхлого осадка в длину. Через некоторое время начинался 2 период ($\tau_{\text{дис}}$), во время которого происходил отрыв отдельных дендритных частиц и мелких агрегатов из них от поверхности

электрода одновременно с пузырьками газа. После завершения периода диспергирования на электроде формировался нерегулярный осадок (3 период), когда под действием силы тяжести от электрода иногда отделялись более крупные образования из дендритных частиц.

Отрыв пузырьков водорода и частиц металла с поверхности электрода приводил к колебаниям потенциала (рисунок 1). Амплитуда колебаний зависела от размера пузырьков газа и отрывающихся агрегатов из дендритных частиц.

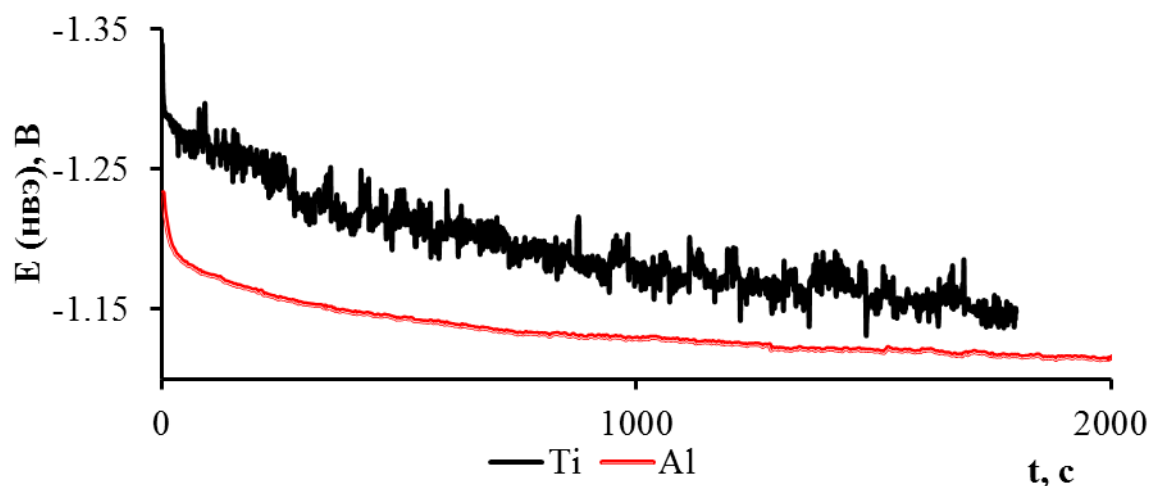


Рисунок 1. Изменение потенциала в процессе электроосаждения никеля из сульфат-хлоридного электролита на разных подложках при $K_i = 50$.

По объему выделявшегося газа определяли выход по току водорода и никеля, что позволило с помощью закона Фарадея рассчитать массу осадка никеля. Для определения массы диспергированных частиц раствор после электролиза фильтровали, осадок сушили и взвешивали. Затем рассчитывали долю диспергированного металла в общей массе металла ($\omega_{\text{дис}}$).

В таблице 1 представлены параметры, характеризующие процесс диспергирования никеля. С повышением тока (K_i) наблюдали увеличение доли диспергированных частиц металла, что коррелирует с ростом выхода по току водорода и интенсивностью газовой выделению. Это можно объяснить тем, что именно механическое воздействие образующихся пузырьков водорода приводит к отрыву мелких частиц никеля.

Природа материала катода не оказывала заметного влияния на процесс отрыва частиц. По-видимому, это связано с тем, что в течение переходного времени на катоде осаждается слой компактного никеля и последующий рост дендритных частиц происходит на нем.

Важную роль в возникновении и развитии эффекта диспергирования кроме процесса газовой выделению (размер пузырьков и скорость их отрыва) имеет изменение pH у поверхности электрода в процессе электроосаждения. С помощью молибденового индикаторного электрода было проведено измерение pH в непосредственной близости от границы раздела фаз (рисунок 2).

Таблица 1. Влияние материала катода и условий электролиза на параметры процесса диспергирования.

Раствор	Катод	Ки	Параметры процесса диспергирования				
			$\tau_{\text{дис}}$, мин	$\omega_{\text{дис}}$	Размер частиц*, мкм	Выход по току водорода	Диаметр пузырьков, мкм
Сульфат-хлоридный	Al	50	39	0,28	7 - 20	0,22	31
		100	35	0,87	3 - 10	0,62	31
	Ti	50	29	0,213	5 - 15	0,39	224
		100	32	0,342	5 - 10	0,52	200
Хлоридный	Al	50	56	0,21	5 - 15	0,40	26
		100	58	0,95	5 - 10	0,86	21
	Ti	50	59,5	0,245	5 - 15	0,36	295
		100	59,5	0,965	5 - 10	0,79	375

*Средний размер частиц диспергированного порошка после размола

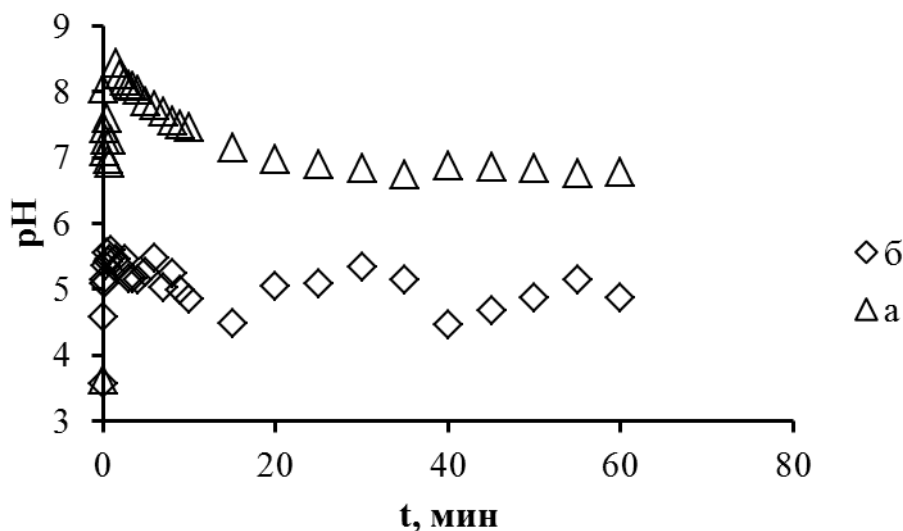


Рисунок 2. Изменение pH у поверхности алюминиевого катода во время электросаждения никеля в сульфат-хлоридном (а) и хлоридном (б) электролитах.

Уже в первые минуты после включения тока вследствие интенсивного выделения водорода происходит накопление анионов гидроксила у поверхности катода и pH увеличивается до значений, близких к pH гидратообразования никеля. Последующее снижение pH может быть связано с интенсивным перемешиванием пузырьками газа раствора вблизи электрода.

Частичная адсорбция труднорастворимых соединений на поверхности частиц способствует ослаблению когезии и возникновению процесса

диспергирования. Однако, сильное подщелачивание приэлектродного пространства, как в случае сульфат-хлоридного электролита, способствует сокращению продолжительности периода диспергирования (таблица 1).

При осаждении никеля на титановом электроде размер пузырьков водорода был почти на порядок больше, чем при осаждении на алюминии. С этим связаны отличия в морфологии дендритных частиц никеля (рисунок 3). При большом заполнении электрода крупными пузырьками газа поверхность, доступная для кристаллизации металла невелика, что приводит к образованию вытянутых дендритных частиц на титане. В случае интенсивного отрыва мелких пузырьков поверхность металла-основы чаще обновляется, что способствует осаждению кустообразных дендритов.

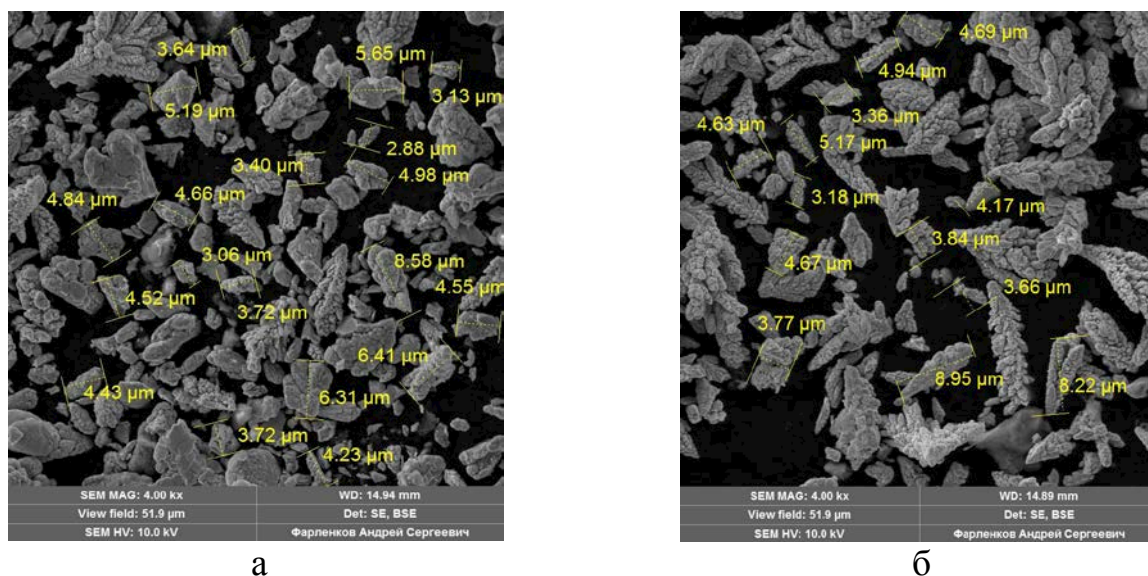


Рисунок 3. Морфология частиц никеля, полученных в сульфат-хлоридном электролите на катодах из алюминия (а) и титана (б), при $K_i = 100$.

Микроструктурные исследования осадков были выполнены с использованием оборудования центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

Список литературы

1. *Останина Т.Н., Патрушев А.В., Рудой В.М., Верещагина А.В., Никитин В.С., Фарленков А.С. // Известия СПбГТИ(ТУ). 2014. № 27(53). С. 22-27.*
2. *Патрушев А.В., Останина Т.Н., Трофимов А.А., Рудой В.М., Котельников И.В., Галиева И.И. // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Т.3: тез. докладов. Екатеринбург: Уральское отделение Российской академии наук, 2016, С. 431.*