

УДК 544.654.2

В.С. Никитин, Т.Н. Останина, В.М. Рудой, Ю.С. Баталова
(УрФУ ХТИ, г. Екатеринбург)

ВЛИЯНИЕ СИЛЫ ТОКА НА ПОРИСТОСТЬ ВЫСОКОРАЗВИТЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ НИКЕЛЯ

Порошки никеля используют при изготовлении электродов источников тока, а пористые осадки в качестве электродов при получении водорода электролизом. Достоинствами рыхлых осадков никеля, полученных электролизом, являются высокая степень чистоты металла и разветвленная дендритная форма частиц. Однако при электроосаждении в условиях постоянного тока наблюдается изменение плотности и пористости по толщине дендритных осадков никеля [1]. На свойства пористых электродов оказывают влияние как макро-, так и микропоры. Представляют интерес разделение макро- и микропористости в осадках, оценка изменения пористости по толщине осадка и в зависимости от времени электролиза. Для количественной оценки пористости осадков никеля и характера изменения ее во времени может быть использована феноменологическая модель, разработанная ранее для описания процесса формирования рыхлых осадков цинка и меди [2].

В условиях высоких диффузионных ограничений (заданный ток превышает предельный диффузионный ток) разряд металла происходит на вершинах малого радиуса кривизны. При этом плотность тока металла равна предельной плотности тока сферической диффузии, что позволяет рассчитать радиус вершин:

$$r_B(t) = \frac{Dc_0\nu_{Me}}{dy/dt}, \quad (1)$$

где D – коэффициент диффузии, c_0 – концентрация разряжающихся ионов, ν_{Me} – молярный объем металла.

Количество вершин дендритов в любой момент времени зависит от скорости роста сплошной гипотетической нити металла и реальной скорости роста рыхлого осадка (dy/dt):

$$N(t) = \frac{a_{Me} \cdot I \cdot \text{Вт}_{Me}^d(t)}{\rho_{Me} \cdot \pi \cdot r_B^2 \cdot dy/dt}, \quad (2)$$

где a_{Me} – электрохимический эквивалент металла; I – сила тока; ρ_{Me} – плотность металла; Вт_{Me}^d – дифференциальный выход по току металла.

Дифференциальный выход по току металла Вт_{Me}^d характеризует скорость процесса восстановления ионов металла в конкретный момент времени. Дифференциальный выход по току водорода $\text{Вт}_{H_2}^d$ определяли по объему выделившегося газа ΔV_{H_2} за малый интервал времени Δt , а затем рассчитывали Вт_{Me}^d :

$$\text{Вт}_{\text{Me}}^{\text{d}}(t) = 1 - \text{Вт}_{\text{H}_2}^{\text{d}}(t) = 1 - 2 \cdot \Delta V_{\text{H}_2}(t) F / (\vartheta I \cdot \Delta t), \quad (3)$$

где ϑ – молярный объем газа.

Полученные значения $r_{\text{B}}(t)$ и $N(t)$ позволили рассчитать площадь, занимаемую дендритами металла на поверхности осадка в момент времени (t) :

$$S_{\text{Ni}}(t) = \pi r_{\text{B}}^2(t) \cdot N(t) \quad (4)$$

На фото поверхности электрода с осадком выделяли K участков площадью σ , на которых определяли количество (n_j) и диаметр макропор (d_j). Долю внешней поверхности осадка, занятой макропорами в любой момент времени, оценивали по уравнению:

$$\theta_{\text{макро}}(t) = \frac{S_{\text{макро}}(t)}{S_{\text{oc}}(t)} = \frac{\sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^{N_{\sigma}} \frac{\pi d_j^2}{4} n_j}{K \sigma}. \quad (5)$$

Здесь N_{σ} – количество макропор разного диаметра на участке площадью σ .

Площадь поверхности фронта роста осадка в каждый момент времени равна:

$$S_{\text{oc}}(t) = \frac{\pi(d_0 + 2y(t))^2}{4} + \pi(d_0 + 2y(t)) \cdot (H + y(t)), \quad (6)$$

где y – толщина рыхлого слоя, d_0 и H – диаметр и высота цилиндрического электрода.

Используя экспериментальные данные по доли макропор, определяли площадь, занятую макропорами:

$$S_{\text{макро}}(t) = S_{\text{oc}}(t) \cdot \theta_{\text{макро}}(t), \quad (7)$$

а с учетом площади металла находили площадь микропор:

$$S_{\text{микро}}(t) = S_{\text{oc}}(t) - S_{\text{Ni}}(t) - S_{\text{макро}}(t). \quad (8)$$

Доля микропор составляет:

$$\theta_{\text{микро}}(t) = S_{\text{микро}}(t) / S_{\text{oc}}(t). \quad (9)$$

Площадь всех пор на поверхности осадка в момент времени t :

$$S_{\text{общ}}(t) = S_{\text{oc}}(t) - S_{\text{Ni}}(t) = S_{\text{макро}}(t) + S_{\text{микро}}(t), \quad (10)$$

а общая пористость:

$$\beta_{\text{общ}}(t) = \theta_{\text{макро}}(t) + \theta_{\text{микро}}(t). \quad (11)$$

Цель настоящей работы заключалась в оценке изменения микро- и макропористости рыхлых осадков никеля во времени с помощью феноменологической модели при электроосаждении в режиме задания постоянного тока.

Рыхлые осадки никеля получали из сульфат-хлоридного электролита, содержащего 0,24 М NiSO₄, 2,22 М NaCl и 0,62 М NH₄Cl. В качестве рабочего электрода использовали никелевую проволоку диаметром $d_0 = 1,9$ мм и высотой $H = 6,4$ мм. Нерабочую поверхность рабочего электрода изолировали лентой из политетрафторэтилена. Электроосаждение проводили в течение 5 часов.

Для исследования использовали установку, позволяющую одновременно с электрохимическими измерениями проводить видеозапись процесса роста осадка на видеокамеру и осуществлять сбор выделяющегося водорода в бюретку, расположенную над рабочим электродом.

С помощью электрохимической станции Solartron 1280С задавали ток I , превышающий в 3 и 9 раз предельный диффузионный ток I_d на электроде с гладкой поверхностью.

Расчеты по модели показали, что в режиме задания постоянного тока наблюдается уменьшение доли микропор и увеличение доли макропор по толщине дендритного осадка никеля (рис. 1). При этом доля микропор от общей пористости осадка значительно больше, чем доля макропор. Увеличение задаваемой силы тока приводит к увеличению времени активного роста и формированию более пористых осадков (рис. 1б).

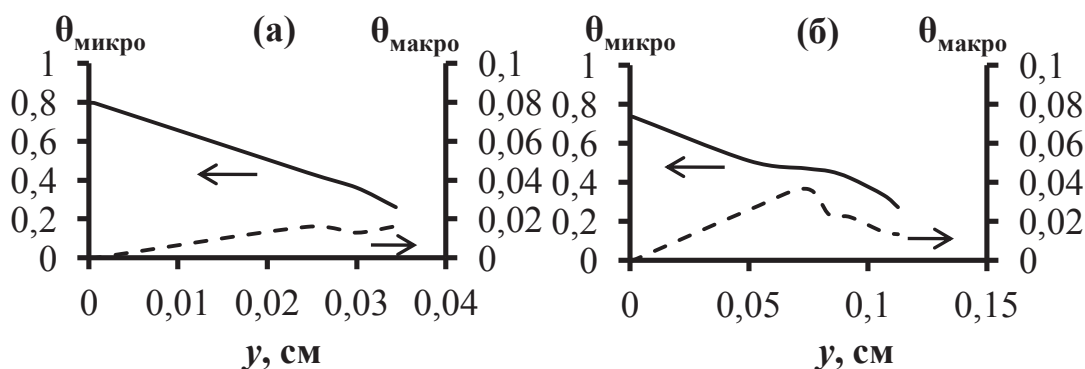


Рисунок 1. Изменение микро- и макропористости по толщине рыхлого осадка никеля, полученного при разном соотношении I / I_d : (а) – 3, (б) – 9.

Для оценки однородности физических свойств осадков рассчитывали изменение общей пористости ($\beta_{\text{общ}}^d$), используя экспериментальные данные по изменению во времени толщины рыхлого слоя и объема выделившегося водорода:

$$\beta_{\text{общ}}^d = 1 - \frac{\Delta m_{\text{ос}}}{\rho_{\text{Me}} \cdot \Delta V_{\text{ос}}} \quad (12)$$

где $\Delta m_{\text{ос}}$ и $\Delta V_{\text{ос}}$ – изменение, соответственно, массы и габаритного объема осадка.

Массу осадка $m_{\text{ос}}$ рассчитывали по закону Фарадея с учетом выхода по току и количества электричества.

Габаритный объем рыхлого осадка $V_{\text{ос}}$ определяли как разницу объемов электрода с осадком и исходного электрода:

$$V_{\text{ос}}(t) = \left(\frac{\pi(d_0 + 2y(t))^2}{4} - \frac{\pi d_0^2}{4} \right) \cdot (H(t) + y(t)). \quad (13)$$

Полученные результаты (рис. 2а) свидетельствуют о том, что общая пористость рыхлых осадков никеля уменьшается со временем. При увеличении силы тока осадки никеля становятся более пористыми за счет образования более разветвленных дендритов с меньшим радиусом вершин.

Рассчитанные значения дифференциальной пористости осадков никеля коррелируют с модельными расчетами (рис. 2б), что свидетельствует о применимости модели для количественной оценки пористости рыхлых осадков никеля.

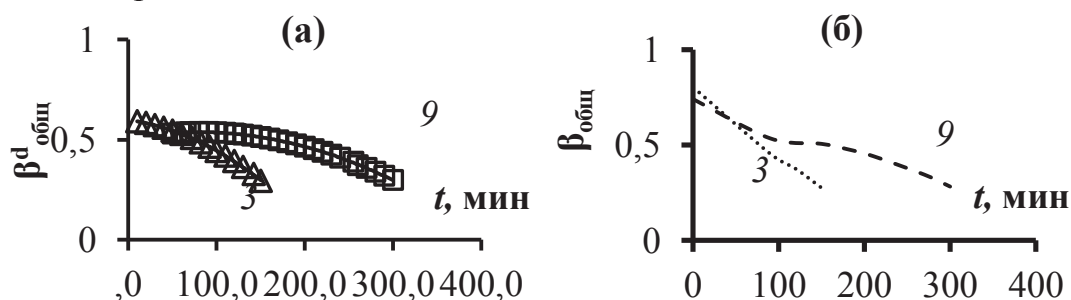


Рисунок 2. Изменение общей пористости никелевого осадка во времени по модельным расчетам (а) и дифференциальной пористости (б). Цифрами обозначено отношение I / I_d .

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0836-2020-0037.

Список литературы

1. Даринцева, А.Б., Патрушев, А.В., Останина, Т.Н., Малков, В.Б. // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. С. 62-66.
2. Ostanina, T.N., Rudoi, V.M., Patrushev, A.V., Darintseva, A.B., Farlenkov, A.S. // J. Electroanal. Chem. 2015. V. 750. P. 9-18.