

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

*на правах рукописи*

Никитин Вячеслав Сергеевич

Формирование рыхлых осадков цинка при  
стационарных и нестационарных режимах электролиза

Специальность 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и  
защита от коррозии

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, профессор  
Останина Татьяна Николаевна

Екатеринбург 2018

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	10
1.1 Особенности электролитического метода получения рыхлых осадков металлов .....	10
1.2 Влияние режима электролиза на динамику электроосаждения и свойства рыхлых осадков .....	15
1.2.1 Электроосаждение рыхлых осадков в потенциостатических условиях .....	15
1.2.2 Электроосаждение рыхлых осадков в гальваностатических условиях .....	19
1.2.3 Электроосаждение рыхлых осадков в условиях гальванодинимического электролиза .....	24
1.2.4 Электроосаждение рыхлых осадков в условиях импульсных режимов электролиза .....	25
1.3 Обзор методов определения поверхности порошков и рыхлых осадков .....	31
1.3.1 Методы определения поверхности порошков .....	31
1.3.2 Методы оценки поверхности осадков <i>in situ</i> .....	33
1.4 Заключение по обзору литературных источников .....	36
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	37
2.1 Объекты исследования .....	37
2.2 Методика электрохимических измерений.....	37
2.3 Методика изучения динамики роста рыхлых осадков.....	42
2.4 Микроструктурные исследования.....	47
2.5 Статистическая обработка результатов измерений.....	47
ГЛАВА 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОЩАДИ ПОВЕРХНОСТИ РЫХЛЫХ ОСАДКОВ МЕТАЛЛОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ.....	49

3.1 Измерение поверхности рыхлых осадков металлов с помощью метода хронопотенциометрии при постоянном токе .....	50
3.2 Измерение поверхности рыхлых осадков металлов с помощью метода импедансной спектроскопии.....	62
3.3 Сравнительная характеристика разных методов измерения площади поверхности рыхлых осадков .....	68
3.4 Заключение к главе 3 .....	72
<b>ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ НЕСТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОЛИЗА НА ФОРМИРОВАНИЕ РЫХЛЫХ ОСАДКОВ ЦИНКА.....</b>	<b>73</b>
4.1 Методика расчета физических характеристик рыхлого осадка и выхода по току на основе экспериментальных данных .....	74
4.2 Электроосаждение рыхлых осадков цинка в стационарном и импульсном режимах задания тока .....	77
4.2.1 Стационарный режим задания тока .....	78
4.2.2 Импульсный режим задания тока .....	84
4.3 Электроосаждение рыхлых осадков цинка при постоянном потенциале и в импульсном режиме задания потенциала.....	89
4.3.1 Стационарный режим задания потенциала .....	90
4.3.2 Импульсный режим задания потенциала .....	93
4.4 Расчет структурных характеристик рыхлых осадков цинка с помощью феноменологической модели .....	97
4.5 Влияние параметров импульсных режимов электролиза на динамику роста и свойства рыхлых осадков цинка .....	103
4.5.1 Импульсный режим задания тока .....	104
4.5.2 Импульсный режим задания потенциала .....	112
4.6 Заключение к главе 4 .....	119
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>120</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>122</b>

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы исследования

Порошки цинка находят широкое применение в различных отраслях промышленности, например, в химической энергетике при производстве химических источников тока (ХИТ) [1-3], лакокрасочной промышленности в цинкнаполненных покрытиях [4-5], гидрометаллургии для очистки растворов от примесей методом цементации [6] и в других сферах. В зависимости от назначения порошков они должны содержать частицы различного размера и формы. Для достижения высоких разрядных характеристик серебряно-цинковых биполярных батарей необходимы высокопористые цинковые электроды, которые изготавливают из порошков с высокой удельной поверхностью [7]. Такие электроды позволяют снизить перенапряжение электродов ХИТ, сохраняя их производительность [8]. При использовании порошков цинка, содержащих дендритные частицы, становится возможным уменьшение содержания пигмента в цинкнаполненных композиционных покрытиях при сохранении их защитных свойств.

Для производства порошков цинка используют различные методы. Преимуществами электролитического способа получения рыхлых осадков цинка является разветвленная дендритная форма частиц и возможность регулирования их размера путем изменения параметров электролиза. В зависимости от условий электроосаждения возможно образование широкого спектра структур, в том числе рыхлых и шероховатых осадков, высокопористых металлических пен.

Электрокристаллизация металла в форме рыхлого осадка возможна при наличии у поверхности электрода высокого уровня диффузионных ограничений по доставке разряжающихся ионов, поэтому несомненный интерес представляет собой изучение импульсных режимов электролиза, в ходе которых происходят периодические изменения концентрации разряжающихся ионов у поверхности электрода.

Основные характеристики металлических порошков формируются в процессе электролиза, поэтому большое значение имеет исследование динамики роста и разработка достоверных методов оценки площади поверхности и свойств рыхлого осадка непосредственно на электроде.

Актуальной проблемой является управление процессом электроосаждения для формирования рыхлых осадков металлов с заданными свойствами. Для решения этой задачи в настоящей работе исследованы процессы электроосаждения цинка в условиях стационарных и импульсных режимов тока и потенциала и предложены критерии, определяющие изменение свойств рыхлых осадков цинка.

### **Степень разработанности темы исследований**

В настоящее время исследовано влияние состава раствора, величины тока или потенциала на динамику роста рыхлых осадков, морфологию частиц и технологические свойства получающихся порошков металлов. Установлено, что наряду с условиями, общими для всех процессов формирования рыхлых осадков, существенную роль играет природа осаждаемого металла. Разработаны модели, позволяющие описать динамику роста рыхлых осадков и прогнозировать их свойства при постоянном токе или потенциале. Известны работы по исследованию влияния режимов импульсного электролиза в условиях, близких к предельному диффузионному току, на морфологию осадков ряда металлов. В большинстве работ время импульсов и пауз составляло доли секунды, что недостаточно для существенных изменений концентрации у поверхности электрода. В литературе отсутствуют данные по влиянию интенсивных (высокие значения токов) импульсных режимов на динамику роста рыхлых осадков и выход по току металла. Нет данных по изменению морфологии и свойств рыхлых осадков в процессе импульсного электролиза, что важно с точки зрения получения однородных по структуре рыхлых осадков в ходе длительного электролиза.

Работа выполнена при финансовой поддержке постановления № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.А03.21.0006, а также при

финансовой поддержке Минобразования РФ в рамках базовой части государственного задания, проект №4.9514.2017/БЧ.

### **Цель работы**

Установление количественных закономерностей формирования рыхлых осадков цинка в процессе стационарных и импульсных режимов электролиза.

### **Задачи исследования:**

1. Разработать методику оценки площади поверхности рыхлых осадков *in situ* (без удаления с электрода).
2. Провести анализ изменения морфологии и физических свойств рыхлых осадков цинка при стационарных и импульсных режимах контроля тока и потенциала.
3. Оценить влияние водорода на процесс роста рыхлых осадков цинка.
4. Исследовать влияние параметров импульсного режима задания тока и потенциала на динамику роста и свойства рыхлых осадков цинка.

### **Научная новизна и теоретическая значимость работы**

1. Обоснована возможность измерения *in situ* площади электрохимически активной поверхности и свойств рыхлого осадка металла с помощью электрохимических методов. Показано, что масштабным фактором, определяющим разрешающую способность метода измерения, является толщина диффузионного слоя.

2. Получено скейлинговое соотношение, которое позволило установить, что поверхность рыхлого осадка сохраняет фрактальные свойства вплоть до масштаба 10 нм. Определена фрактальная размерность рыхлых осадков цинка и меди.

3. Установлено, что при импульсном задании тока скорость роста осадка с течением времени уменьшается, что приводит к скачкообразному увеличению плотности вплоть до образования компактного металла (скорлупы) на поверхности рыхлого осадка. При импульсном задании потенциала скорость роста постоянна, а плотность рыхлого осадка увеличивается монотонно в течение всего процесса.

4. Показано, что уменьшение скорости роста и изменение плотности рыхлых осадков цинка в импульсных режимах, по сравнению с электролизом при постоянном токе или потенциале, связано со снижением диффузионных ограничений вследствие периодических изменений концентрации разряжающихся ионов у поверхности и в глубине рыхлого осадка.

5. Предложены и обоснованы критерии, характеризующие влияние параметров импульсных режимов на морфологию и свойства рыхлых осадков цинка.

### **Практическая значимость работы**

1. Разработана методика, позволяющая определять площадь электрохимически активной поверхности высокоразвитых пористых электродов *in situ* для оценки их эффективности.

2. Предложенные в работе критерии позволяют прогнозировать условия получения рыхлых осадков заданной структуры и свойств при интенсивных импульсных режимах электролиза.

### **Методология и методы исследования**

Для решения поставленных задач были использованы современные электрохимические (вольтамперометрия, хронопотенциометрия, хроноамперометрия и импедансная спектроскопия) и физические методы (метод БЭТ, волюмометрические измерения). Морфологию осадков изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Методика измерения площади электрохимически активной поверхности электрода с рыхлым осадком металла *in situ* методом хронопотенциометрии и импедансной спектроскопии.

2. Экспериментальные зависимости изменения скорости роста осадка и дифференциального выхода по току цинка в процессе стационарных и импульсных режимов электролиза.

3. Закономерности изменения морфологии частиц, плотности и пористости рыхлых осадков цинка в процессе импульсного электролиза.

### **Личный вклад автора**

Планирование и выполнение экспериментов, анализ и обработка полученных данных, подготовка научных публикаций. Постановка цели и задач исследований, обсуждение полученных результатов проведено автором совместно с научным руководителем. Микрофотографии частиц рыхлых осадков металлов были получены методом растровой электронной микроскопии аспирантом А. С. Фарленковым; в анализе микрофотографий принимал участие к.т.н. С. Л. Демаков. Обработку значений выхода по току цинка осуществляли методом интервального анализа совместно с сотрудником ИММ УрО РАН С. И. Кумковым.

**Достоверность результатов** обеспечивается применением сертифицированного оборудования, достоверных и аттестованных методик выполнения измерений, использованием математико-статистических методов для расчета погрешностей при оценке адекватности экспериментальных данных теоретическим положениям.

### **Апробация результатов и публикации**

По материалам диссертации опубликовано **14** научных работ, в том числе **7** статей в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК, и зарубежных журналах, индексируемых в научных базах Scopus и Web of Science, **7** тезисов докладов всероссийских и международных конференций.

Результаты работы доложены и обсуждены на II Научно-технической конференции магистрантов, аспирантов и молодых ученых «Химия в федеральных университетах» (Екатеринбург, 2014); IX Международной конференции молодых ученых по химии «Менделеев-2015» (Санкт-Петербург, 2015); X Международном Фрумкинском симпозиуме по электрохимии (Москва, 2015); IX Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа с международным участием и молодежной научной школой (Екатеринбург, 2016); XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); III Международной научной конференции молодых ученых «Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов» (Энгельс, 2017);



Первой Международной конференции по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов) (Екатеринбург, 2017).

## **ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ**

При задании определенных условий в процессе электролиза в водных растворах электролитов металл осаждается в виде рыхлого осадка, состоящего из мелких дендритных частиц. После счистки рыхлого осадка с электрода и следующих за этим операций промывки и сушки получают металлические порошки. Технологические свойства электролитического порошка (гранулометрический состав, насыпная плотность, текучесть, прессуемость, формуемость, удельная поверхность и форма частиц) формируются на стадии электролиза [8]. На свойства рыхлых осадков металлов оказывают влияние различные факторы: природа и состав электролита (концентрация разряжающихся ионов и проводящего фона) [9-12], наличие добавок [13-16], шероховатость катода-основы [17-18], температура [19] и наиболее существенное влияние – режим электролиза [16, 20-25]. В промышленности металлические порошки получают электролизом в условиях задания постоянного тока. При этом форма и размер дендритных частиц зависит от величины задаваемого тока и времени роста осадка [26]. С точки зрения получения однородных по гранулометрическому составу порошков интерес представляет проведение электролиза при постоянном потенциале [20, 27] или в условиях линейной развертки тока [28-31]. Наименее изучены процессы электроосаждения рыхлых осадков в нестационарных, импульсных режимах электролиза [21-22, 32-34], тогда как именно такие режимы открывают широкие возможности для получения осадков, различных по морфологии и свойствам.

### **1.1 Особенности электролитического метода получения рыхлых осадков металлов**

Условия электроосаждения различных металлов в форме рыхлых осадков, зависимость скорости роста таких осадков и технологических свойств порошков от параметров электролиза подчиняются общим закономерностям.

Причины кристаллизации металлов в форме рыхлых катодных осадков изучали многие ученые [20, 27, 35-38]. Одним из главных условий образования рыхлых осадков является достижение предельной диффузионной плотности тока разряда металла с одновременным уменьшением концентрации разряжающихся ионов в прикатодном слое до нуля. В ряде электролитов при этом возможна пассивация отдельных граней кристаллов осадка, приводящая к росту новых кристаллов на других поверхностях, часть из которых также снова пассивируется [35], и это чередование приводит к образованию рыхлого осадка. В условиях высоких диффузионных ограничений (например, при задании токов, превышающих предельный диффузионный на исходном электроде) происходит смещение катодного потенциала вплоть до потенциала другого процесса, например, выделения водорода в водном электролите [39]. Диггль, Деспич и Бокрис [20] предположили, что на поверхности электрода в условиях контролируемых диффузией, происходит преимущественный рост вершин винтовых дислокаций.

Барабоскин А. Н. [36] предложил два критерия (полевой ( $S_E$ ) и термодинамический ( $S_\mu$ )) для описания морфологической устойчивости поверхности осадка в процессе электролиза в расплавленных средах. Для получения металла в дендритной форме необходимо, чтобы их значения в определенных условиях приводили к нарушению устойчивости плоского фронта роста металлического осадка, к резкому огрублению его поверхности, и, вследствие этого, к росту дендритов. В соответствии с этими критериями можно выделить факторы, облегчающие образование рыхлого осадка. Это снижение концентрации ионов металла и температуры электролита и присутствие хорошо проводящего фона.

Для характеристики условий гальваностатического электролиза А. В. Помосов [40] ввел понятие коэффициента истощения, определяемого как

отношение заданного тока ( $I$ ) к предельному диффузионному ( $I_{пр}$ ) на гладком электроде:  $K_i = I / I_{пр}$ . Из водных растворов металл кристаллизуется в форме дендритов при  $K_i > 1$ .

Деспич, Диггль и Бокрис [37], проводя исследования процессов электрокристаллизации дендритных осадков в потенциостатических условиях, пришли к выводу, что образование порошкообразных осадков происходит при достижении так называемого критического перенапряжения. В связи с этим были введены такие количественные критерии, характеризующие образование дендритов, как критический ток  $i_c$ , соответствующий предельному току линейной диффузии  $i_{пр}$ , и критическое перенапряжение  $\eta_c$ . Таким образом, формирование дендритов будет зависеть от соблюдения следующих соотношений:

$$i_c \geq i_{пр}, \quad (1.1)$$

$$-\eta_c \geq \frac{RT}{\alpha F} \ln \left( \frac{i_{пр}}{i_0} \right), \quad (1.2)$$

где  $i_0$  – плотность тока обмена металла, А/м<sup>2</sup>;  $R$  – газовая постоянная, Дж/(К · моль);  $T$  – температура, К;  $\alpha$  – коэффициент переноса;  $F$  – постоянная Фарадея, Кл/моль.

Попов с сотрудниками [27, 38] дополнили понятие о критическом перенапряжении, введя понятие индукционного времени образования дендритов  $t_i$ , в течение которого происходит осаждение компактного металла со скоростью, равной  $i_{пр}$ . Критическое перенапряжение образования рыхлого осадка соответствует минимальной величине перенапряжения, когда его рост начинается сразу, без индукционного времени.

Начиная с середины XX века, в ходе многочисленных исследований была установлена связь технологических параметров электролиза со свойствами готового порошка. Большой вклад в исследование этого вопроса внесли А. В. Помосов и И. Б. Мурашова с сотрудниками, изучив влияние перемешивания [41], плотности тока и материала катода [17] на электрокристаллизацию порошкообразной меди, а также влияние параметров электролиза (величина

задаваемого тока, температура, время осаждения) на выход по току и дисперсность никелевого порошка [26]. Было установлено, что при увеличении концентрации ионов металла и температуры, снижении плотности тока, введении перемешивания и циркуляции электролита выход по току при получении рыхлых осадков меди и никеля повышается. Кроме того, было показано, что введение хлорид-ионов в количестве 0,1 г/л повышает на 7 % выход по току порошкообразной меди [15], а на выход по току порошка никеля существенно влияет рН электролита [12].

Вместе с тем встал вопрос о получении порошков, однородных по размеру, структуре и свойствам. Авторами [42] было показано, что порошки меди однородной структуры образуются в условиях задания постоянного потенциала. При уменьшении концентрации меди и увеличении перенапряжения получали более тонкодисперсные порошки [9]. Но применить этот способ на практике не представляется возможным из-за сложности аппаратного оформления.

В ряде работ представлены результаты исследований, направленные на получение однородных мелкодисперсных осадков в гальваностатических условиях. Было установлено, что добавка в электролит поливинилового спирта [13], сурьмы [14] или хлорид-ионов [15] увеличивает дисперсность медного порошка. Большое влияние на дисперсность влияет форма подложки. При осаждении на сетку из меди дисперсность готового порошка увеличивается примерно в 3 раза по сравнению с цельнометаллическим катодом [18].

Впервые в работах Помосова А. В. и Мурашовой И. Б. [16, 25-26] было показано, что при получении рыхлых осадков металлов в условиях задания постоянного тока размер и форма частиц рыхлого осадка зависит от времени электролиза. Со временем частицы на фронте роста рыхлого осадка укрупняются вплоть до образования сростков компактного металла. Это приводит к получению порошка, неоднородного по гранулометрическому составу [43-45].

Сербскими исследователями было изучено влияние концентрации серной кислоты на свойства и структуру дисперсной меди в потенциостатическом режиме [46]. Уменьшение концентрации кислоты вело к увеличению количества

растущих дендритов и увеличению удельной поверхности порошка при одинаково пропущенном количестве электричества. Nekouei Rasoul Khayyam с коллегами [10-11] исследовали влияние концентрации ионов меди и серной кислоты сульфатно-кислого электролита и различных добавок на получение нанопорошков меди. Установлено [19], что с увеличением концентрации ионов металла и температуры морфология дендритных осадков меняется от типа «цветной капусты» до отдельных сферических агломератов.

Проведены исследования влияния дополнительного поля силы тяжести на выход по току и размер порошка [47]. При наложении гравитационного поля силы тяжести в тех же условиях выход по току увеличивается на 20 % и при этом немного уменьшается размер частиц.

В работе Русева [48] рассмотрено влияние различных параметров на форму и размер частиц медных электролитических порошков. Приведены результаты, показывающие, что частицы меди состоят из двумерных и трехмерных кристаллов. С повышением концентрации металла, уменьшением концентрации серной кислоты, уменьшением плотности тока и введением перемешивания возрастает доля трехмерных кристаллов с пирамидальными и округлыми вершинами. Также увеличивается размер частиц с 10–30 до 90 мкм.

Первые работы по изучению процесса рыхлых осадков цинка были проведены Кудрявцевым Н. Т. [35, 49]. Позже в работах Бокриса, Деспича, Диггля и др. [37-38] был подробно изучен механизм образования и рост дендритных осадков цинка, влияние на этот процесс условий электролиза (концентрация и температура электролита, величина задаваемого потенциала), исследована морфология рыхлых осадков [50].

Интерес к получению электролитических рыхлых осадков цинка из цинкатных электролитов возрос в последнее время в связи с переработкой цинковых отходов, производством электродов для цинк-серебряных источников тока и цинкнаполненных композиционных материалов. Иранские исследователи [1, 51] изучили влияние таких технологических параметров, как плотность тока, концентрация ионов металла и фонового электролита на выход по току, удельную

поверхность, морфологию частиц цинка, полученных электролизом из цинкатного электролита. Из приведенных авторами результатов [1, 51] следует, что чем выше плотность тока и концентрация цинката в рабочем растворе, тем больше удельная поверхность цинкового порошка. В работе Shafiq ullah и др. [7] были подобраны условия для получения однородных (1–2 мкм) цинковых порошков из цинкатных электролитов с разными концентрациями цинка и щелочи.

В целом можно отметить, что в настоящее время изучено влияние условий электролиза на технологические свойства металлических порошков, полученных в условиях постоянного тока или потенциала. Однако приведенные результаты характеризуют свойства уже готового продукта, то есть удаленного с катода рыхлого осадка, прошедшего дополнительную обработку (промывка, размол). Свойства порошков формируются на стадии электролиза, поэтому большое значение для их прогнозирования имеют исследования динамики роста и свойств рыхлых осадков, измеренных *in situ*.

## **1.2 Влияние режима электролиза на динамику электроосаждения и свойства рыхлых осадков**

### **1.2.1 Электроосаждение рыхлых осадков в потенциостатических условиях**

Впервые закономерности процесса электроосаждения дендритных осадков серебра из расплава  $\text{AgNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NaNO}_3$  исследовали в 1962 году Бартон и Бокрис [52]. Было установлено, что имеется нижний порог зарождения дендритов, связанный с плотностью тока и концентрацией металла. Кроме того, путем экстраполяции зависимости длины дендритов от времени к нулю был обнаружен некоторый индукционный период, в течение которого не происходит наблюдаемого через микроскоп роста дендритов. Этот период тем больше, чем меньше величина задаваемого потенциала. При этом зависимость длины дендритов от времени имеет линейный характер, а скорость их роста постоянна,

что позволяло предсказывать их длину и радиус вершины в зависимости от различных факторов.

На основе полученных данных Бартон и Бокрис [52] предложили модельное описание процесса роста дендритных осадков в условиях потенциостатического электролиза, справедливое для малых области перенапряжений  $|\eta| \ll RT / (zF)$ . По мнению авторов, экспериментально измеряемое перенапряжение ( $\eta$ ) включает в себя затруднения на стадии доставки, разряда и кристаллизации. Основная идея модели состоит в том, что при постоянном потенциале радиус вершин ( $r_B$ ) дендритов принимает оптимальное значение, при котором скорость роста является максимальной:

$$\left(\frac{dy}{dt}\right)_{\max} = \frac{(zF)^2 D_i C_0}{8\gamma RT} \eta^2, \quad (1.3)$$

где  $\gamma$  – удельная поверхностная энергия, Дж/м<sup>2</sup>;  $z$  – число электронов;  $D_i$  – коэффициент диффузии ионов, м<sup>2</sup>/с;  $C_0$  – концентрация разряжающихся ионов, моль/м<sup>3</sup>.

Таким образом, скорость роста дендритов увеличивается пропорционально квадрату приложенного перенапряжения.

В 1969 году Диггль, Деспич и Бокрис [20] исследовали механизм образования и роста дендритов цинка в цинкатых растворах на сферических электродах в потенциостатических условиях. Авторы установили, что, как и в случае с серебром, при постоянном потенциале зависимость длины дендритов во времени имеет линейный характер. При этом дендриты растут быстрее с увеличением потенциала, температуры или концентрации разряжающихся ионов металла при сохранении постоянных значений других параметров. Было выявлено два времени зарождения:  $\tau_i$ , по истечении которого появляются видимые под микроскопом дендриты, и  $\tau_d$ , полученное в результате экстраполяции зависимости  $y-t$  на ноль по оси  $y$  (рис. 1.1). Анализ экспериментальных данных показал, что  $\tau_i > \tau_d$ . Впоследствии авторы [53] установили, что добавка свинца может сильно тормозить образование и рост дендритов цинка.



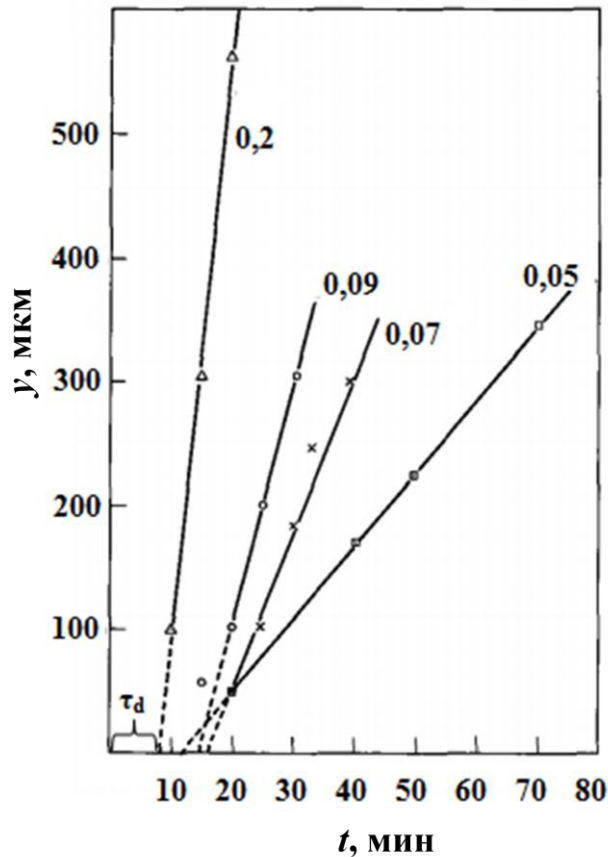


Рисунок 1.1 – Зависимость длины дендритов цинка ( $y$ ) от времени потенциостатического электролиза. На графике указаны концентрации цинката в моль/л. Условия электролиза:  $\eta = -100$  мВ,  $T = 35$  °С [20]

Диггль, Деспич и Бокрис [20] получили уравнение, описывающее зависимость длины дендритов от времени при постоянном перенапряжении:

$$\frac{y - y_0}{i_0 u(\eta)} + \frac{r_b \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta\right)}{i_{np} u(\eta)} \ln \frac{y}{y_0} = \frac{V_{Me}}{z F} t, \quad (1.4)$$

где  $y_0$  – начальная высота неровности поверхности, м;  $V_{Me}$  – мольный объем металла, м<sup>3</sup>/моль;  $u(\eta)$  – безразмерная константа, определяющаяся заданным перенапряжением.

Согласно исследованиям Деспича [54], в области предельного диффузионного тока, где наклон поляризационной кривой не зависит от приложенного перенапряжения, дендриты некоторое время после зарождения

( $r_B / y \gg 10^3$ ) остаются невидимыми и представляют собой элементы огрубления поверхности электрода, развивающиеся по экспоненциальному закону. Для периода видимого роста дендритов ( $r_B / y < 10^3$ ), то есть для больших значений  $y$ , длина дендритов линейно зависит от времени:

$$y = y_0 + i_0 u(\eta) \frac{V_{Me}}{zF} t. \quad (1.5)$$

Выведенные соотношения были экспериментально проверены на примере кристаллизации дендритного осадка цинка в системе  $Zn / Na_2[Zn(OH)_4], NaOH$ . Экспериментальные данные хорошо согласуются с расчетом по ур. (1.5) [20].

Равномерное удлинение дендритов при электролизе имеет важное прикладное значение. Оно определяет однородную структуру осадка независимо от времени электролиза. Такие осадки в процессе послеэлектролизной обработки образуют монодисперсные порошки с частицами однородной формы и размеров. При этом размер частиц можно изменять, поддерживая разные значения перенапряжения.

Изучением роста дендритов металлов в потенциостатическом режиме активно занимались сербские исследователи. Попов с коллегами [27, 38, 55] проанализировали осаждение меди и цинка при различных перенапряжениях. При исследовании образования осадков меди в области площадки предельного диффузионного тока [27] авторы наблюдали было замечено соблюдение прямолинейной зависимости  $\lg(I_{L,t} - I_{L,0})$  от времени  $t$  ( $I_{L,t}$  – предельный диффузионный ток в момент времени  $t$ ,  $I_{L,0}$  – начальный предельный диффузионный ток).

$$\lg(I_{L,t} - I_{L,0}) = \lg Y + \frac{1}{6} g \eta^2 t, \quad (1.6)$$

где  $Y, g$  – константы.

При задании больших перенапряжений [27] наблюдалось осаждение дендритов на вершинах неровностей поверхности. Было установлено, что наклон линейной зависимости  $\lg(I_{L,t} - I_{L,0}) - t$  зависит от квадрата приложенного перенапряжения  $\eta^2$ , и на полученной зависимости можно определить критический

потенциал образования дендритов в данной системе. Точно такая же зависимость наблюдалась при осаждении цинка [38] в условиях параллельного процесса выделения водорода. Объясняя механизм образования и роста осадков меди [55], авторы пришли к выводу, что имеется критический потенциал образования дендритов, который почти не изменяется от концентрации ионов металла, но при этом имеются различия индукционного времени.

Практического применения в промышленности потенциостатический метод электроосаждения рыхлых осадков не приобрел в связи с трудностью создания соответствующих источников тока. Проблемы связаны с резким скачком тока в момент включения и последующим его ростом в область бесконечно больших значений, что является недопустимым для промышленных источников питания.

### **1.2.2 Электроосаждение рыхлых осадков в гальваностатических условиях**

Исследования динамики роста дендритных осадков металлов в условиях задания постоянного тока описаны в ряде работ (свинец [56-59], серебро [59], медь [25, 56, 58], никель [56]). Согласно этим работам, процесс электроосаждения рыхлых осадков в гальваностатических условиях характеризуется общими закономерностями, а именно: скорость роста уменьшается во времени, процесс характеризуется периодом активного удлинения, а осадок – конечной толщиной. С повышением коэффициента истощения ( $K_i$ ) увеличивается конечная длина дендритов и скорость их роста, в растворах с большей концентрацией разряжающихся ионов металла конечная длина дендритов меняется мало, хотя время активного роста уменьшается. Существенное влияние на динамику электроосаждения дендритов оказывает материал катода [16] и природа осаждаемого металла [56]. При осаждении рыхлых осадков меди на чужеродных подложках (стеклоуглерод и титан) при сравнимых условиях гальваностатического электролиза дендриты растут быстрее и достигают большей

длины за время активного роста [16]. Экспериментальные исследования [56] показали, что скорость роста и конечная длина дендритов увеличивается в ряду никель-медь-свинец.

Первые теоретические модели электрокристаллизации дендритов в гальваностатических условиях были предложены Мурашовой А. Б. [16, 25], а также японскими исследователями во главе с Реити Аогаки [60-61].

Теория Аогаки и коллег [60-61] основана на том, что рост кристаллов металла и, соответственно, дендритов есть результат морфологической нестабильности поверхности электрода и возмущений в приэлектродном слое, контролируемых диффузией. Неустойчивость процесса массопереноса ионов вызывает нерегулярность кристаллической поверхности, которая, в свою очередь, усиливает неравномерность диффузионного потока. При этом предполагают, что концентрация разряжающихся ионов, плотность тока, перенапряжение и скорость роста осадка представляют собой волновые функции от координат  $(x, y, z)$  и времени осаждения  $(t)$ . Предлагается количественное описание кинетики роста рыхлых осадков в условиях стационарной [60] и нестационарной [61] диффузии к поверхности электрода. В соответствии с выведенными закономерностями [60], нерегулярность поверхности усиливается во времени по экспоненциальному закону:

$$Z(x, y, t) = Z^*(t) + \zeta^0 \exp[j(k_x x + k_y y)] \cdot \exp(Wt), \quad (1.7)$$

где  $Z(x, y, t)$  – уравнение, описывающее нарушение электродной поверхности;  $Z^*(t)$  – уравнение, описывающее плоскую, ненарушенную поверхность;  $\zeta^0$  – константа;  $k_x, k_y$  – параметры, характеризующие волновую функцию;  $j = \sqrt{-1}$  – мнимая единица;  $W$  – постоянная времени роста волновой функции.

Выведенное уравнение (1.7) хорошо описывает процесс усиления поверхностных неровностей на начальных стадиях развития осадка. Однако наблюдаемая в эксперименте зависимость длины дендритов от времени не подчиняется экспоненциальному закону. Авторы [60-61] с помощью предложенной теории рассчитали зависимость размера порошкообразных частиц

от концентрации разряжающихся ионов и температуры, однако прогнозирование размеров частиц порошка с помощью предложенных аналитических зависимостей сопряжено с определенными трудностями, поскольку требуется предварительное накопление большого количества экспериментального материала для каждой системы.

В работах Мурашовой и коллег [16, 25, 56] предлагалась модель развития рыхлого осадка, позволяющая определять скорость его роста в зависимости от условий электролиза. В условиях высоких диффузионных ограничений (при задании тока, превышающего предельный диффузионный ток на гладкой поверхности в несколько раз) разряд ионов металла на вершинах малого радиуса кривизны происходит в условиях сферической диффузии, на боковой поверхности дендритов протекает разряд ионов металла в условиях линейной диффузии и восстановление водорода. При этом в условиях задания постоянного тока падение напряжения на различных участках анод–поверхность катода с дендритным осадком (анод–поверхность выделения водорода  $U_{A-H}$ , анод–боковая поверхность осадка  $U_{A-B}$ , анод–вершины дендритов  $U_{A-V}$ ) равны. Для определения основных закономерностей, характеризующих динамику роста дендритного осадка, решали систему уравнений:

$$\begin{cases} I = i_B S_B + i_B S_B + i_H S_H + i_{\text{Э}} S_{\text{Э}} \\ U_{A-H} = U_{A-B} \\ U_{A-H} = U_{A-B} \end{cases} \quad (1.8)$$

В данной системе уравнений (1.8) первое представляет собой выражение для суммарного тока  $I$  на катодной поверхности, включающего в себя токи, характеризующие электроосаждение металла на вершинах дендритов ( $i_B S_B$ ), на боковой поверхности ( $i_B S_B$ ), на экранированных растущими стволами впадинах между дендритами ( $i_{\text{Э}} S_{\text{Э}}$ ) и ток разряда ионов водорода ( $i_H S_H$ ).

Рассчитанные зависимости изменения длины дендритов и перенапряжения от времени близки к экспериментальным, что подтверждает применимость модели для описания процесса роста дендритных осадков разных по природе металлов [56, 59, 62] с содержанием проводящего фона [25] и разным материалом

катода [16]. Модель позволила объяснить многие полученные ранее результаты по влиянию условий электролиза на скорость роста осадков и размер частиц порошка. При этом динамика роста дендритных осадков в соответствии с модельными представлениями зависит от трех групп параметров: кристаллизационные (количество дендритов, их размер, радиус вершин), кинетические (токи обмена и коэффициенты переноса металла и водорода) и диффузионные (предельный диффузионный ток и толщина диффузионного слоя), многие из которых трудно или невозможно определить. Кроме того, модель содержит допущения, в частности, дендриты имеют квадратное сечение с полусферой на вершине и плотность дендритов на единице поверхности фронта роста  $N$  остается постоянной в течение электролиза, что в действительности не совсем так.

Часть этих проблем была решена при создании модели роста дендритного осадка на цилиндрическом электроде. Для систем с единственным катодным процессом [57, 63] модель основана на следующих положениях. Весь заданный ток приходится на разряд металла, осуществляемый в слое на внешней поверхности рыхлого осадка, обращенной в раствор. Слой представляет собой фронт роста и состоит из полусферических вершин радиусом  $r_B$ . В процессе роста осадка меняется площадь фронта роста, но на единице площади фронта роста всегда участвует в кристаллизации  $N$  вершин с радиусом  $r_B$ . При заданном токе  $I$  и изменяющихся внешних размерах цилиндра габаритная плотность тока на фронте роста составляет  $i_T$ , а на единице поверхности фронта роста, в свою очередь, ток перераспределяется по  $N$  вершинам дендритов, таким образом:

$$i_B = \frac{i_T}{2\pi N r_B^2} = \frac{I}{2\pi N r_B^2 (d_0 + 2y) H}. \quad (1.9)$$

где  $d_0$ ,  $H$  – соответственно, начальный диаметр и высота цилиндрического электрода. Было получено уравнение, в котором учитывается начальная неровность поверхности  $y_0$ :

$$d_0 y + y^2 - (d_0 y_0 + y_0^2) = \frac{V_{Me} i_{np} K i d_0}{z F 2 \pi N r_B^2} t. \quad (1.10)$$

Для периода интенсивного роста дендритов, когда  $y \gg y_0$ , пренебрегают значением  $y_0$  и приходят к зависимости, показывающей, что длина дендритов увеличивается во времени пропорционально  $\sqrt{t}$ :

$$y = \frac{-d_0 + \sqrt{d_0^2 + \frac{2V_{Me}}{zF} \frac{d_0 K i i_{np}}{\pi N r_B^2} t}}{2}, \quad (1.11)$$

При включении тока, превышающего его предельное диффузионное значение  $i_{np}$ , разряд ионов металла может обеспечить перенос такого количества зарядов лишь в течение очень короткого времени  $\tau$ , называемого переходным. Если заданный ток  $I$  больше  $I_{np}$  в несколько раз, то период  $\tau$  может длиться доли секунды. По истечении этого времени концентрация ионов металла у поверхности электрода становится пренебрежимо малой. Потенциал электрода резко смещается в область отрицательных значений, обеспечивая этим включение в электродные процессы выделения водорода за счет восстановления ионов  $H^+$  или молекул воды.

Однако данное соотношение не учитывает, что, кроме роста ветвей дендрита в длину, происходит их утолщение. Это делает величину  $N$  довольно неопределенной, поскольку доля тока, которая идет на разряд ионов металла на боковых частях дендритов, меняется по мере роста осадка.

Для большинства металлов необходим учет изменения выхода по току в связи с параллельным выделением водорода со всей поверхности рыхлого осадка. Учет изменения во времени выхода по току рыхлого осадка осуществляется его введением в выражение (1.10) [64-65]:

$$d_0 y + y^2 - (d_0 y_0 + y_0^2) = \frac{V i_{np} K i d_0 V \Gamma}{z F 2 \pi N r_B^2} t. \quad (1.12)$$

Учитывая выход по току металла, модель, описывающую динамику роста дендритного осадка на цилиндрическом электроде, можно использовать для

металлов, на которых возможно протекание побочного процесса восстановления водорода.

В условиях гальваностатического электролиза развитие фронта роста рыхлого осадка приводит к снижению уровня диффузионных ограничений для разряда ионов металла на вершинах, снижению  $i_B$  и скорости удлинения. Частицы на фронте роста начинают преимущественно утолщаться вплоть до образования сферолитов и сплошной корки металла [56, 66]. Вследствие этого порошки, получаемые в гальваностатических условиях, отличаются разнородностью гранулометрического состава, сосуществованием в рыхлом осадке тонких ветвей и грубых сростков. Изменение структуры дендритов в ходе электролиза является результатом изменения условий кристаллизации металла при строго поддерживаемой постоянной величине заданного тока.

### 1.2.3 Электроосаждение рыхлых осадков в условиях гальванодинамического электролиза

Для сохранения постоянного уровня диффузионных затруднений был предложен метод получения рыхлых осадков в гальванодинамических условиях электролиза [28, 67-69]. Суть метода заключается в том, что для поддержания постоянных условий кристаллизации необходимо в течение электролиза повышать ток с линейной скоростью ( $\xi$ ), пропорционально увеличению площади фронта роста осадка (рис. 1.2).

При таком режиме плотность тока в расчете на исходную поверхность катодного стержня увеличивается во времени:  $i = K_{и} \cdot i_{пр} + \xi t$ , а задаваемый ток меняется следующим образом:  $I = \pi d_0 H (K_{и} \cdot i_{пр} + \xi t)$ . Скорость удлинения дендритов при этом определяется величиной развертки тока во времени ( $\xi$ ):

$$\frac{dy}{dt} = \frac{V d_0 (K_{и} i_{пр} + \xi t)}{z F (d_0 + 2y) 2\pi N r_B^2} t. \quad (1.13)$$



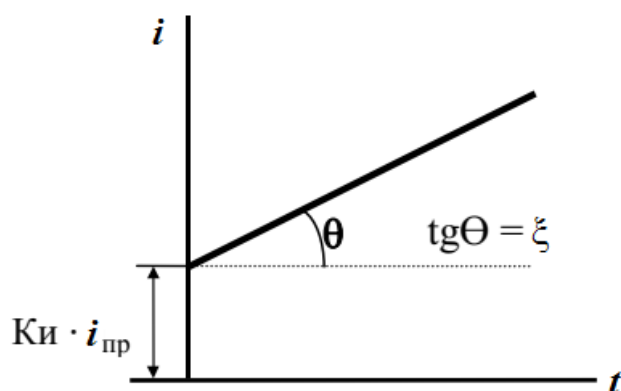


Рисунок 1.2 – Линейное изменение тока при гальванодинамическом электролизе

Из уравнения (1.13) следует, что параллельно с удлинением дендритов возрастает задаваемая плотность тока, так что остановки роста дендритов при таком режиме электролиза быть не должно. Это подтверждается непрерывным ростом дендритов меди [28, 30-31, 69] и никеля [29] при линейной развертке тока.

Изменяя скорость развертки тока, можно поддерживать условия, при которых режим электролиза приближается к потенциостатическому, регулировать скорость роста дендритов, то есть получать частицы заданных формы и размеров. Тем не менее, несмотря на достоинства гальванодинамического режима, при его использовании требуется одновременный съём осадка с катодов всех ванн при окончании очередного цикла подъема тока, что пока неосуществимо на практике [44].

#### **1.2.4 Электроосаждение рыхлых осадков в условиях импульсных режимов электролиза**

Импульсные режимы представляют собой чередование подаваемого сигнала (ток или потенциал) и пауз, что расширяет возможности управления процессом электроосаждения с целью получения осадков с требуемыми свойствами. В частности, одно и то же количество электричества может быть представлено неограниченным количеством форм тока, задаваемых рядом независимых

параметров (катодной и анодной плотностями тока и длительностью импульсов и пауз).

Импульсные режимы электролиза широко используются для интенсификации процесса нанесения гальванических покрытий [70-74]. В то же время в научной литературе приводится крайне мало сведений об особенностях электроосаждения рыхлых осадков в условиях импульсного или реверсивного режима.

Существуют научные работы [21-22, 32-34, 75], посвященные исследованию электроосаждения медных осадков в импульсных режимах задания тока или потенциала. В рассматриваемых работах исследуется влияние различных режимов на морфологию осадков и выход по току водорода. Во многих исследованиях используют токи, близкие к предельному диффузионному [32, 34], или потенциалы [21-22, 33-34], соответствующие площадке предельного тока. При этом, как правило, авторы ставят своей целью получение не тонкоразветвленных рыхлых осадков, а пористых материалов с так называемой «сотовой» структурой. Типичными элементами такой структуры выступают «кроны», образованные вершинами ветвей дендритов, и «колодцы», представляющие собой углубления или поры в местах выхода на поверхность осадка пузырьков водорода, и напоминающие по своему внешнему виду соты.

При проведении исследований в импульсном потенциостатическом режиме авторы [21-22] показали, что, меняя длительности импульса и паузы, можно формировать такие же дендриты, как в гальваностатическом электролизе, используемом в промышленности. Кроме того, проведя исследования по формированию осадков с открытой пористой структурой в импульсном гальваностатическом режиме, авторы [32] показали, что аналогичным подбором параметров (длительность импульса и паузы) можно получать осадки с формой и размером частиц, как в импульсном потенциостатическом режиме.

Работа [32] посвящена выбору параметров импульсного режима тока с целью получения медных осадков с «сотовой» структурой. Сравнивали гальваностатический и соответствующий импульсный режим, представляющий

собой чередование импульсов с амплитудой катодной плотности тока ( $0,44 \text{ А/см}^2$ ) и пауз. Исследовали влияние длительности импульса осаждения на морфологию осадков и выход по току водорода. Авторы связывают формирование «сотовой» структуры осадков с перемешиванием электролита и изменением гидродинамических условий в приэлектродном слое пузырьками водорода, выделяющегося совместно с металлом. От интенсивности выделения водорода и размеров его пузырьков зависят как размеры «колодцев» и пор, так и их количество. Размер «колодцев» или пор растет в процессе электролиза в связи с увеличением размера пузырьков водорода. Выход по току водорода  $В_{\text{H}_2}$  определяли по объему газа  $V_{\text{H}_2}$ , который собирали в бюретку, расположенную над электродом, с учетом средней плотности тока  $i_{\text{cp}}$ :

$$В_{\text{H}_2} = \frac{V_{\text{H}_2}}{\mu_{\text{H}_2} S_0 i_{\text{cp}} t} 100, \quad (1.14)$$

где  $\mu_{\text{H}_2} = \frac{v}{zF}, \frac{\text{см}^3}{\text{А} \cdot \text{ч}}$ ;  $v$  – мольный объем газа при температуре  $21 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{м}^3/\text{моль}$ ;  $S_0$  – площадь поверхности рабочего электрода,  $\text{м}^2$ .

Среднюю плотность тока в импульсном токовом режиме рассчитывали по формуле:

$$i_{\text{cp}} = \frac{i_{\text{A}}}{1 + t_{\text{p}} / t_{\text{c}}}, \quad (1.15)$$

где  $i_{\text{A}}$  – амплитуда плотности тока,  $\text{А/м}^2$ ;  $t_{\text{p}} / t_{\text{c}}$  – отношение длительности паузы ( $t_{\text{p}}$ ) к длительности импульса осаждения ( $t_{\text{c}}$ ).

Используя уравнения (1.14) и (1.15), получали зависимость выхода по току водорода от времени и рассчитывали средний выход по току  $В_{\text{cp, H}_2}$  путем графического интегрирования:

$$В_{\text{cp, H}_2} = \frac{1}{t} \int_0^t В_{\text{H}_2} dt. \quad (1.16)$$

Анализ внешнего вида медных осадков показал, что в условиях стационарного гальваностатического электролиза образуется типичная «сотовая»

структура. В режиме задания импульсного тока аналогичная структура осадка образовывалась при импульсах осаждения продолжительностью 7, 10 и 20 мс. При импульсе осаждения продолжительностью 4 мс формировались как типичные «колодцы», образующие сотовую структуру, так и отверстия, напоминающие «блюдца». При задании импульса тока продолжительностью 1 мс «колодцев» не наблюдалось, а фронт роста осадка состоял из вершин ветвей дендритов и блюдцеподобных углублений. Авторы объясняют такое различие структур снижением интенсивности перемешивания приэлектродного слоя водородом при уменьшении длительности импульса осаждения от 20 до 1 мс. Средний выход по току водорода оказался наиболее высоким в гальваностатическом режиме. В импульсном режиме выход по току водорода растет с увеличением длительности импульса осаждения. Необходимо отметить, что авторы, говоря о «сотовой» структуре, рассматривают структуру фронта роста осадка, а не структуру самого рыхлого осадка. Выводы о влиянии водорода на структуру сделаны на основе визуального анализа фотографий и не подтверждены количественной оценкой размера пузырьков водорода.

В другой работе [34] те же авторы сравнивали морфологию дендритных осадков меди, полученных в режимах импульсного задания тока и в потенциостатическом. С увеличением длительности импульса осаждения или с уменьшением продолжительности паузы наблюдался рост выхода по току водорода. При варьировании длительности импульса осаждения и постоянной длительности паузы (10 мс) морфология осадков изменялась. При малом времени импульса осаждения (1 мс) поверхность электрода имела неоднородную морфологию: на микрофотографиях хорошо различимы поры, образованные адсорбированными на поверхности электрода пузырьками водорода, крупные разветвленные дендриты и небольшие дендритные образования. Типичная однородная «сотовая» структура формировалась при задании импульса осаждения 50 мс. Авторы считают, что формирование сильно разветвленных дендритов и мельчайших кристаллитов меди вокруг отверстий при длительности импульса

осаждения 1 мс указывает на недостаточное перемешивание приэлектродного пространства выделяющимся водородом.

При варьировании длительности паузы и постоянной длительности импульса осаждения (10 мс) также наблюдали изменения в структуре осадков. С уменьшением длительности паузы с 100 до 2 мс наблюдалось увеличение количества пор, образованных адсорбированными пузырьками водорода, и изменение морфологии электроосажденной меди от мелких дендритных частиц до типичной «сотовой» структуры. Увеличение количества пор и изменение морфологии авторы, как и в работе [32], объясняют ростом количества выделяющегося водорода и повышением влияния перемешивания приэлектродного слоя с уменьшением длительности паузы.

Результаты импульсного режима задания тока сравнивали с результатами осаждения в потенциостатическом режиме из растворов с разными концентрациями меди и серной кислоты (величина перенапряжения соответствовала уровню концентрационных ограничений при заданной амплитуде плотности тока в импульсном режиме). Авторами было показано, что, регулируя продолжительность импульсов осаждения и паузы между ними, можно получать из одного и того же электролита осадки с «сотовой» структурой, как и при осаждении потенциостатически из разных по составу растворов.

В работе [33] сравнивали режим задания постоянного потенциала (1 В) и импульсный потенциостатический режим с аналогичной амплитудой. Исследовалось влияние концентрации ионов меди в электролите при потенциостатическом осаждении, а также влияние длительности импульса осаждения на морфологию и выход по току. Разветвленные дендриты образовывались при длительности импульса осаждения 3 мс или при потенциостатическом осаждении из раствора 0,3 моль/л  $\text{CuSO}_4$ . Повышение длительности импульса осаждения до 20 мс привело к формированию кристаллитов меди, окруженных каналами и «колодцами». Аналогичная морфология образовывалась при потенциостатическом осаждении из раствора с меньшим содержанием ионов меди (0,075 моль/л  $\text{CuSO}_4$ ). На основании

полученных результатов был сделан вывод, что уменьшение продолжительности импульса осаждения оказывает то же влияние на морфологию медных осадков, что и повышение концентрации сульфата меди в исследуемых растворах.

Таким образом, импульсное осаждение металлов является многообещающим способом, так как позволяет получать осадки с требуемыми свойствами, варьируя такие параметры электроосаждения как длительность импульса и паузы без изменения состава раствора.

К нестационарным режимам электролиза можно также отнести применение реверсивного тока при производстве металлических порошков.

В работах [23-24, 75] авторы, сравнивая гальваностатический режим и реверсивный с чередованием катодного и анодного сигналов, установили, что с увеличением плотности тока происходит изменение структуры осадков с массивных дендритов на папоротникообразные с уменьшением размера частиц. В качестве параметров для описания частиц медного осадка при использовании количественного микроскопического анализа [23] были выбраны площадь, периметр и неровность (фактор, объединяющий площадь и периметр, как стереологические параметры структуры) частиц. Зависимость всех этих параметров от плотности тока носит линейный убывающий характер при гальваностатическом режиме и убывающий нелинейный характер при задании реверсивного тока. Насыпная плотность в режиме постоянного тока уменьшается с повышением плотности тока. Осадки, полученные при наложении реверсивного тока [24], обладают большей насыпной плотностью, чем осадки, полученные в гальваностатическом режиме. Показано [75], что использование импульсных и реверсивных токовых режимов при одной и той же амплитуде катодной плотности тока позволяет получать «сотовые» электроды с большей удельной поверхностью.

В работе [44] предлагается промышленная разновидность импульсного режима задания тока, являющегося альтернативой гальванодинамическому режиму. Суть его заключается в последовательном повышении катодной плотности тока путем помещения изолирующей пластинки между одной из двух

штанг и питающей катодной шиной электролизера. За счет этого происходит скачок катодного перенапряжения и продление активного наращивания осадка без образования слоя компактного металла на фронте роста.

В большинстве работ представлены данные по влиянию режима поляризации и условий электролиза на форму, размер и морфологию частиц рыхлых осадков. При этом рыхлые осадки получали в области предельного диффузионного тока, а длительность импульсов и пауз в нестационарных режимах составляла миллисекунды, что недостаточно для существенных изменений концентрации у поверхности электрода. Необходимо отметить, что в литературе нет данных о динамике роста и изменении физических свойств рыхлых осадков во времени при использовании импульсных режимов электролиза. В качестве количественного критерия, характеризующего физические свойства рыхлых осадков, можно использовать величины плотности, пористости и удельной поверхности, измеренные *in situ*.

### **1.3 Обзор методов определения поверхности порошков и рыхлых осадков**

#### **1.3.1 Методы определения поверхности порошков**

Удельная поверхность металлических порошков является их важнейшей характеристикой, определяющей поверхностную энергию частиц, их активность, многие физико-химические и технологические свойства. Определение удельной поверхности порошков осуществляется методами адсорбции и газопроницаемости [76].

Наименее точным является метод газопроницаемости, сущность которого состоит в пропускании через слой порошка ламинарного газового потока, который меняется в зависимости от удельной поверхности частиц. Определение проницаемости проводится в условиях постоянного протекания с помощью ламинарного потока воздуха при атмосферном давлении [76].

В заводских условиях удельную поверхность порошка определяют методом газопроницаемости через слой порошка на специальных приборах типа ПСХ и АДП [8]. Прибор состоит из цилиндра (кюветы) с перфорированным дном, под ним имеется штуцер для присоединения полости цилиндра к манометру. В цилиндр вставлен пустотелый плунжер, в цилиндр вкладывают кружок фильтровальной бумаги и насыпают навеску порошка. Навеску покрывают кружком фильтровальной бумаги и уплотняют плунжером. Замеряют высоту слоя навески при помощи делений, нанесенных на плунжер, затем плунжер удаляют и при помощи груши под ложным дном создают разрежение, замеряемое манометром. Разрежение постепенно падает за счет просасывания воздуха через слой. Продолжительность фиксируется секундомером. По эмпирической формуле, включающей параметры данного аппарата, рассчитывают удельную поверхность порошка ( $S_{уд}$ , см<sup>2</sup>/г) [8].

Другой класс методов основан на адсорбции определенных компонентов. Такие методы являются более точными и позволяют определять полную поверхность порошков, включая открытые поры. В частности, для оценки допустимой концентрации пигмента-наполнителя в связующем композиционного покрытия используется метод определения маслостойкости [76]. Этот метод дает сравнительную оценку поверхности порошков, полученных разными способами. Измеряемой величиной является масса очищенного льняного масла, поглощенного определенным количеством порошка. Если поверхность одного типа порошка известна, то при сопоставлении их величин маслостойкости, можно определить площадь другого порошка.

Особенно широко используются методы, основанные на адсорбции газов [77]. Проницаемость газов очень высока, и поэтому удается измерить поверхность практически всех дезинтегрированных частиц. Среди таких методов широко известен метод БЭТ, позволяющий определять величину удельной поверхности пористого твердого тела на основе математического анализа изотермы адсорбции.

Все вышеназванные методы позволяют определять поверхность уже готовых порошков, прошедших послеэлектролизную обработку, однако особый



интерес представляет изучение поверхности рыхлых осадков непосредственно в процессе кристаллизации на электроде *in situ*.

### 1.3.2 Методы оценки поверхности осадков *in situ*

В настоящее время не существует распространенных методов, позволяющих определять площадь электролитических осадков непосредственно на электроде *in situ*. Известны работы сербских исследователей [78], которые предложили метод определения площади поверхности дендритного осадка без его съема с электрода.

В работе [78] получали дендритные осадки меди при нескольких значениях постоянного потенциала. Количество электричества  $\int_0^t I \cdot dt$  определяли методом численного интегрирования. Удельную поверхность осадков находили как отношение площади поверхности осадка ( $S_{oc}$ ) и его массы ( $m_{oc}$ ):  $S_{уд} = S_{oc} / m_{oc}$ . Массу осадка определяли по закону Фарадея:

$$m_{oc} = \frac{W_T \cdot \int_0^t I \cdot dt}{zF} \cdot A. \quad (1.17)$$

Предложенный метод определения реальной площади поверхности электроосажденного металла [78] основывается на измерении токов до и после электроосаждения при соответствующих перенапряжениях. Медные основы ( $S_0$ ) покрывали тонкой медной пленкой электроосаждением при перенапряжении 300 мВ в течение двух минут. После восстановления диффузионного слоя в течение 15 минут регистрировали ток  $I_0$  при перенапряжении 50 мВ, являющийся пропорциональным первоначальной поверхности электрода  $S_0$ . Затем перенапряжение регулировали до произвольной величины и проводили осаждение дендритов. После пропускания определенного количества электричества, перенапряжение понижали до 50 мВ. В течение 15 минут

происходило восстановление диффузионного слоя, затем определяли ток  $I_\eta$ , соответствующий поверхности дендритного осадка  $S_{oc}$ :

$$S_{oc} = S_0 \frac{I_\eta}{I_0} - S_0 = S_0 \left( \frac{I_\eta}{I_0} - 1 \right). \quad (1.18)$$

Согласно уравнениям (1.17) и (1.18), удельная поверхность электроосажденного металла  $S_{уд}$  может быть выражена следующим образом:

$$S_{уд} = \frac{S_0 \left( \frac{I_\eta}{I_0} - 1 \right)}{\frac{Вт \cdot \int_0^t I \cdot dt}{zF} \cdot M} = \frac{zFS_0}{Вт \cdot M \int_0^t I \cdot dt} \left( \frac{I_\eta}{I_0} - 1 \right). \quad (1.19)$$

Для определения площади поверхности рыхлых осадков *in situ* также предлагалось использовать метод хронопотенциометрии (ХПМ) при постоянном токе [79] и метод импедансной спектроскопии [80].

В работе [79] изучали рыхлые осадки цинка. Исследования, проведенные на гладком электроде без осадка, показали, что продолжительность переходного времени ( $\tau$ ) связана с плотностью тока ( $i$ ) по уравнению Гирста и Жульярда:

$$i\sqrt{\tau} = A - B \cdot i. \quad (1.20)$$

где  $A$  и  $B$  – параметры, которые зависят от концентрации и коэффициента диффузии разряжающихся ионов металла в растворе, а также от скорости химической реакции, предшествующей разряду. Эти параметры определяют по измерению переходного времени на гладком электроде и используются для расчета площади рыхлого осадка:

$$S_{oc} = \frac{I(\sqrt{\tau} + B)}{A}. \quad (1.21)$$

Jurczakowski с сотрудниками [80] проводили оценку шероховатости поверхности, площади поверхности в порах и на гладких участках золотых электродов с помощью метода импедансной спектроскопии. Исследовали также поверхность электродов из поликристаллического золота. Рабочими растворами служили 1 моль/л  $\text{NaNO}_3$  и 1 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В качестве вспомогательного

электрода использовали сетку из Pt или золотую нить с большой площадью поверхности. Электродом сравнения в растворе кислоты служил  $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4|1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ , а в нейтральном растворе – насыщенный каломельный электрод.

Для моделирования импеданса пористого электрода, имеющего цилиндрические поры, в отсутствие постоянного тока (т. е. в отсутствие диффузии) была использована эквивалентная схема, позволяющая учитывать импеданс как внутри пор ( $Z_{\text{пор}}$ ), так и на плоских внешних участках поверхности ( $C_{\text{пл}}$ ) (рис. 1.3). Импеданс внутри пор при высоких частотах представляет собой последовательно соединенные сопротивление раствора внутри пор  $R_{\text{пор}}$  и элемент постоянной фазы  $Z_{\text{СРЕ}}$ , учитывающий неравномерное распределение емкости на шероховатой поверхности:

$$Z_{\text{СРЕ}} = T_{\text{СРЕ}}^{-1} (j\omega)^{-p}, \quad (1.22)$$

где  $T_{\text{СРЕ}}$  – емкостной параметр,  $\Phi \cdot \text{с}^{p-1}$ ;  $\omega$  – угловая частота переменного тока,  $\text{с}^{-1}$ ;  $p$  – экспоненциальный показатель.

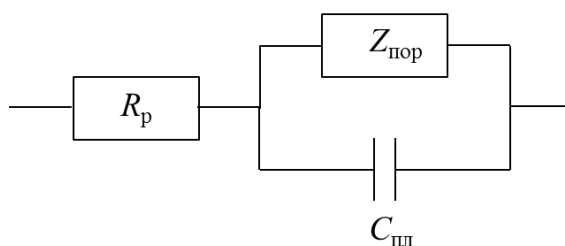


Рисунок 1.3 – Эквивалентная схема импеданса пористого электрода:

$R_p$  – сопротивление раствора;  $Z_{\text{пор}}$  – импеданс внутри пор;  $C_{\text{пл}}$  – емкость двойного электрического слоя на внешней поверхности

Для оценки величины поверхности и ее шероховатости сравнивали величины средней емкости двойного электрического слоя  $\bar{C}_{\text{дс}}$  на поверхности исследуемого электрода и удельной емкости двойного слоя на поликристаллическом золотом электроде. Среднюю емкость двойного слоя определяли по формуле:

$$\bar{C}_{\text{дс}} = \frac{T_{\text{СРЕ}}^{1/p}}{R_{\text{общ}}^{1-1/p}}, \quad (1.23)$$

где  $R_{\text{общ}} = R_p$  для гладкого электрода и  $R_{\text{общ}} = R_p + R_{\text{пор}}$  для пористого электрода, Ом.

Из описанных электрохимических методов определения поверхности рыхлых осадков наиболее удобными являются последние два: метод хронопотенциометрии и метод импедансной спектроскопии.

#### 1.4 Заключение по обзору литературных источников

Анализ литературных источников показал, что к основным параметрам, используемым для регулирования скорости роста, морфологии и размера частиц рыхлых осадков металлов, образующих впоследствии металлический порошок, относятся величина плотности тока или перенапряжения, концентрация разряжающихся ионов в растворе, содержание фона, материал и структура подложки. Влияние всех этих факторов связано с изменением уровня диффузионных затруднений при разряде ионов металла, поэтому концентрационные изменения на границе раздела фаз имеют большое значение. В связи с этим наиболее существенное влияние на процесс электрокристаллизации рыхлых осадков металлов оказывает режим поляризации. Нестационарные режимы электролиза открывают широкие возможности для получения осадков с самой различной структурой: от шероховатых до пористых и рыхлых. Однако в литературе практически отсутствуют сведения о влиянии импульсных режимов задания тока и потенциала на концентрационные изменения у поверхности катода, а также на динамику роста и свойства рыхлых осадков. Основные свойства металлических порошков формируются на стадии электролиза, поэтому большое значение имеет разработка достоверных методов оценки площади поверхности и физических свойств (плотность, пористость) рыхлых осадков *in situ*, то есть без съема с электрода.

## ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Объекты исследования

В качестве объекта исследования закономерностей электроосаждения и свойств рыхлых осадков металлов в стационарных и импульсных режимах электролиза был выбран процесс осаждения цинка из цинкатного электролита. Рост рыхлых осадков цинка имеет ряд общих черт с получением осадков других металлов (медь, никель, кобальт): диффузионная природа процесса разряда ионов металла, одновременное восстановление водорода и, как следствие, интенсивное газовыделение и перемешивание электролита, зависимость скорости роста осадка от величины тока (потенциала) и состава электролита. В связи с этим полученные в работе результаты могут быть использованы для прогнозирования закономерностей электроосаждения в импульсных режимах электролиза рыхлых осадков разных по природе металлов.

Рыхлые осадки цинка получали из цинкатного электролита состава 0,3 моль/л ZnO и 4 моль/л NaOH [81]. Цинк в исследуемом растворе присутствует в виде комплексного иона  $Zn(OH)_4^{2-}$  [1]. При избытке щелочи в приэлектродном слое в процессе электроосаждения поддерживается постоянный уровень pH.

В работе для приготовления растворов использовали дистиллированную воду и реактивы квалификации «х.ч.». Навески компонентов взвешивали на электронных весах ВЛТЭ-1100 с точностью до  $\pm 0,0001$  г.

### 2.2 Методика электрохимических измерений

Кристаллизация рыхлых осадков становится возможной при достижении высоких диффузионных ограничений, поэтому были определены диффузионные параметры: предельный диффузионный ток восстановления комплексных ионов цинка  $i_{пр}$  и коэффициент диффузии разряжающихся ионов  $D_i$ . Для определения

указанных параметров использовали поляризационные методы исследования: вольтамперометрия и хронопотенциометрия при постоянном токе.

Поляризационные измерения проводили с помощью электрохимической станции Solartron 1280C (Solartron Analytical, Англия) в электрохимической ячейке, подключенной по схеме с тремя электродами. Температура электролитов соответствовала комнатной ( $\sim 23\text{--}25$ ) °C.

В качестве рабочего электрода использовали штырьковый электрод, изготовленный из цинковой проволоки (марка Ц1) диаметром  $d_0 = 2$  мм. Высота рабочей поверхности ( $H$ ) штырькового электрода составляла 10 мм. Нерабочую поверхность проволоки изолировали лентой из политетрафторэтилена. Поверхность рабочего электрода перед каждым опытом полировали наждачной бумагой P1000 (M20) 51C, затем тщательно промывали дистиллированной водой. Площадь исходной рабочей поверхности гладкого цинкового электрода ( $S_{\text{гл}}$ ) составляла  $0,66 \text{ см}^2$ . В качестве вспомогательного электрода был использован цинк марки Ц1. Предварительно поверхность электродов обезжировали в 10 % растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , травили в 50 % растворе азотной кислоты, а затем тщательно промывали дистиллированной водой. Было показано [82], что цинковый электрод может служить электродом сравнения, так как его потенциал в отсутствие тока зависит от концентрации цинкат-ионов  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  в растворе согласно уравнению Нернста. Для выяснения области обратимости электрода сравнения были измерены потенциалы цинкового электрода при различных концентрациях цинкат-ионов в растворе и постоянном содержании NaOH (4 моль/л) (рис. 2.1).

В цинкатном растворе на границе цинкового электрода протекает следующая равновесная реакция [1, 82]:



Избыток щелочи в исследуемом растворе обеспечивает постоянство коэффициента активности, поэтому в координатах  $E_{\text{p, Zn}}$  от  $\ln C_{\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}}$  наблюдается линейная зависимость:

$$E_{\text{p, Zn}} = -1,253 + 0,012 \ln C_{\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}} \quad (2.2)$$

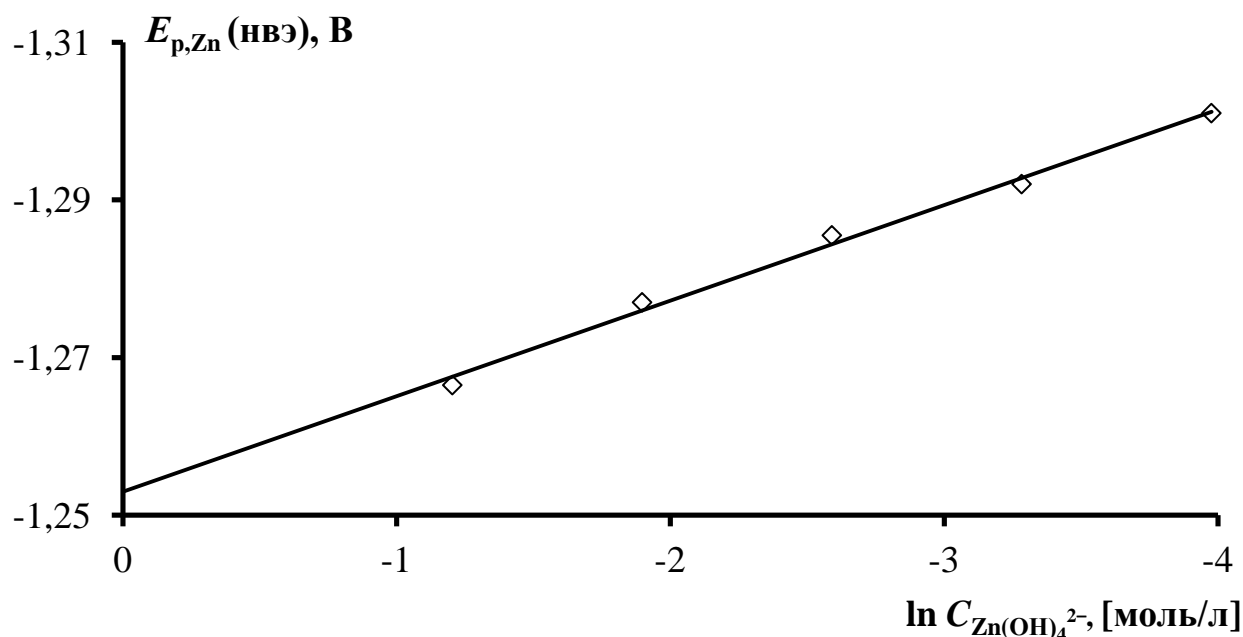


Рисунок 2.1 – Зависимость равновесного потенциала цинкового электрода от концентрации цинкат-ионов в растворе, содержащем 4 моль/л NaOH

Тангенс угла наклона прямой (рис. 2.1) равен  $0,0121 \pm 0,0017 \text{ В}$ , что с доверительной вероятностью 95 % соответствует углу наклона по уравнению Нернста при  $t = 21^\circ\text{C}$  ( $0,0127 \text{ В}$ ). Величина константы  $-1,253 \text{ В}$  в ур. 2.2 не является стандартным потенциалом, но близка к справочной величине  $E_{Zn}^0 = -1,285 \text{ В}$  [83], поскольку логарифм коэффициента активности близок к нулю [84].

В растворе, содержащем 4 моль/л NaOH, растворимость кислорода очень мала ( $2,7 \cdot 10^{-4}$  моль/л) [85]. Соответствующий этой концентрации кислорода предельный диффузионный ток в условиях естественной конвекции равен  $0,4 \text{ А/м}^2$ , что составляет  $\sim 0,4 \%$  от плотности тока обмена в цинкатном электролите ( $91,3 \text{ А/м}^2$  при концентрации цинката  $0,24$  моль/л [66]). Очевидно, что вклад разряда кислорода даже в отсутствие внешнего тока будет крайне мал, поэтому эмпирическое уравнение 2.2 близко к термодинамическому уравнению Нернста.

Таким образом, цинковый электрод может служить электродом сравнения в широкой области концентраций цинката натрия. Далее в работе приведены

значения потенциала относительно неполяризованного цинкового электрода в исследуемом растворе, т. е. величины перенапряжения как отклонения потенциала под током ( $E_i$ ) от равновесного ( $E_p$ ):  $E = E_i - E_p$ .

Поляризационные исследования проводили в стандартной электрохимической ячейке с разделенными анодным и катодным пространствами. Электрод сравнения соединялся с ячейкой через капилляр Луггина, конец которого устанавливали на минимальном расстоянии от поверхности рабочего электрода. При съеме поляризационных кривых осуществляли компенсацию величины омического скачка потенциала в измерительной цепи.

Поляризационные кривые снимали при линейной скорости изменения потенциала (1 мВ/с), соответствующей квазистационарным условиям (рис. 2.1), не менее трех раз для получения воспроизводимых результатов. Предельная диффузионная плотность тока на гладком цинке в цинкатоном растворе составила  $155 \text{ А/м}^2$  (рис. 2.2).

Для определения коэффициента диффузии ионов металла в исследованном растворе использовали метод хронопотенциометрии при постоянном токе [86-87]. Для этого анализировали зависимость переходного времени  $\tau$  от величины заданного тока. Предполагали, что восстановление водорода на цинке в период переходного времени, когда перенапряжение невелико, не оказывает существенного влияния на процесс разряда металла.

Хронопотенциограммы снимали на гладком цинковом электроде с помощью электрохимической станции ZiveSP5 (WonATech, Южная Корея), задавая катодную плотность тока, превышающую предельную диффузионную в исследуемом растворе в несколько раз. По изгибу на зависимости  $E-t$  определяли переходное время  $\tau$ .

Метод хронопотенциометрии использовали при определении площади поверхности электрода с рыхлым осадком в главе 3.



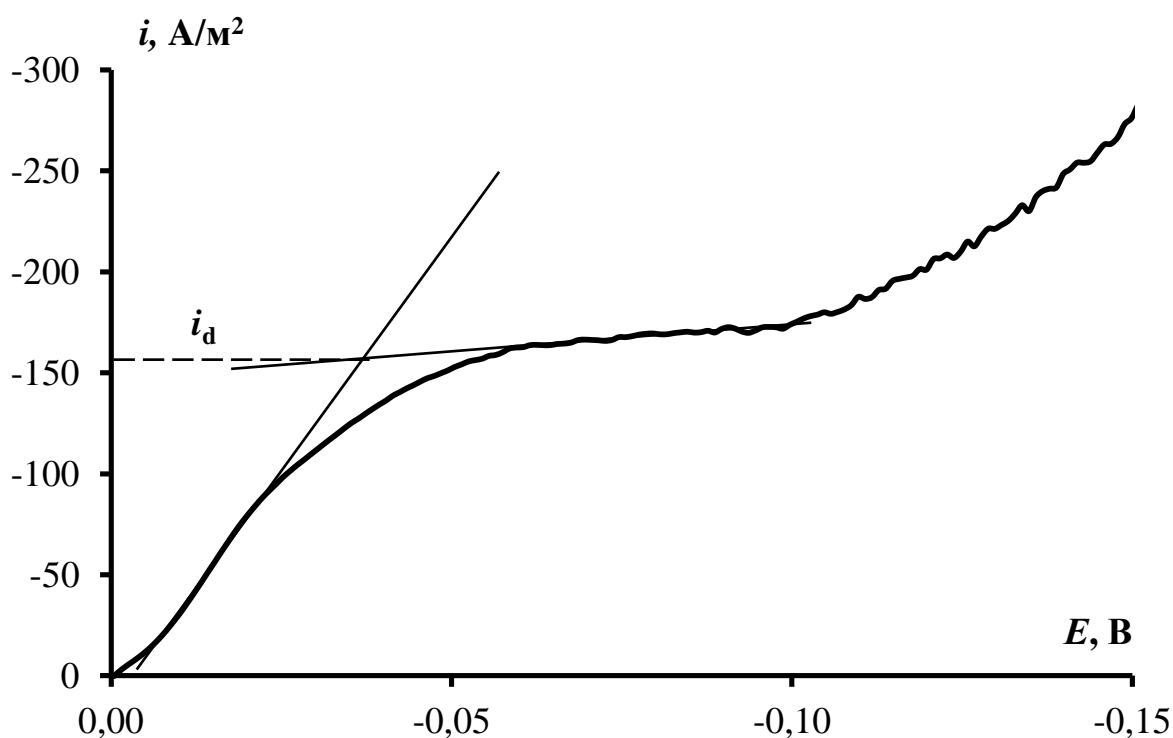


Рисунок 2.2 – Квазистационарная поляризационная кривая для определения предельной плотности тока цинка в растворе 0,3 моль/л ZnO и 4 моль/л NaOH.

Скорость линейной развертки потенциала 1 мВ/с

Для определения площади поверхности электрода с рыхлым осадком цинка использовали также метод импедансной спектроскопии. Импеданс измеряли с помощью электрохимического комплекса IM6 (Zahner Elektrik, Германия) в отсутствие внешнего тока в диапазоне частот  $f$  ( $\omega / 2\pi$ ) от 250 кГц до 1 Гц. Амплитуда переменного сигнала составляла 10 мВ. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, вспомогательным электродом служила платиновая пластина.

По окончании электролиза рыхлый осадок, не отделяя от электрода, отмывали дистиллированной водой и переносили в ячейку с индифферентным раствором 0,5 моль/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  для проведения импедансных измерений. Раствор готовили из реактива марки «х.ч.» на дистиллированной воде.

Для определения области идеальной поляризуемости цинка в растворе 0,5 моль/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  проводили циклическую вольтамперометрию со скоростью

развертки 1 мВ/с. Потенциал измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения, а затем пересчитывали на нормальную водородную шкалу. Результаты показали, что область идеальной поляризуемости лежит в диапазоне  $\pm 0,110$  В относительно стационарного потенциала цинка в индифферентном растворе 0,5 моль/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (рис. 2.3).

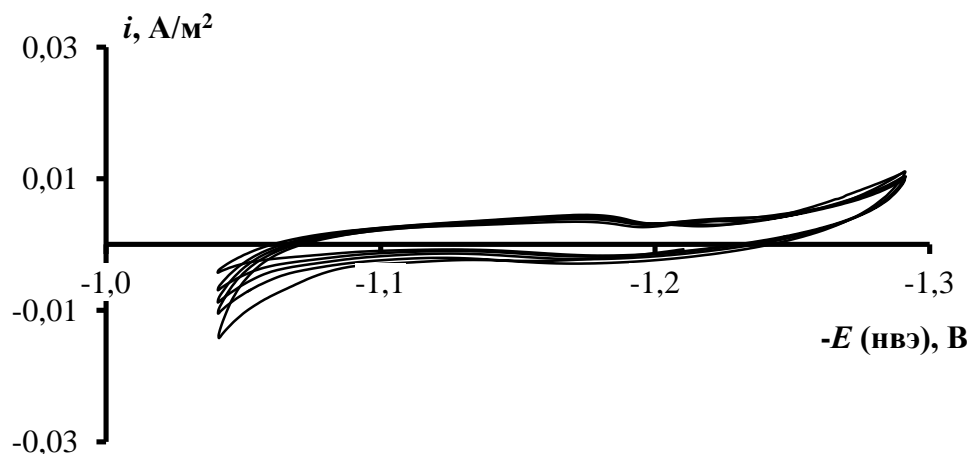


Рисунок 2.3 – Область идеальной поляризуемости на цинке в 0,5 моль/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Результаты импедансных измерений обрабатывали в программе ZView2. Эквивалентная схема считалась удовлетворительной, если параметр хи-квадрат ( $\chi^2$ ), автоматически рассчитываемый программой ZView2, был меньше  $10^{-3}$ .

### 2.3 Методика изучения динамики роста рыхлых осадков

В промышленности рыхлые осадки металлов получают электролизом на стержневых катодах или барабанах [8], поэтому в работе был исследован процесс кристаллизации рыхлых осадков цинка на штырьковых электродах.

При токах выше предельного диффузионного на гладком электроде водород восстанавливается вместе с цинком из водных щелочных растворов [1] по реакции:



Рыхлые осадки цинка были получены при высоких диффузионных ограничениях по доставке ионов цинка к межфазной границе, используя стационарные и импульсные режимы тока и потенциала (импульс/пауза) (табл. 2.1). Для оценки влияния импульсных режимов на свойства цинковых осадков в сравнении со стационарными условиями, электролиз проводили при начальных условиях, соответствующих  $K_i = 6$ .

Рыхлые осадки цинка получали в стационарных и импульсных режимах задания тока и потенциала.

В гальваностатическом режиме задавали постоянный ток, превышающий в 6 раз предельный диффузионный ток на исходной гладкой поверхности электрода (при коэффициенте истощения  $K_i = 6$ ) и регистрировали изменение во времени потенциала электрода.

В потенциостатическом режиме электролиз проводили при потенциале  $-0,38$  В относительно неполяризованного цинкового электрода в исследуемом растворе. При этом потенциале измеряемый в момент включения тока был в 6 раз выше предельного тока на электроде с гладкой поверхностью.

Импульсный гальваностатический режим представлял собой чередование импульсов постоянного тока и пауз. Амплитуда импульсов соответствовала силе тока гальваностатического режима. Время импульсов ( $\tau_{\text{имп}}$ ) и пауз ( $\tau_{\text{п}}$ ) варьировали от 1 до 15 с. Время импульсов выбирали больше переходного времени на гладком электроде. Использовали следующие соотношения  $\tau_{\text{имп}}/\tau_{\text{п}}$ : 1/15, 3/15, 5/15, 10/15, 15/15, 15/10, 15/5, 15/1, 5/5, 1/1.

Импульсный потенциостатический режим представлял собой чередование импульсов потенциала и пауз. Амплитуда импульсов соответствовала условиям постоянного потенциостатического режима. Время импульсов ( $\tau_{\text{имп}}$ ) и пауз ( $\tau_{\text{п}}$ ) варьировали от 1 до 30 с. Использовали следующие соотношения  $\tau_{\text{имп}}/\tau_{\text{п}}$ : 1/30, 10/30, 20/30, 30/30, 30/20, 30/10, 30/1, 1/1.

Таблица 2.1 – Условия электроосаждения рыхлых осадков цинка ( $S_{\text{гл}} = 0,66 \text{ см}^2$ )

Способ поляризации	Величина параметра	Режим поляризации	Продолжительность электролиза
Гальваностатический	$I = 0,0612 \text{ А}$	постоянный	45 мин
		импульсный	30 мин
Потенциостатический	$E = -0,38 \text{ В}$	постоянный	45 мин
		импульсный	60 мин

Для проведения экспериментальных наблюдений за развитием рыхлых осадков цинка была использована установка (рис. 2.4) [88], позволяющая одновременно с электрохимическими измерениями проводить сбор выделяющегося газообразного водорода и осуществлять видеонаблюдения за процессом роста рыхлого осадка.

Задание тока/потенциала и регистрацию потенциала/тока осуществляли с помощью электрохимической станции Solartron 1280С (1). Электрохимическая ячейка (2) представляла собой стакан объемом 400 мл. Рабочий электрод штырькового типа (3) был изготовлен из проволоки цинка диаметром  $d_0 = 2 \text{ мм}$ . Высота рабочей части электрода составляла 10 мм, остальную поверхность изолировали лентой из политетрафторэтилена. Рабочий электрод устанавливали в центре ячейки. Вспомогательный электрод (4) из пластины цинка располагали вдоль стенок ячейки, вокруг рабочего электрода, оставляя окно для видеонаблюдений. В качестве электрода сравнения (5) использовали проволоку цинка. Электрод сравнения подвели к поверхности рабочего электрода с помощью капилляра Луггина (6), который жестко фиксировали на минимальном расстоянии от поверхности электрода с учетом предполагаемой длины дендритов. Для сбора газообразного водорода в ячейку над рабочим электродом устанавливали воронку, соединенную с бюреткой объемом 10 мл (7), внутреннюю поверхность которой тщательно обезжировали 10 % раствором соды для предупреждения прилипания пузырьков газа к стенкам бюретки. Весь

выделяющийся в процессе эксперимента газ попадал в бюретку, которую предварительно заполняли исследуемым электролитом. Видеозапись роста рыхлого осадка фиксировали на видеокамеру Sony DSR-200SE (8).

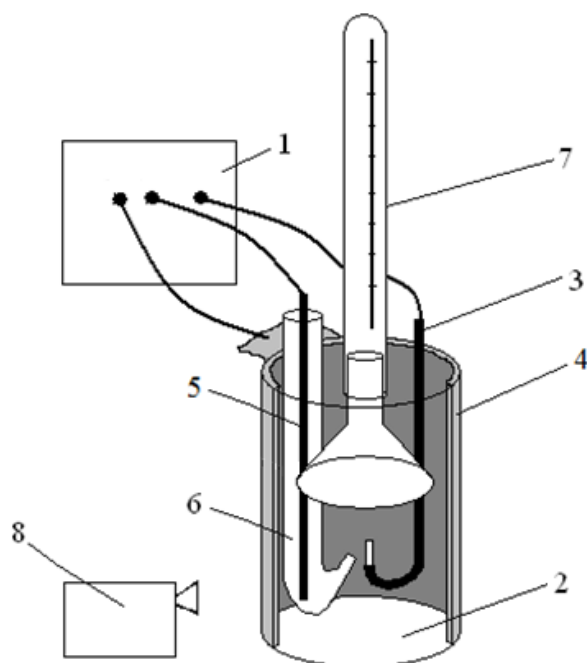


Рисунок 2.4 – Установка для проведения электролиза: 1 – Solartron 1280С; 2 – электролитическая ячейка; 3 – рабочий цилиндрический электрод (цинк); 4 – кольцевой вспомогательный электрод (цинк); 5 – цинковый электрод сравнения; 6 – капилляр Лuggина; 7 – бюретка для сбора водорода; 8 – видеокамера

Видеозапись процесса развития осадка обрабатывали с помощью компьютерных программ KM Player и JRuler. При анализе последовательных кадров видеофильма измеряли во времени диаметр электрода с осадком  $(d_0 + 2y)$  с помощью электронной линейки JRuler. Замеры проводили в трех местах по высоте электрода, затем с учетом увеличения видеокамеры находили среднее значение длины дендритов  $(y)$  в любой момент времени  $(t)$  как половину прироста диаметра электрода с осадком  $(d_0 + 2y)$  (рис. 2.5):

$$y(t) = \frac{(d_0 + 2y) - d_0}{2}. \quad (2.4)$$

Для расчета выхода по току металла объем выделяющегося газа приводили к нормальным условиям ( $T_0 = 273 \text{ К}$ ,  $P_0 = 760 \text{ мм рт. ст.}$ ):

$$V_{\text{H}_{2\text{н.у.}}} = V_{\text{H}_2} \frac{T_0(P - P_{\text{H}_2\text{O}})}{T \cdot P_0}, \quad (2.5)$$

где  $V_{\text{H}_2}$  – объем выделившегося газа, л;  $P$  – атмосферное давление, мм рт. ст.;  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  – давление насыщенного водяного пара при температуре  $T$ , мм рт. ст.

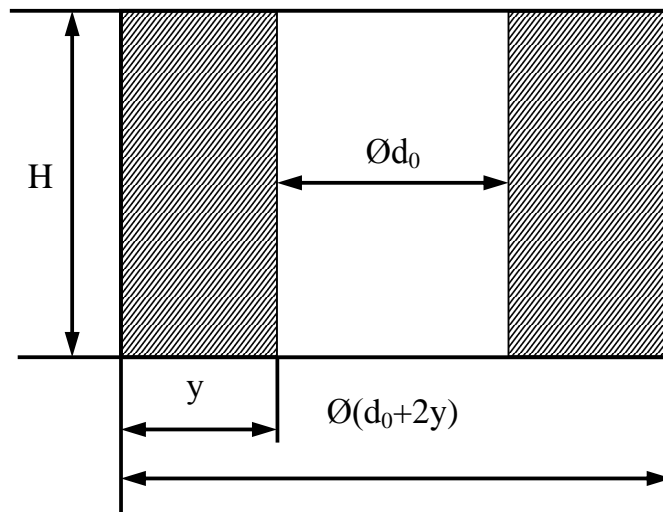


Рисунок 2.5 – Схема цилиндрического электрода высотой  $H$  со слоем рыхлого осадка толщиной  $y$ ;  $d_0$  – начальный диаметр электрода

По объему выделившегося газа определяли выход по току водорода:

$$\text{В}_{\text{H}_2}(t) = \frac{2V_{\text{H}_{2\text{н.у.}}}F}{\vartheta_r Q(t)} \quad (2.6)$$

где  $\vartheta_r = 22,4 \text{ л/моль}$  – мольный объем газа;  $Q(t)$  – количество электричества, пропущенное за период электролиза, Кл.

Количество электричества определяли методом численного интегрирования зависимости  $I-t$ :

$$Q(t) = \int_0^t I(t) dt \approx \sum_{i=1}^k \frac{I(t_i) + I(t_{i-1})}{2} \cdot \Delta t, \quad (2.7)$$

где  $I(t_i)$  – ток в момент времени  $t_i$ , А;  $\Delta t = t_i - t_{i-1}$  – интервал времени при интегрировании, с;  $i = 1 \dots k$  – количество шагов по времени, на которые разбивали зависимости  $I-t$  при численном интегрировании,  $k = t / \Delta t$ .

Затем рассчитывали выход по току цинка:

$$V_{\text{Zn}}(t) = 1 - V_{\text{H}_2}. \quad (2.8)$$

Численные значения выхода по току использовали для определения массы рыхлого осадка цинка ( $m_{\text{ос}}$ ) в любой момент времени по закону Фарадея:

$$m_{\text{ос}}(t) = A_{\text{Zn}} \cdot Q(t) \cdot V_{\text{Zn}}(t) / (zF), \quad (2.9)$$

где  $A_{\text{Zn}}$  – атомная масса цинка.

## 2.4 Микроструктурные исследования

Исследования морфологии отдельных частиц рыхлых осадков металлов были проведены на сканирующем микроскопе Mira 3 LMU (Teskan, Чехия) в центре коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН. По окончании электролиза электрод с осадком извлекали из рабочего раствора, тщательно промывали в стакане с дистиллированной водой, потом в растворе этилового спирта. Полученный осадок счищали с электрода и сушили при комнатной температуре.

## 2.5 Статистическая обработка результатов измерений

Погрешность экспериментов оценивали на основе дисперсии при проведении  $n$  параллельных опытов, применяя методику малых выборок [89-90] с использованием коэффициента Стьюдента при уровне значимости 5 %.

Среднее значение экспериментальной величины  $\bar{X}$  вычисляли по формуле:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}. \quad (2.10)$$

Доверительный интервал для математического ожидания нормально распределенной измеряемой величины  $X$  находили по следующему выражению:

$$X = \bar{X} \pm t_{1-p/2} \frac{s_X}{\sqrt{n}}, \quad (2.11)$$

где  $t_{1-p/2}$  – значение коэффициента Стьюдента при числе степеней свободы  $f = n - 1$  и уровне значимости  $p$ ;  $s_X$  – среднеквадратичное отклонение отдельного результата, рассчитанное из соотношения:

$$s_X = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}. \quad (2.12)$$

Точность гравиметрических и волюмометрических данных определялась по паспортным данным соответствующих приборов.

Для подбора коэффициентов функций, аппроксимирующих экспериментальные зависимости длины дендритов и выхода по току от времени, использовали метод наименьших квадратов [91]. С этой целью минимизировали сумму наименьших квадратов отклонений:

$$\Phi = \left( \sum_i (Y_i - \hat{Y}_i)^2 \omega_i \right) \rightarrow \min, \quad (2.13)$$

где  $Y_i$  – опытное значение зависимой величины в момент времени  $t_i$ ;  $\hat{Y}_i$  – значение зависимого параметра, рассчитываемое по эмпирическому уравнению при том же моменте времени  $t_i$ ;  $\omega_i$  – весовой коэффициент;  $i = 1 \dots n$  – порядковый номер измерения.

Расчеты проводили с использованием стандартной процедуры оптимизации целевой функции, доступной в пакете Microsoft Office Excel.



### ГЛАВА 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОЩАДИ ПОВЕРХНОСТИ РЫХЛЫХ ОСАДКОВ МЕТАЛЛОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

При электролизе на катоде осаждаются рыхлые (губчатые) осадки, состоящие из очень мелких дендритных частиц, связанных с электродом, а порошки получают после счистки осадка с электрода. Важно, что основные физические свойства будущих порошков формируются на стадии электролиза. При изучении влияния режимов и условий электролиза на свойства осадков очень важен вопрос измерения поверхности и свойств рыхлых осадков *in situ*, без удаления осадка с катода. Сведения о таких методах в литературе малочисленны [78].

В настоящей работе предложены методики измерения площади поверхности электрода с осадком с помощью методов хронопотенциометрии и импедансной спектроскопии.

Среди методов, позволяющих измерить площадь поверхности пористых материалов, наибольшее распространение получили адсорбционные, в частности метод БЭТ, позволяющий оценить удельную поверхность на основе анализа изотермы адсорбции азота. Метод смачивания, который используют для оценки допустимой концентрации пигмента-наполнителя в связующем композиционного покрытия, дает сравнительную оценку поверхности порошков, полученных разными способами. Измеряемой величиной является масса масла, поглощенного определенным количеством порошка. Если поверхность одного типа порошка известна, то при сопоставлении величин маслосемкости, можно определить площадь другого порошка.

Однако для определения площади поверхности осадков можно применять и электрохимические методы, не требующие особой предварительной подготовки изучаемого материала, в ходе которой может изменяться его структура, и позволяющие определять величину поверхности рыхлых, пористых материалов *in*

*situ*. К таким методам можно отнести метод хронопотенциометрии при постоянном токе и импедансную спектроскопию.

В данной главе будет представлен сравнительный анализ результатов определения площади поверхности рыхлых осадков двумя электрохимическими методами: хронопотенциометрией и импедансной спектроскопией.

### 3.1 Измерение поверхности рыхлых осадков металлов с помощью метода хронопотенциометрии при постоянном токе

При использовании метода хронопотенциометрии на электрод подают постоянный ток ( $I$ ) и фиксируют изменение потенциала ( $E$ ) от времени ( $t$ ) [86-87]. При этом величина потенциала зависит от концентрации у поверхности электрода:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{C_0^s}{C_0^0}, \quad (3.1)$$

где  $E^0$  – стандартный электродный потенциал, В;  $C_0^s$  – концентрация окисленной формы у поверхности электрода, моль/м<sup>3</sup>.

Изменение концентрации окисленной формы  $C_0$  в зависимости от времени ( $t$ ) и расстояния до поверхности электрода ( $x$ ) описывает уравнение Караогланова-Санда [86]:

$$C_0(x, t) = C_0^0 - \frac{2i\sqrt{t}}{zF\sqrt{\pi D_i}} \exp\left(\frac{-x^2}{4D_i t}\right) + \frac{ix}{zFD_i} \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{2D_i t}}\right)\right). \quad (3.2)$$

Когда  $x = 0$ , т. е. у поверхности электрода, ур. (3.2) принимает вид:

$$C_0(0, t) = C_0^s(t) = C_0^0 - \frac{2i\sqrt{t}}{zF\sqrt{\pi D_i}}. \quad (3.3)$$

При задании токов, превышающих величину предельного диффузионного тока на электроде, концентрация разряжающихся ионов у поверхности достигает

величины, близкой к нулю ( $C_0^s = 0$ ), вследствие чего  $E \rightarrow -\infty$  в соответствии с ур. (3.1). Время, за которое происходит такое изменение концентрации, называется переходным ( $\tau$ ).

В случае обратимых процессов величина  $i\sqrt{\tau}$  зависит от свойств электролита (объемная концентрация  $C^0$  и коэффициент диффузии разряжающихся ионов  $D_i$ ) и не зависит от плотности тока в соответствии с уравнением Санда (3.4):

$$i\sqrt{\tau} = A = \frac{zFC_0\sqrt{\pi D_i}}{2} = \text{const.} \quad (3.4)$$

Если процесс осложнен предшествующей химической реакцией, то, как показали Гирст и Жульярд [86],  $i\sqrt{\tau}$  зависит от плотности тока, а также от константы равновесия, скоростей прямой и обратной химических реакций в соответствии с ур. (3.5):

$$i\sqrt{\tau} = \frac{zFC_0\sqrt{\pi D_i}}{2} - \frac{\sqrt{\pi}}{2K\sqrt{k_1 + k_2}} i = A - B \cdot i. \quad (3.5)$$

В обоих уравнениях (3.4–3.5) присутствует плотность тока. Поскольку при сьеме хронопотенциограммы задается постоянный ток ( $I$ ), то величина  $i\sqrt{\tau}$  зависит от площади истинной поверхности электрода ( $S$ ). С учетом этого можно записать ур. (3.6) и (3.7):

$$\frac{I}{S}\sqrt{\tau} = \frac{zFC_0\sqrt{\pi D_i}}{2} = A, \quad (3.6)$$

$$\frac{I}{S}\sqrt{\tau} = \frac{zFC_0\sqrt{\pi D_i}}{2} - \frac{\sqrt{\pi}}{2K\sqrt{k_1 + k_2}} i = A - B \cdot I \cdot S, \quad (3.7)$$

Зная величину переходного времени, можно рассчитать площадь поверхности шероховатого электрода или электрода с рыхлым осадком, если известны коэффициенты  $A$  и  $B$ :

$$S_{\text{oc}} = \frac{I\sqrt{\tau}}{A}, \text{ или} \quad (3.8)$$

$$S_{oc} = \frac{I(\sqrt{\tau} + B)}{A}, \quad (3.9)$$

Параметры  $A$  и  $B$  могут быть найдены из анализа хронопотенциограмм, полученных на гладком электроде с известной поверхностью.

В качестве объектов исследования, на которых была опробована методика измерения площади поверхности с помощью хронопотенциометрии, были выбраны рыхлые осадки двух металлов, которые по классификации Винанда [92] относятся к разным группам: цинк – характеризуется высокой плотностью тока обмена, медь – средней.

Методом хронопотенциометрии при постоянном токе оценивали площадь поверхности рыхлых осадков цинка, полученных из раствора 0,3 М ZnO и 4 М NaOH, и осадков меди, полученных из раствора 0,12 М CuSO<sub>4</sub> и 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Сульфатно-кислый раствор меди готовили на дистиллированной воде из реактивов квалификации «х.ч.». Осадки получали в гальваностатических условиях при величине коэффициента истощения  $K_i = 6$  и  $11$ , задавая постоянный ток с помощью Solartron 1280С. Время электроосаждения цинка составляло 0,5, 5 и 10 минут, меди – 0,5 и 5 минут.

Для определения параметров ур. (3.4–3.5) снимали серию хронопотенциограмм (ХПГ) на гладком электроде из исследуемого металла, задавая катодные плотности тока, превышающие предельную диффузионную в 1,2–2. По зависимости  $E-t$  определяли переходное время  $\tau$  (рис. 3.1) и строили зависимость  $i\sqrt{\tau} - i$  (рис. 3.2).

Для процесса восстановления цинка экспериментальные значения  $i\sqrt{\tau}$  линейно уменьшаются с повышением плотности тока  $i$  (рис. 3.2), что свидетельствует о наличии предшествующей химической реакции (реакция диссоциации комплексного иона Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> в соответствии с ур. (2.1)) и применимости уравнения Гирста-Жульярда ур. (3.5). Это позволило в соответствии с ур. (3.5) определить экспериментальный коэффициент диффузии ионов цинка по отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат в координатах

$i\sqrt{\tau} - i$  (рис. 3.2). Параметры  $A$  и  $B$  и коэффициент диффузии ионов цинка  $D_i$  приведен в табл. 3.1. Экспериментальное значение коэффициента диффузии ионов цинка в цинкатном растворе сопоставимо со справочными данными ( $7,1 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ ) [93].

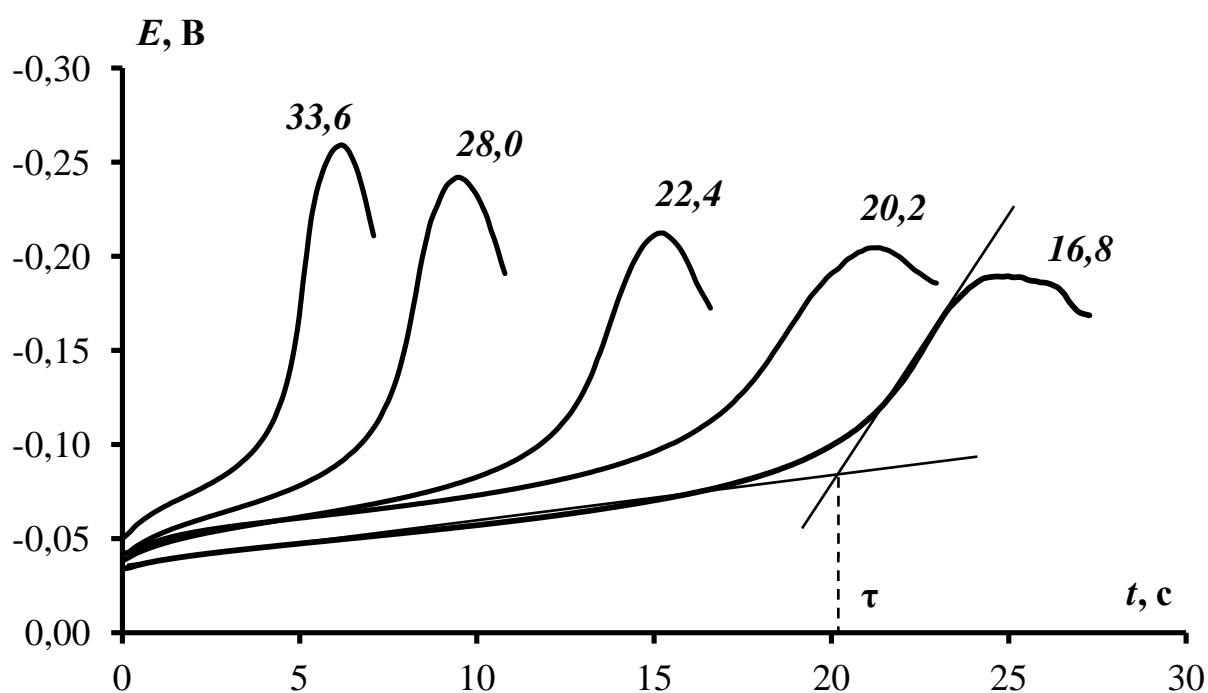


Рисунок 3.1 – Хронопотенциограммы на гладком цинке в цинкатном растворе.

Цифрами на графике указана сила тока, мА

При восстановлении ионов меди из исследуемого раствора величина  $i\sqrt{\tau}$  не зависела от  $i$ , что свидетельствует об отсутствии предшествующей химической реакции и выполнении уравнения Санда для обратимых процессов (ур. 3.4). Параметр  $A$  рассчитывали как среднее арифметическое значение  $(i\sqrt{\tau})_{cp}$  по нескольким измерениям. По ур. (3.4) нашли коэффициент диффузии ионов меди табл. 3.1.

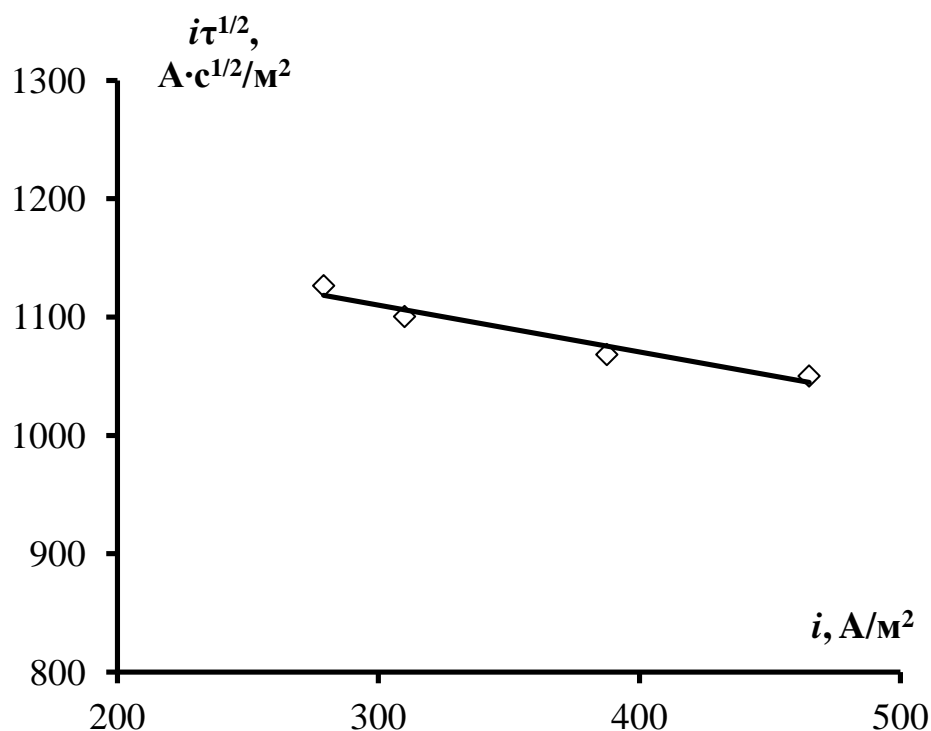


Рисунок 3.2 – Зависимость  $i\sqrt{\tau}-i$  для цинкат-ионов в цинкатном растворе

Таблица 3.1 – Значения коэффициентов диффузии и параметров ур. (3.4–3.5) [94]

Металл	Медь	Цинк
$A, \text{A}\cdot\text{c}^{1/2}/\text{m}^2$	$637,7 \pm 32$	$1160 \pm 57$
$B, \text{c}^{1/2}$	–	$0,22 \pm 0,01$
$D_i, \text{m}^2/\text{c}$	$(7,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-10}$	$(7,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}$

Для апробирования методики определения площади поверхности методом хронопотенциометрии были выбраны такие условия электроосаждения, при которых скорости роста осадков металлов были близки. Через 30 с электролиза рыхлые осадки меди и цинка имели толщину 50 мкм, а после 5 мин электролиза представляли собой пористые структуры толщиной, соответственно, 470 и 420 мкм, состоящие из большого количества разветвленных дендритных частиц. После отключения тока электрод с рыхлым осадком выдерживали в рабочем растворе в течение 10 мин для восстановления концентрации разряжающихся ионов у поверхности электрода. Затем при разных токах ( $K_i = 2-6$ ) снимали

хронопотенциограммы для определения переходного времени (рис. 3.3) и рассчитывали площадь поверхности рыхлых осадков меди и цинка ( $S_{oc}$ ), соответственно, по ур. (3.8) и (3.9). Предполагалось, что за непродолжительное время съема хронопотенциограммы не происходит значительного изменения поверхности осадка из-за осаждения металла.

В результате было установлено, что с ростом задаваемого тока, при котором снимали ХПГ, площадь поверхности одного и того же осадка увеличивается (рис. 3.4), а при достижении некоторого значения перестает изменяться. Данный факт связывали с достижением предела возможностей метода.

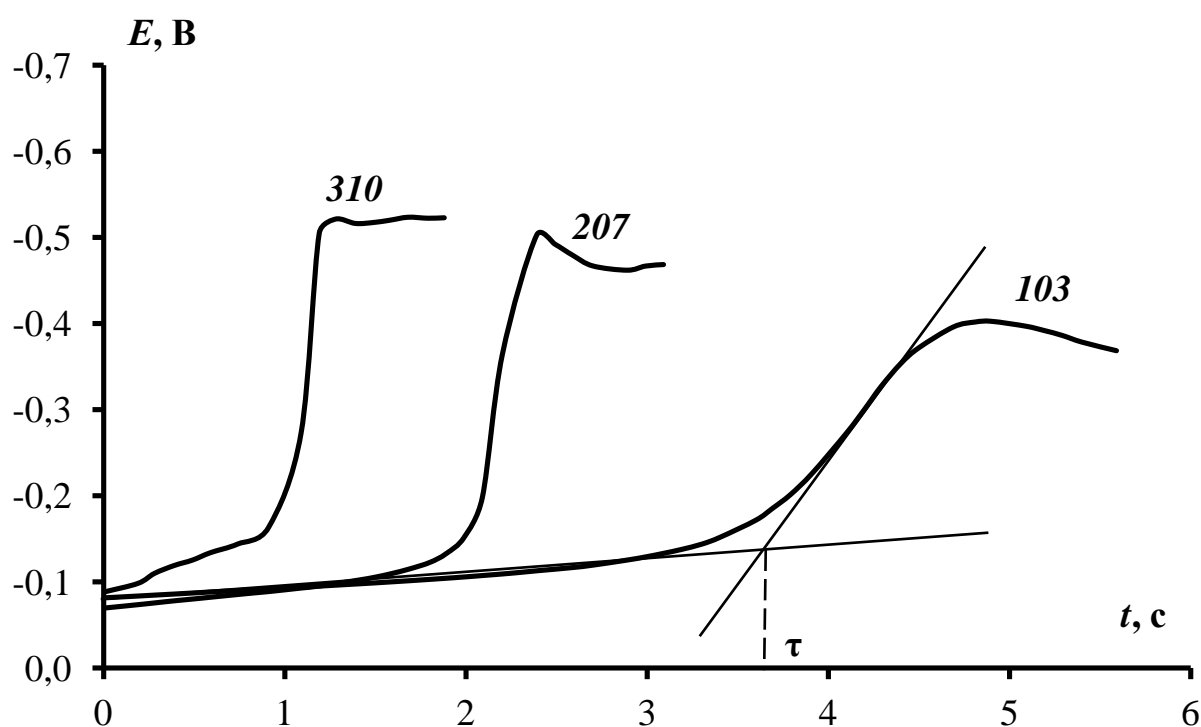


Рисунок 3.3 – Хронопотенциограммы, снятые на электроде с рыхлым осадком цинка, полученным за 5 минут электролиза  $K_i = 6$ . Цифрами на рисунке указана сила тока, мА

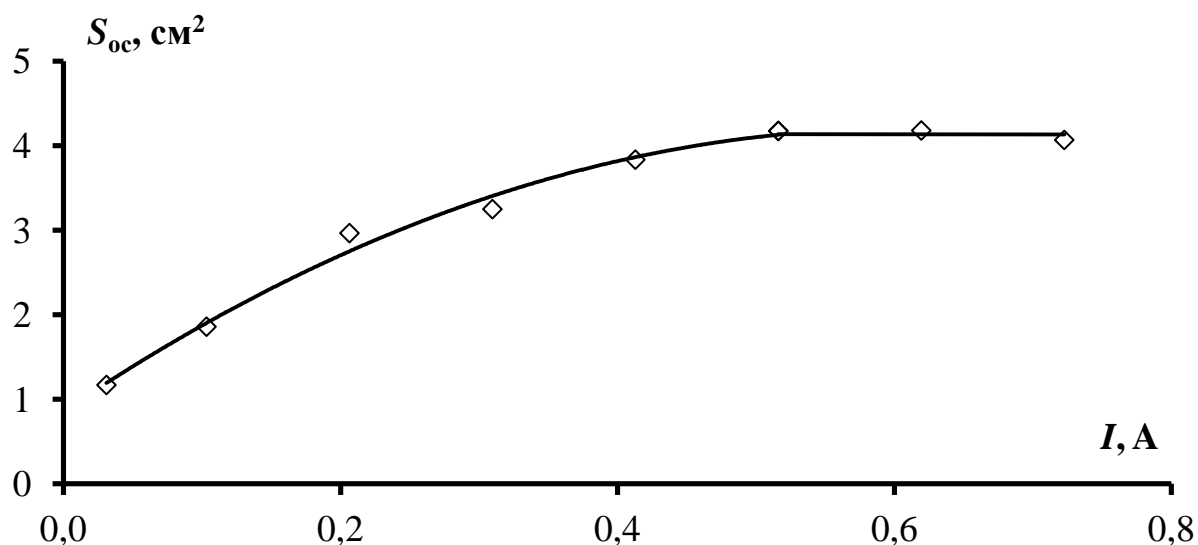


Рисунок 3.4 – Зависимость определяемой площади поверхности рыхлого осадка цинка от силы тока. Условия электроосаждения:  $K_{и} = 6$ , 5 минут

Рост величины площади осадка, определяемой методом ХПМ, с увеличением силы тока (рис. 3.4), или уменьшением переходного времени (рис. 3.5), связан с фрактальными свойствами поверхности рыхлого осадка [94-95].

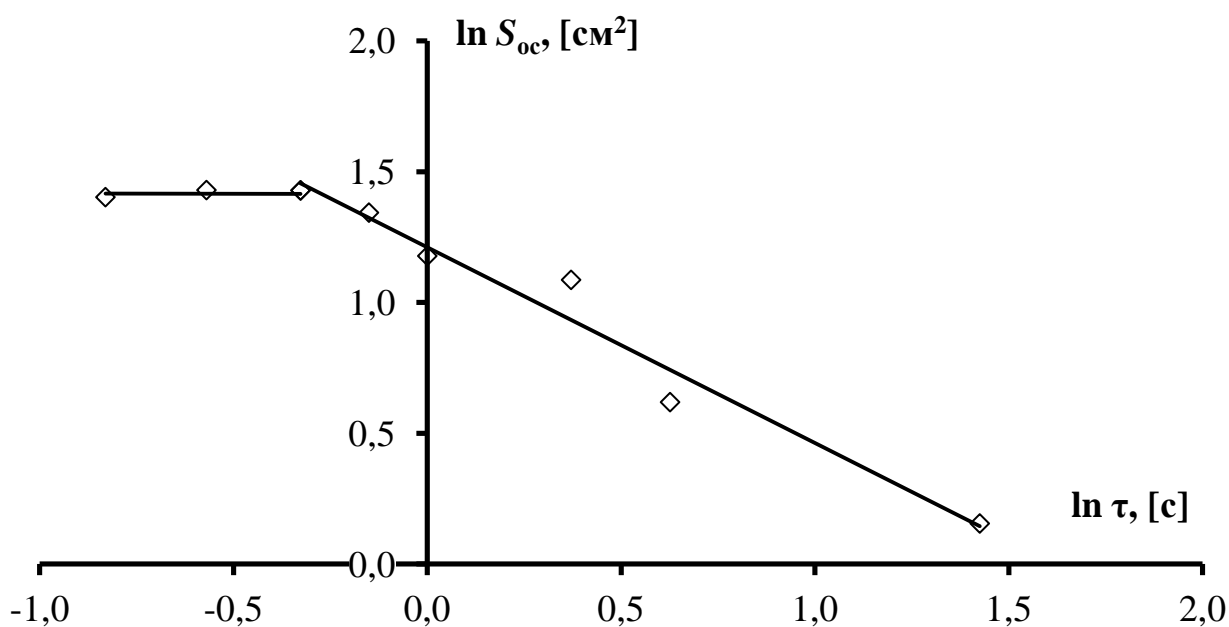


Рисунок 3.5 – Зависимость измеренной площади поверхности рыхлого осадка цинка от переходного времени. Условия электроосаждения:  $K_{и} = 6$ , 5 минут



Известно [8], что рыхлые электролитические осадки металлов, получаемые при токах, превышающих в несколько раз предельный диффузионный ток, обладают высокоразвитой пористой поверхностью. Такие осадки состоят из мелких дендритных частиц (рис. 3.6), каждая из которых имеет явное фрактальное строение. Дендрит представляет собой древовидную структуру, образованную ветвями первого, второго и следующих порядков. Каждая отдельная ветвь дендрита повторяет форму «деревца». Для описания площади таких поверхностей используются методы фрактальной геометрии.

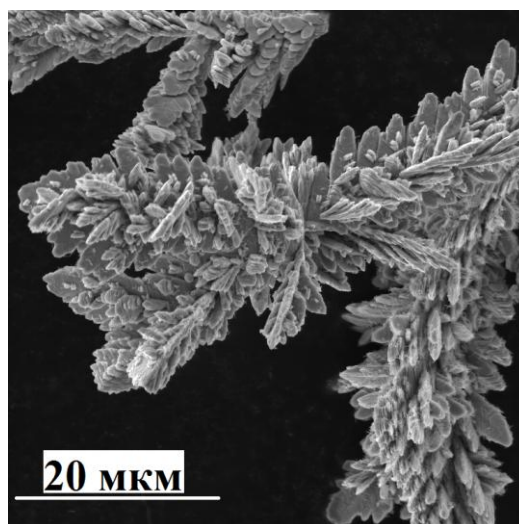


Рисунок 3.6 – Дендритная структура рыхлого осадка цинка, полученного при  $K_{и} = 6$  за 20 минут электролиза

При изучении фрактальных поверхностей для определения их площади используют подход, в соответствии с которым всю поверхность покрывают клетками (квадратами) размером  $\delta \times \delta$ . В этом случае мерой оценки площади будет служить выражение [96]:

$$S_{oc}(\delta) = N(\delta) \cdot \delta^d, \quad (3.10)$$

где  $N(\delta)$  – количество клеток размером  $\delta \times \delta$ , покрывающих поверхность;  $d$  – топологическая размерность масштабного объекта (для поверхности это квадрат,  $d = 2$ ).

Если бы поверхность была гладкой, то количество покрывающих её клеток возрастало бы обратно пропорционально квадрату масштабного отрезка. Однако на существенно неровной поверхности по мере уменьшения размера стороны квадрата они будут все точнее воспроизводить сложный рельеф, и число квадратов  $N(\delta)$  будет увеличиваться в соответствии с соотношением (3.11):

$$N(\delta) \sim \frac{\text{Const}}{\delta^{D_f}}, \quad (3.11)$$

где  $D_f$  – фрактальная размерность.

Представление о покрытии площади квадратами определенного размера в физическом процессе может быть заменено каким-либо свойством, изменяющим масштабный фактор. В частности, с ростом тока электрохимический процесс проникает вглубь электрода, и, как следствие, становятся доступными для диффузии, а следовательно, и для измерения, все более мелкие детали рельефа высокопористой поверхности. В этом случае масштабным фактором будет служить эффективная толщина диффузионного слоя  $\delta$ , который тем тоньше, чем больше сила тока. Этот эффект можно проиллюстрировать схемой, приведенной на рис. 3.7.

При измерении площади электролитических осадков в качестве масштабного отрезка рассматривали эффективную толщину диффузионного слоя, которая в нестационарных гальваностатических условиях зависит от времени и коэффициента диффузии ионов [97]. Минимальную толщину диффузионный слой приобретает в момент достижения переходного времени  $\tau$  (ур. 3.12):

$$\delta = 2\sqrt{\frac{\tau D_i}{\pi}}. \quad (3.12)$$

Таким образом, масштабный фактор, т. е. толщину диффузионного слоя, можно определить методом хронопотенциометрии по величине переходного времени.

С учетом соотношений (3.10) и (3.11) можно записать выражение для площади фрактальной поверхности осадка в виде:

$$S_{oc}(\delta) = \text{Const} \cdot \delta^{d-D_f} . \quad (3.13)$$

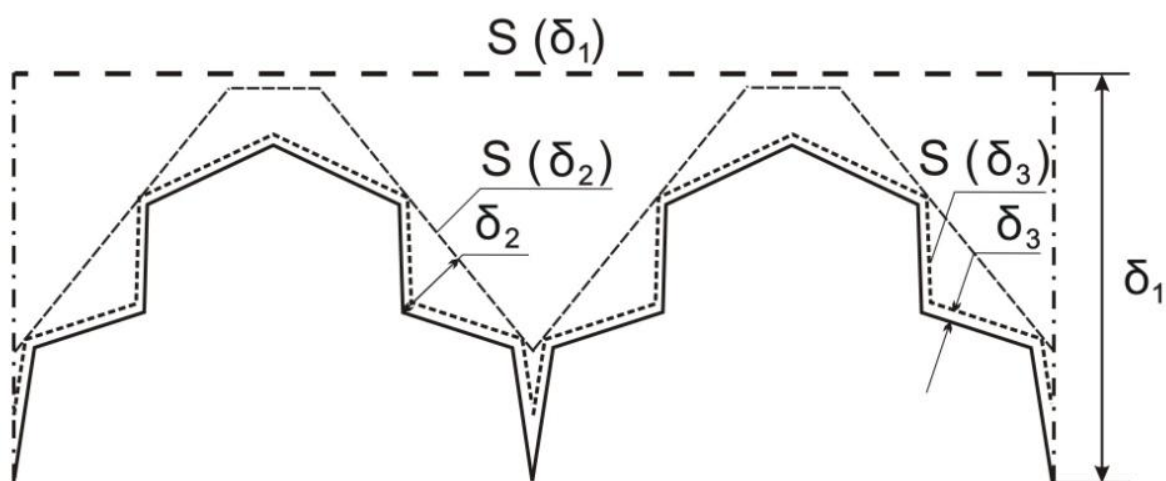


Рисунок 3.7 – Схематичное изображение рельефа сложной поверхности (жирная линия):  $S(\delta)$  – изменяющаяся величина поверхности при различных толщинах диффузионного слоя  $\delta$  (показаны пунктирными линиями различного типа);

$$\delta_1 > \delta_2 > \delta_3; S(\delta_1) < S(\delta_2) < S(\delta_3)$$

После логарифмирования ур. (3.13) получили линейную логарифмическую зависимость, представляющую собой скейлинговое соотношение, которое позволяет определить фрактальную размерность  $D_f$  площади поверхности рыхлых осадков:

$$\ln S_{oc} = \ln \text{Const} + (d - D_f) \ln \delta . \quad (3.14)$$

Для расчета толщины диффузионного слоя (ур. 3.12) использовали экспериментальные значения коэффициента диффузии ионов металлов  $D_i$  (табл. 3.1).

Для осадков меди и цинка были получены линейные зависимости площади электрода с осадком от толщины диффузионного слоя в билогарифмических координатах (рис. 3.8). Статистический анализ показал, что коэффициент корреляции близок к 1 [94]. Данный факт позволил по угловому коэффициенту прямой в соответствии со скейлинговым соотношением (3.14) рассчитать величину фрактальной размерности  $D_f$  (табл. 3.2).

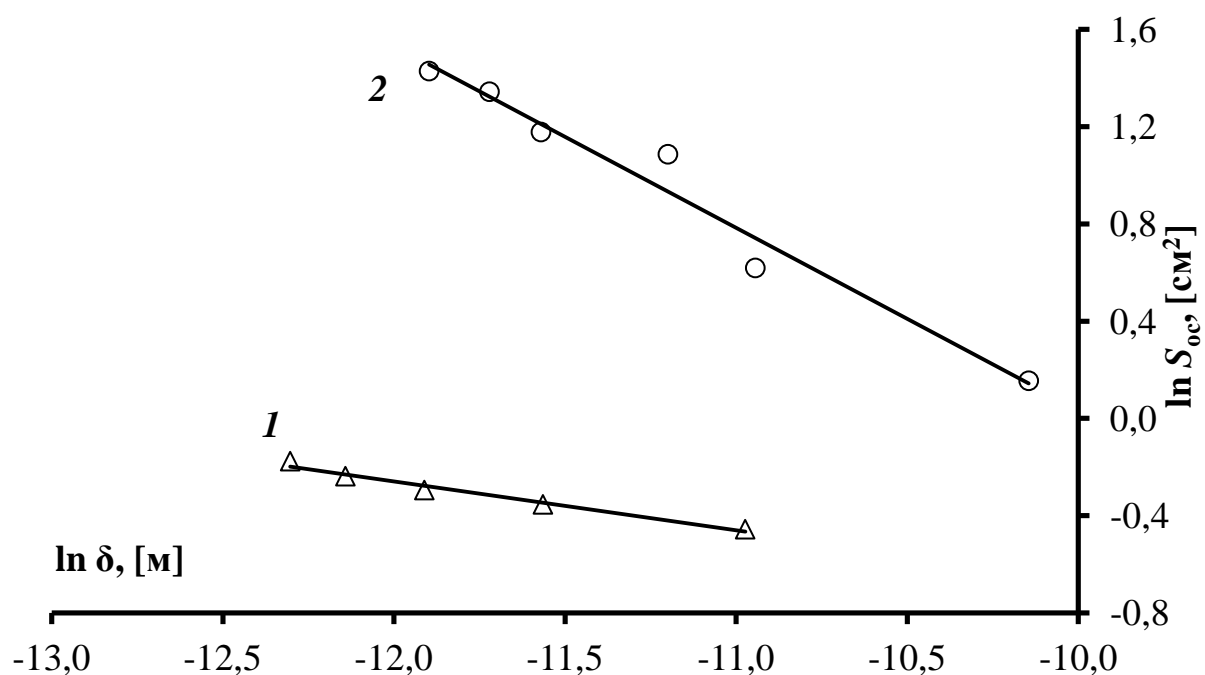


Рисунок 3.8 – Зависимости измеренной площади рыхлых осадков меди (1) и цинка (2), полученных в течение 5 мин при  $K_{и} = 6$ , от толщины диффузионного слоя

Таблица 3.2 – Значения фрактальной размерности  $D_f$  для рыхлых осадков меди и цинка

Металл	Фрактальная размерность рыхлых осадков $D_f$		
	30 с		5 мин
	$K_{и} = 6$	$K_{и} = 11$	$K_{и} = 6$
Осадок меди	$2,28 \pm 0,03$	$2,41 \pm 0,03$	$2,34 \pm 0,03$
Осадок цинка	$2,60 \pm 0,04$	$2,65 \pm 0,03$	$2,75 \pm 0,07$

Значения фрактальной размерности (табл. 3.2) находятся в интервале от 2,28 до 2,75, что свидетельствует о чрезвычайно развитой поверхности осадков. У осадков цинка она близка к заполнению трехмерного пространства. Отличие фрактальной размерности рыхлых осадков цинка и меди связано с разной

структурой частиц. На микрофотографиях (рис. 3.9) видно, что частицы цинка представляют собой плоские двумерные дендриты с большим числом ветвей второго и третьего порядка, имеющих одинаковую кристаллографическую ориентацию и ажурную морфологию частиц. С другой стороны, в процессе кристаллизации меди формируются трехмерные структуры, которые в литературе [46] сравнивают с початками кукурузы. Они образованы большим количеством мелких кристаллитов, расположенных очень плотно.

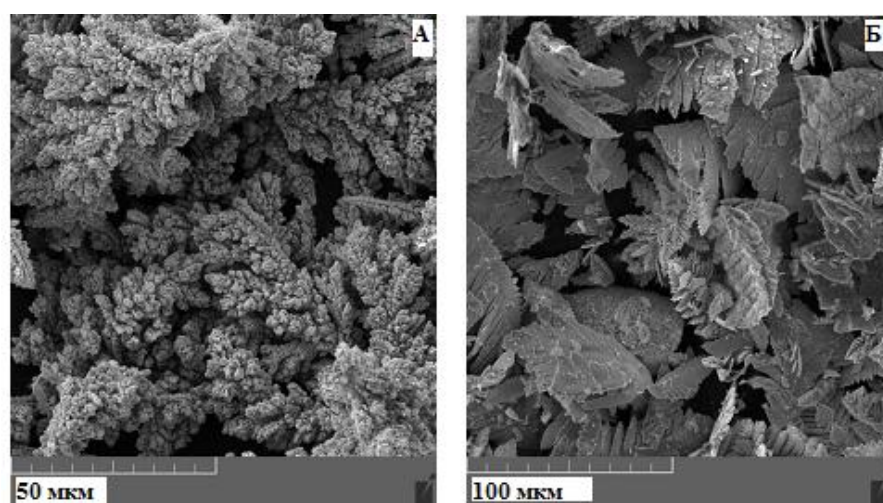


Рисунок 3.9 – Микрофотографии рыхлых осадков меди (а) и цинка (б). Время осаждения 5 минут,  $K_{и} = 6$

При увеличении степени диффузионных ограничений (рост  $K_{и}$ ) радиус ветвей дендритных частиц уменьшается [66], что приводит к росту фрактальной размерности ( $D_f$ ) у осадков меди и цинка (табл. 3.1).

Метод хронопотенциометрии позволяет оценить величину элетрохимически активной поверхности рыхлого осадка, доступной для диффузии. При малых силах тока диффузионный слой сконцентрирован в основном на фронте роста осадка. Однако при очень больших токах, когда толщина диффузионного слоя становится соизмерима с мелкими деталями сложного рельефа дендритных частиц, осаждение металла в течение переходное время приводит к сглаживанию мельчайших неровностей поверхности. Можно заключить, что разрешение

линейных деталей рельефа, доступных для этого метода, имеют величину  $\sim 7$  мкм (точка пересечения двух участков на рис. 3.5).

В качестве количественной характеристики для сравнения разных осадков использовали удельную величину площади поверхности ( $S_{уд}$ , м<sup>2</sup>/г):

$$S_{уд} = \frac{S_{ос}}{m_{ос}}. \quad (3.15)$$

Массу осадка рассчитывали по закону Фарадея с учетом выхода по току металла (ур. 2.9).

По данным хронопотенциометрии удельная поверхность рыхлого осадка цинка, полученного за 10 минут электролиза при  $Kи = 6$ , составила  $S_{уд} = (0,114 \pm 0,002)$  м<sup>2</sup>/г.

### **3.2 Измерение поверхности рыхлых осадков металлов с помощью метода импедансной спектроскопии**

Измерение поверхности пористых проводящих материалов с помощью импедансной спектроскопии позволяет получить данные о площади осадка непосредственно на электроде, т. е. *in situ*. Сложность интерпретации данных при этом связана как с подбором эквивалентной схемы, так и с методикой расчета ее элементов [80, 98].

В основе метода определения площади пористых осадков с помощью импедансной спектроскопии лежит представление о том, что удельная емкость двойного электрического слоя на электроде с гладкой поверхностью и в объеме пористого осадка одинаковы. При этом стоит отметить, что под гладким понимается электрод без рыхлого осадка, но при этом обладающий некоторой микрошероховатостью поверхности. Такой электрод правильнее считать условно гладким. При таком подходе необходимо измерить емкость двойного электрического слоя на гладком электроде ( $C_{гль}$ , Ф) и на электроде с рыхлым

осадком ( $C_{\text{дс}}^{\text{ос}}$ , Ф). Зная площадь гладкого электрода ( $S_{\text{гл}}$ , см<sup>2</sup>), легко найти удельную емкость двойного электрического слоя ( $C_{\text{дс}}^{\text{уд}}$ , Ф/см<sup>2</sup>):

$$C_{\text{дс}}^{\text{уд}} = C_{\text{гл}} / S_{\text{гл}} \quad (3.16)$$

и затем рассчитать площадь электрода с рыхлым осадком ( $S_{\text{ос}}$ , см<sup>2</sup>):

$$S_{\text{ос}} = C_{\text{дс}}^{\text{ос}} / C_{\text{дс}}^{\text{уд}}. \quad (3.17)$$

На этом пути возникают следующие трудности.

Во-первых, лишь в исключительных случаях удачно подобранной пары электрод-индифферентный электролит импеданс электрода ( $Z_{\text{эл}}$ ) может быть представлен как комплексное сопротивление идеально поляризуемого электрода, характеризующегося бесконечно большим сопротивлением переноса заряда через межфазную границу, в виде последовательно соединённых активного и емкостного сопротивлений:

$$Z_{\text{эл}} = R_{\text{р}} - j/(\omega C_{\text{дс}}), \quad (3.18)$$

где  $R_{\text{р}}$  – сопротивление раствора,  $C_{\text{дс}}$  – емкость двойного слоя,  $\omega$  – угловая частота,  $j$  – мнимая единица. Для большинства металлов в контакте с раствором электролита наблюдаются адсорбционные явления, реакции разряда–ионизации примесей или самого металла. В этом случае эквивалентная схема усложняется и включает дополнительные элементы. Примером такой системы может служить электрод, на котором протекает электрохимическая реакция. В этом случае импедансный годограф представляет полукруг, а в эквивалентную схему, аппроксимирующую его, добавляется сопротивление переноса заряда ( $R_{\text{п}}$ ) [99-100], как на рис. 3.10.

Во-вторых, твердые электроды, даже гладкие, на микроскопическом уровне имеют неоднородную поверхность, которая обладает фрактальными свойствами [101]. Отсюда возникает неоднородность в распределении емкости двойного слоя по всей поверхности электрода. В силу этого емкостные свойства границы раздела фаз описывают с помощью импеданса ( $Z_{\text{СРЕ}}$ ) элемента постоянной фазы (СРЕ):

$$Z_{\text{CPE}} = T_{\text{CPE}}^{-1} (j\omega)^{-p}, \quad (3.19)$$

где  $T_{\text{CPE}}$  – фактор пропорциональности,  $[\Phi \cdot \text{с}^{p-1}] = [\text{Ом}^{-1} \text{с}^p]$ ;  $p$  – экспоненциальный показатель, определяющий фазовое отклонение,  $0 < p < 1$ . Чем более гладкая поверхность, тем показатель  $p$  ближе к 1.

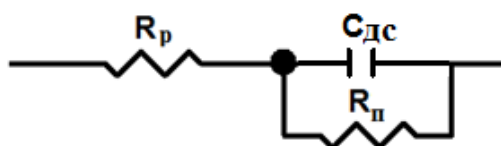


Рисунок 3.10 – Эквивалентная схема [100], моделирующая импеданс электрода, на котором протекает электрохимическая реакция:  $R_p$  – сопротивление раствора;  $C_{\text{дс}}$  – емкость двойного электрического слоя;  $R_{\text{п}}$  – сопротивление переноса заряда

Присутствие элемента постоянной фазы в эквивалентной схеме электрода указывает на наличие распределенных параметров. Трехмерные распределения параметров возникают при наличии шероховатости или пористости электрода [101]. В общем случае  $Z_{\text{CPE}}$  имеет как активную, так и реактивную составляющие. Так, импеданс идеально поляризуемого электрода с распределенной емкостью двойного слоя моделируется эквивалентной схемой, состоящей из сопротивления раствора, последовательно соединенного с элементом постоянной фазы (рис. 3.11).

Если импеданс электрода аппроксимируется эквивалентной схемой, представленной на рис. 3.11, то у него можно оценить среднюю емкость двойного электрического слоя ( $C_{\text{дс}}$ , Ф) по формуле, выведенной Брюгом и соавторами [102]:

$$C_{\text{дс}} = T_{\text{CPE}}^{1/p} / R_p^{1-1/p}. \quad (3.20)$$

Третья трудность метода импедансной спектроскопии связана с тем, что в большинстве случаев при описании годографа импеданса с помощью эквивалентной схемы приходится учитывать наличие «утечки» за счет возможных



электродных реакций. Такие реакции можно объединить, включая параллельно элементу постоянной фазы (CPE) сопротивление переноса заряда ( $R_{II}$ ) (рис. 3.12).

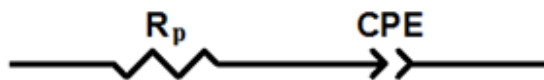


Рисунок 3.11 – Эквивалентная схема [100], моделирующая импеданс идеально поляризуемого электрода с распределенной емкостью двойного слоя:  $R_p$  – сопротивление раствора; CPE – элемент постоянной фазы

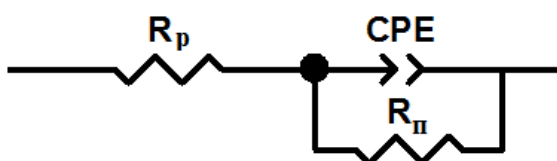


Рисунок 3.12 – Эквивалентная схема [100], учитывающая фрактальность поверхности электрода и наличие «утечки» за счет протекания электродной реакции:  $R_p$  – сопротивление раствора; CPE – элемент постоянной фазы;  $R_{II}$  – сопротивление переноса заряда

Брюг и соавторы [102] вывели математическое выражение, позволяющее в этом случае оценить среднюю емкость двойного слоя:

$$C_{дс} = T_{CPE}^{1/p} / (1/R_p + 1/R_{II})^{1/p-1}. \quad (3.21)$$

Приведенная на рис. 3.12 схема применима для моделирования пористого электрода в индифферентном электролите [80, 95].

Лиу с соавторами показали [103], что параметр элемента постоянной фазы  $p$  связан с фрактальной размерностью площади поверхности:

$$D_f = 3 - p. \quad (3.22)$$

Здесь число 3 означает целочисленную размерность пространства.

В данной работе методом импедансной спектроскопии определяли площадь поверхности  $S_{ос}$  рыхлых осадков цинка, полученных из раствора 0,3 М ZnO и 4 М NaOH, и осадков меди, полученных из раствора 0,12 М CuSO<sub>4</sub> и 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Исходная рабочая поверхность гладких цинкового и медного электродов ( $S_{гл}$ )

составляла 0,66 и 0,38 см<sup>2</sup> соответственно. Спектры импеданса снимали на исходных гладких электродах и на электродах с рыхлым осадком в области частот 1 Гц–250 кГц. Рыхлые осадки получали в гальваностатических условиях ( $K_i = 6$ ) в течение 0,5, 5 и 10 минут.

На рис. 3.13 представлены примеры экспериментальных годографов на гладких электродах и на электродах с рыхлыми осадками цинка (рис. 3.13а, 3.13б) и меди (рис. 3.13в, 3.13г). Для аппроксимации спектров импеданса, снятых в условиях идеальной поляризуемости на гладких электродах, была выбрана эквивалентная схема на рис. 3.11, учитывающая распределение двойнослойной емкости на фрактальной поверхности. Рыхлые осадки цинка и меди подобны пористому электроду, так как представляют собой структуру с множеством пустот, через которые происходит удаление пузырьков газообразного водорода (рис. 3.9). В связи с этим для интерпретации экспериментальных спектров импеданса и вычисления емкости двойного слоя на электроде с осадком использовали эквивалентную схему, моделирующую импеданс пористого электрода (рис. 3.12). Ее элементы имели следующий физический смысл:  $R_p$  – сопротивление раствора в ячейке,  $R_{п}$  и  $Z_{CPE}$  – элементы импеданса внутри рыхлого осадка. Параметры эквивалентных схем подбирали с помощью программы ZView2 (табл. 3.3). Как правило, погрешности в величине элементов по данным расчетной программы не превышали 5%, критерий  $\chi^2$  находился в пределах  $10^{-4}$ – $10^{-3}$ .

По параметрам эквивалентной схемы были рассчитаны (ур. 3.20) средняя емкость двойного слоя на электроде без рыхлого осадка (табл. 3.3) и удельная емкость двойного слоя  $C_{уд}$  по ур. 3.16. Удельные емкости составили [104]  $(13,11 \pm 0,16)$  и  $(7,49 \pm 0,11)$  мкФ/см<sup>2</sup> для меди и цинка соответственно.

После измерения импеданса электрода с рыхлым осадком и подбора параметров эквивалентной схемы (рис. 3.12) рассчитывали по ур. 3.21 среднюю емкость двойного слоя рыхлого осадка  $\bar{C}_{дс} = C_{дс}^{oc}$  (табл. 3.3).

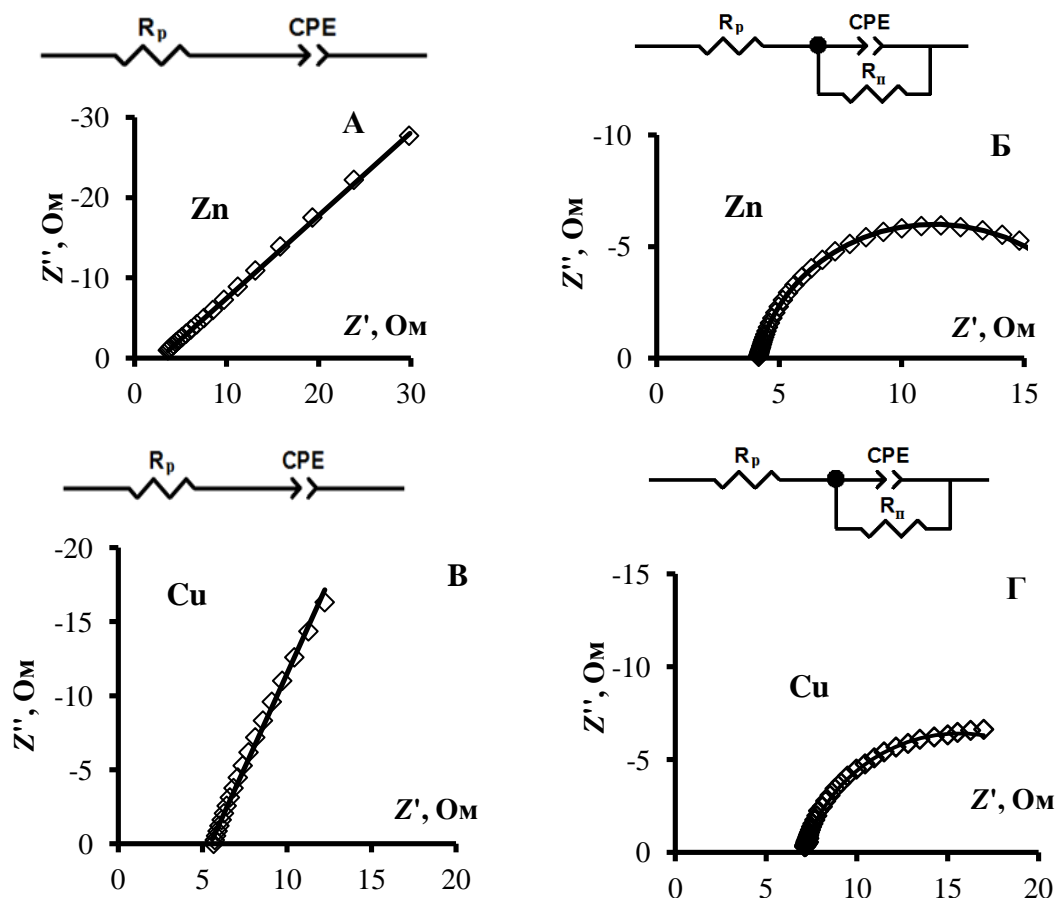


Рисунок 3.13 – Годографы импеданса гладкого электрода (А, В) и электрода с рыхлым осадком (Б, Г), полученным за 0,5 мин. Гладкие электроды: А – цинк, В – медь. Рыхлый осадок: Б – цинк, Г – медь. Маркеры – эксперимент, сплошная линия – аппроксимация по эквивалентной схеме (на врезке)

Значения площади ( $S_{oc}$ ) (ур. 3.17), удельной поверхности (ур. 3.15) и фрактальной размерности (ур. 3.22) для рыхлых осадков цинка и меди представлены в табл. 3.3.

Как показывают результаты в табл. 3.3, со временем электроосаждения растет емкость двойного слоя и площадь поверхности рыхлых осадков меди и цинка. Удельная поверхность, рассчитанная на единицу массы, по мере роста осадка или незначительно возрастала, как это наблюдалось для осадков меди, или убывала, как это происходило с осадком цинка (табл. 3.3). Фрактальная размерность, полученная методом импедансной спектроскопии, закономерно увеличивалась, указывая на то, что осадок все более плотно заполняет

пространство. Величина фрактальной размерности во всех случаях больше 2, что свидетельствует о чрезвычайно развитой поверхности. Данный факт подтверждают результаты электронно-микроскопических исследований. На микрофотографиях (рис. 3.9) видно, что рыхлые осадки меди и цинка, несмотря на различия в морфологии отдельных частиц, плотно заполняют трехмерное пространство.

Таблица 3.3 – Значения параметров эквивалентной схемы и результаты расчета параметров рыхлых осадков цинка и меди [104]

Металл	$t$ , мин	$R_p$ , Ом	$R_{п}$ , Ом	$T \cdot 10^3$ , $\Phi \cdot c^{p-1}$	$p$	$C_{дс}^{oc}$ , мкФ	$D_f$	$S_{oc}$ , см <sup>2</sup>	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /Г
Медь	0,5	7,05	17,22	0,61	0,81	163	2,19	2,5	6,16
	5	5,97	1,58	32,08	0,53	1787	2,47	136,3	6,55
Цинк	0,5	4,14	14,40	0,39	0,88	164	2,12	2,8	7,12
	5	3,72	130,40	15,04	0,61	2428	2,39	323,6	5,89
	10	4,17	152,42	42,01	0,54	9135	2,46	1134,6	11,61

### 3.3 Сравнительная характеристика разных методов измерения площади поверхности рыхлых осадков

Для сравнительной характеристики была определена удельная поверхность цинкового рыхлого осадка, полученного при  $K_i = 6$  в течение 10 минут электролиза, методами хронопотенциометрии при постоянном токе и импедансной спектроскопии. Методами смачивания и БЭТ была определена удельная поверхность порошка, полученного после счистки рыхлого осадка с электрода [95].

Удельные площади поверхности, найденные разными методами, существенно отличаются между собой (табл. 3.4). Причиной этого различия

является разрешающая способность метода, зависящая от физико-химического процесса, лежащего в его основе.

Таблица 3.4 – Удельная поверхность рыхлых осадков цинка (время электролиза 10 минут,  $K_i = 6$ ), определенная разными методами [95]

Метод	ХПМ	Импедансная спектроскопия	БЭТ	По маслосемкости
$S_{уд}, м^2/г$	$0,114 \pm 0,002$	$11,61 \pm 0,14$	$21,26 \pm 0,62$	$2,0 \pm 0,2$

Наибольшую величину поверхности дает метод БЭТ, обладающий разрешением на молекулярном уровне. Удельную поверхность цинкового порошка, приготовленного из рыхлого осадка путём сухого перетирания, определяли методом БЭТ на анализаторе СОРБИ N 4.1 в лаборатории физико-химических методов исследования состава вещества Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН. Удельная площадь поверхности, определенная по методу БЭТ, составила  $(21,26 \pm 0,62) м^2/г$ .

Для определения площади поверхности порошка цинка по маслосемкости индустриальное масло смешивали с навеской порошка на стеклянной пластине посредством перетирания с помощью шпателя. По данным лаборатории ЗАО НПХ ВМП цинковый порошок, полученный методом испарения-конденсации, имеет маслосемкость, равную 12,6 г/100 г, и удельную поверхность  $(0,4 \pm 0,1) м^2/г$ . Маслосемкость электролитического дендритного порошка, измеренная в той же лаборатории, составила 65,8 г/100 г. Исходя из этого, удельная поверхность дендритного порошка составила  $(2,0 \pm 0,2) м^2/г$ . Очевидно, что при высокоразвитой дендритной поверхности порошка, масло не может смочить все детали рельефа, поэтому по величине маслосемкости невозможно судить обо всей площади поверхности.

Как уже говорилось выше, метод хронопотенциометрии позволяет определять только электрохимически активную поверхность, доступную для диффузии при эффективной толщине диффузионного слоя порядка  $\sim 10^{-6}$  м.

Результаты показывают, что величина площади поверхности, доступная для измерения методом импедансной спектроскопии, значительно больше, чем методом хронопотенциометрии. Это полностью укладывается в концепцию о влиянии масштабного фактора – эффективной толщины диффузионного слоя – на разрешающую способность метода. Действительно, эффективная толщина диффузионного слоя, которая соответствует максимальной частоте съема импедансных спектров 250 кГц, составляет

$$\delta = \sqrt{D_i / \omega} = \sqrt{7,0 \cdot 10^{-10} / (2 \cdot 3,14 \cdot 250000)} = 2,1 \cdot 10^{-8} \text{ м [99].}$$

Если воспользоваться скейлинговым соотношением (3.14), полученным по результатам хронопотенциометрических измерений (рис. 3.14), и подставить в качестве масштабного фактора эффективную толщину диффузионного слоя при частоте 250 кГц ( $\delta = 2,1 \cdot 10^{-8}$  м), то получаем  $S_{oc} = 3,23 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2$ . С учетом массы осадка, рассчитанной по закону Фарадея ( $2,46 \cdot 10^{-3}$  г), прогнозируемая удельная поверхность, составляет  $13,15 \text{ м}^2/\text{г}$ , что достаточно близко к величине, определенной импедансным методом (табл. 3.4).

Параметры скейлингового соотношения были найдены путем аппроксимации линейного участка зависимости  $\ln S_{oc} - \ln \delta$  на рис. 3.14.

Величину удельной поверхности, которая соответствует определенной методом БЭТ, можно получить, используя масштабный размер  $\delta = 1 \cdot 10^{-8}$  м. Тогда в соответствии с ур. (3.14)  $S_{уд} = 22,98 \text{ м}^2/\text{г}$ . Это означает, что поверхность рыхлого осадка сохраняет фрактальные свойства вплоть до масштаба 10 нм. На рис. 3.15 различима микроструктура фрагментов, толщина которых  $\sim 15$  нм.

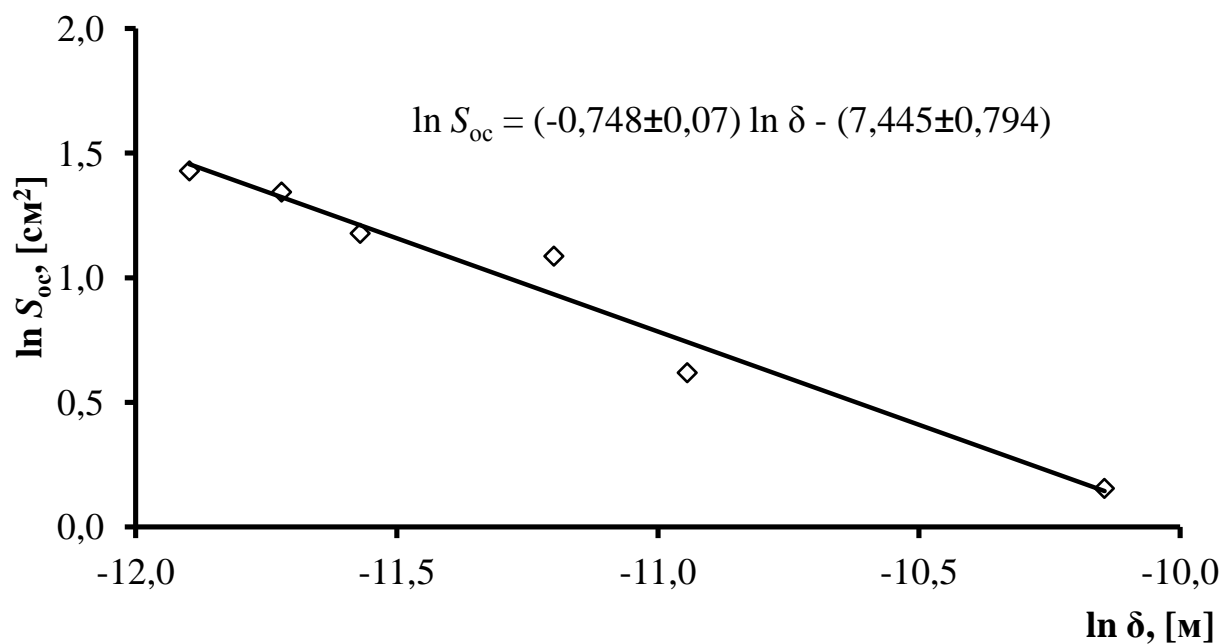


Рисунок 3.14 – Линейный участок зависимости измеренной площади рыхлого осадка цинка, полученного в течение 10 мин при  $K_{и} = 6$ , от толщины диффузионного слоя

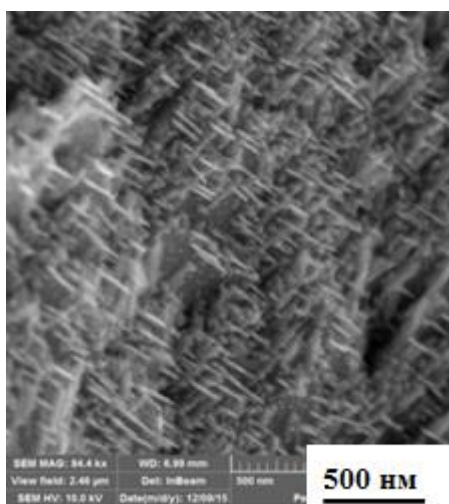


Рисунок 3.15 – Микрофотография рыхлого осадка цинка, полученного при  $K_{и} = 6$  в течение 10 мин

Полученные результаты показывают, что оба электрохимических метода импедансной спектроскопии и хронопотенциометрии позволяют измерять активную поверхность.

Различие результатов обусловлено физическими особенностями использованных методов. В случае импедансной спектроскопии при использовании высоких частот переменного тока концентрационная волна проникает глубже, внутрь пор. Пределом метода хронопотенциометрии является смыкание диффузионных слоев в тонких деталях рельефа при очень больших силах тока и искажение результатов за счет осаждения металла в процессе измерения. При всем сказанном эти особенности методов измерения величины поверхности ни в коей мере не уменьшают их состоятельности как способа оценки площади поверхности, активной по отношению к различным процессам. При известной фрактальной размерности поверхности порошка, можно оценить с помощью скейлингового соотношения рабочую площадь поверхности, доступную для контакта со средой при диффузии, адсорбции или механическом смешивании компонентов.

### 3.4 Заключение к главе 3

Методами хронопотенциометрии и импедансной спектроскопии измерена *in situ* площадь поверхности электролитических рыхлых осадков цинка и меди. Удельная поверхность порошка цинка определена также по маслосемкости и методом БЭТ. Установлено, что поверхность рыхлых осадков цинка и меди обладает фрактальными свойствами, найдена ее фрактальная размерность и получено уравнение, связывающее меру площади поверхности с масштабным фактором, в роли которого выступает толщина диффузионного слоя. Получены согласованные результаты между значениями удельной поверхности, измеренной разными способами, основанные на представлении о масштабном факторе, который определяет разрешающую способность метода. Показано, что с помощью скейлингового соотношения при известных коэффициентах уравнения можно прогнозировать величину площади поверхности при разной разрешающей способности метода ее измерения.



## ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ НЕСТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОЛИЗА НА ФОРМИРОВАНИЕ РЫХЛЫХ ОСАДКОВ ЦИНКА

Электроосаждение металлов в форме рыхлых осадков возможно в условиях высоких диффузионных ограничений по доставке разряжающихся ионов к поверхности электрода. С этой целью электролиз проводят при токах, превышающих предельный диффузионный ток для гладкого электрода в несколько раз, либо при потенциалах, соответствующих этим токам. При этом концентрация ионов металла на поверхности и в глубине осадка близка к нулю. В этих условиях восстановление ионов металлов происходит преимущественно на вершинах дендритных частиц, расположенных на фронте роста осадка, и сопровождается интенсивным восстановлением газообразного водорода, протекающим в глубине рыхлого слоя осадка. В связи с этим любые изменения концентрации разряжающихся ионов металла у поверхности границы раздела фаз приводят к изменению условий электроосаждения.

В режиме постоянного тока по мере увеличения поверхности рыхлых осадков металлов наблюдается уменьшение перенапряжения до значений, соответствующих потенциалам площадки предельного тока. При этом ветви дендритов, расположенных на фронте роста осадка, утолщаются вплоть до образования слоя компактного металла («скорлупы») [66].

Известно, что проведение электролиза при постоянном потенциале позволяет в течение длительного времени получать рыхлый осадок с однородной структурой [20].

Использование импульсных режимов задания тока [21-22, 32-34, 82, 105-106] дает возможность регулировать в широком диапазоне морфологию частиц и свойства осадков металлов: от шероховатых компактных осадков до рыхлых, состоящих из мельчайших дендритных частиц. При этом не требуется введения в раствор электролита поверхностно-активных добавок, включающихся в осадок. Концентрация разряжающихся ионов у поверхности и ее изменения определяют

динамику развития и структуру рыхлого осадка. С этой точки зрения, импульсный электролиз с периодическим изменением концентрации открывает широкие возможности для получения разных по структуре и морфологии частиц.

#### 4.1 Методика расчета физических характеристик рыхлого осадка и выхода по току на основе экспериментальных данных

По видеозаписи роста рыхлых осадков цинка непосредственно во время электролиза были построены кривые изменения толщины рыхлого осадка ( $y$ ) от времени (рис. 4.1).

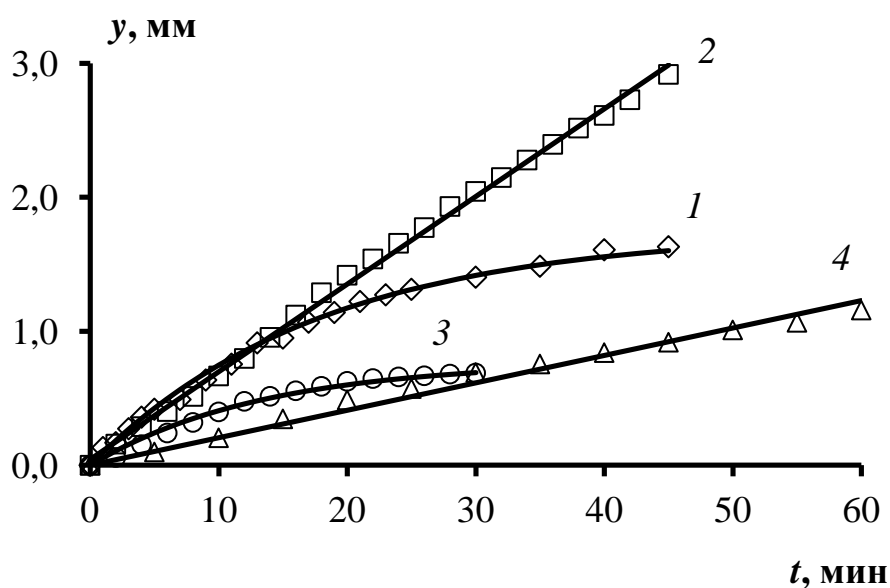


Рисунок 4.1 – Зависимость толщины рыхлого осадка от времени при разных режимах электролиза: 1 – гальваностатический ( $K_i = 6$ ); 2 – потенциостатический ( $E = -0,38 \text{ В}$ ); 3 – импульсный режим задания тока (15/15,  $K_i = 6$ ); 4 – импульсный режим задания потенциала (30/30,  $E = -0,38 \text{ В}$ ). В импульсных режимах время электролиза включает в себя продолжительность пауз

По объему водорода  $V_{\text{H}_2}$ , выделившегося в процессе электроосаждения (рис. 4.2), и количеству электричества  $Q(t)$  рассчитывали интегральный выход по току

водорода и цинка по ур. 2.6 и 2.8, то есть выход по току с момента начала электролиза до определенного времени.

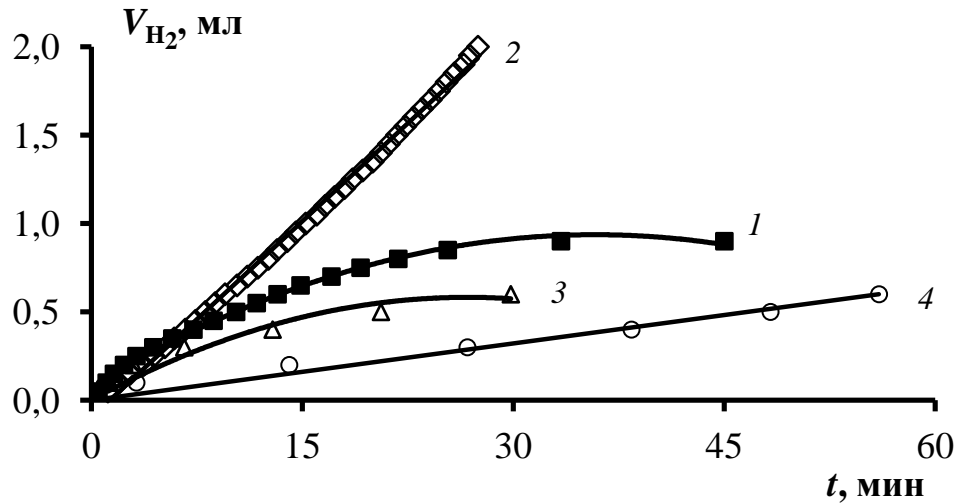


Рисунок 4.2 – Зависимость объема выделившегося водорода от времени при разных режимах электролиза: 1 – гальваностатический ( $K_i = 6$ ); 2 – потенциостатический ( $E = -0,38\text{ В}$ ); 3 – импульсный режим задания тока (15/15,  $K_i = 6$ ); 4 – импульсный режим задания потенциала (30/30,  $E = -0,38\text{ В}$ ). В импульсных режимах время электролиза включает в себя продолжительность пауз

Количество электричества в случае гальваностатического электролиза определяли как произведение силы тока на время:  $Q(t) = I \cdot t$ . При определении  $Q(t)$  в импульсном режиме задания тока время пауз вычитали из общего времени.

В режимах задания потенциала ток изменялся во времени. В этих случаях количество электричества определяли методом численного интегрирования экспериментальных зависимостей  $I-t$  через равные промежутки времени (ур. 2.7). При расчете количества электричества в импульсном потенциостатическом режиме количество шагов было равно числу импульсов и пауз, а анодные токи считали отрицательными.

Интенсивность выделения водорода менялась при получении рыхлых осадков в режимах задания постоянного и импульсного тока (рис. 4.2), что

свидетельствует о том, что выход по току металла не остается постоянным во времени.

Дифференциальный выход по току металла  $V_{Me}^d$ , который характеризует соотношение скоростей процессов восстановления водорода и ионов металла в конкретный момент времени, определяли по объему выделившегося газа  $\Delta V_{H_2}$  за малый интервал времени  $\Delta t$  (ур. 4.1):

$$V_{Me}^d(t) = 1 - V_{H_2}^d(t) = 1 - 2 \cdot \Delta V_{H_2}(t)F / (9 \cdot I \cdot \Delta t). \quad (4.1)$$

В качестве характеристики физических свойств осадков рассчитывали значения плотности ( $\rho_{oc}$ ), пористости ( $\beta_{oc}$ ) и удельной площади поверхности, используя экспериментальные данные по изменению во времени толщины осадка (рис. 4.1) и объема выделившегося водорода (рис. 4.2):

$$\rho_{oc} = \frac{m_{oc}}{V_{oc}}; \quad (4.2)$$

$$\beta_{oc} = 1 - \frac{m_{oc}}{V_{oc} \cdot \rho_{Zn}}, \quad (4.3)$$

где  $V_{oc}$  – габаритный объем осадка,  $cm^3$ ;  $\rho_{Zn}$  – плотность компактного цинка, равная  $7,1 \text{ г/см}^3$ .

Плотность характеризует наполненность рыхлого слоя дендритами металла, поэтому зависит от разветвленности дендритов, их размера и морфологии.

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

$$V_{oc}(t) = \left( \frac{\pi(d_0 + 2y(t))^2}{4} - \frac{\pi d_0^2}{4} \right) \cdot H(t). \quad (4.4)$$

Массу осадка рассчитывали по закону Фарадея (2.9) с учетом выхода по току цинка (2.8) и количества электричества.

Для оценки физических характеристик получали осадки при разном времени электролиза. Время осаждения последовательно увеличивали от 5 до 30–60 минут в зависимости от режима электролиза с интервалом  $\Delta t_{oc} = 5$  минут. Рассчитывали дифференциальные значения плотности  $\rho_{oc}^d$  и пористости  $\beta_{oc}^d$

осадка за интервалы времени  $\Delta t_{oc}$ , которые позволили оценить однородность рыхлого слоя по толщине:

$$\rho_{oc}^d = \frac{\Delta m_{oc}}{\Delta V_{oc}}, \quad (4.5)$$

$$\beta_{oc}^d = 1 - \frac{\Delta m_{oc}}{\Delta V_{oc} \cdot \rho_{Zn}}, \quad (4.6)$$

где  $\Delta m_{oc}$  и  $\Delta V_{oc}$  – разность значений массы и габаритного объема осадков, полученных за время  $t$  и  $t + \Delta t_{oc}$ .

Для определения площади поверхности рыхлых осадков цинка *in situ*, полученных при разной продолжительности электролиза, использовали метод электрохимического импеданса, описанный в главе 3. Особое значение имеет оценка изменения удельной поверхности по толщине осадка, поэтому рассчитывали дифференциальные значения удельной поверхности:

$$S_{уд}^d = \frac{\Delta S_{oc}}{\Delta m_{oc}}, \quad (4.7)$$

где  $\Delta S_{oc}$  и  $\Delta m_{oc}$  – разность значений площади и массы осадков, полученных за время  $t$  и  $t + \Delta t_{oc}$ .

#### **4.2 Электроосаждение рыхлых осадков цинка в стационарном и импульсном режимах задания тока**

В режимах контроля тока (как стационарных, так и импульсных) наблюдается снижение скорости роста рыхлых осадков во времени (рис. 4.1) и изменение физических свойств (плотности, пористости и удельной поверхности) по толщине рыхлого слоя.

Изменение толщины осадка во времени при задании постоянного тока как в стационарном, так и в импульсном режиме можно описать с помощью эмпирического уравнения [66]:

$$y(t) = y_0 \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{сп}}}\right) \right), \quad (4.8)$$

где  $y_0$  и  $\tau_{\text{сп}}$  – эмпирические коэффициенты, которые определяли методом минимизации функционала [91] (ур. 4.9):

$$\Phi_{\min y_0, \tau} = \left( \sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2 \omega_i \right) \rightarrow \min, \quad (4.9)$$

где  $y_i$  – экспериментальное значение длины дендритов в момент времени  $t_i$ ;  $\hat{y}_i$  – толщина осадка, рассчитываемая по ур. 4.8 при том же моменте времени  $t_i$ ;  $\omega_i$  – весовой коэффициент [91];  $i = 1 \dots n$  – порядковый номер измерения.

В исследованном растворе при  $K_{\text{и}} = 6$  в гальваностатическом режиме коэффициенты имеют значения:  $y_0 = 1,83 \cdot 10^{-3}$  м;  $\tau_{\text{сп}} = 1187$  с, а в импульсном режиме задания тока  $y_0 = 0,77 \cdot 10^{-3}$  м;  $\tau_{\text{сп}} = 402$  с.

#### 4.2.1 Стационарный режим задания тока

В момент включения постоянного тока, когда образуется большое число зародышей, потенциал электрода резко смещается в область электроотрицательных значений (рис. 4.3). Поскольку заданный ток выше предельного диффузионного тока восстановления металла, то значение потенциала электрода с рыхлым осадком определяется кинетическими параметрами разряда водорода. В отличие от металла, разряд ионов которого возможен только на предельном сферическом токе на вершинах дендритных частиц, образующих фронт роста осадка, восстановление водорода происходит на всей поверхности рыхлого осадка. Колебания потенциала связаны с отделением от поверхности пузырьков газообразного водорода. Амплитуда колебаний зависит от размера пузырьков водорода и увеличивается во времени. По мере роста толщины осадка площадь электрохимически активной поверхности

увеличивается, что приводит к снижению плотности тока разряда водорода и смещению потенциала в область положительных значений (рис. 4.3).

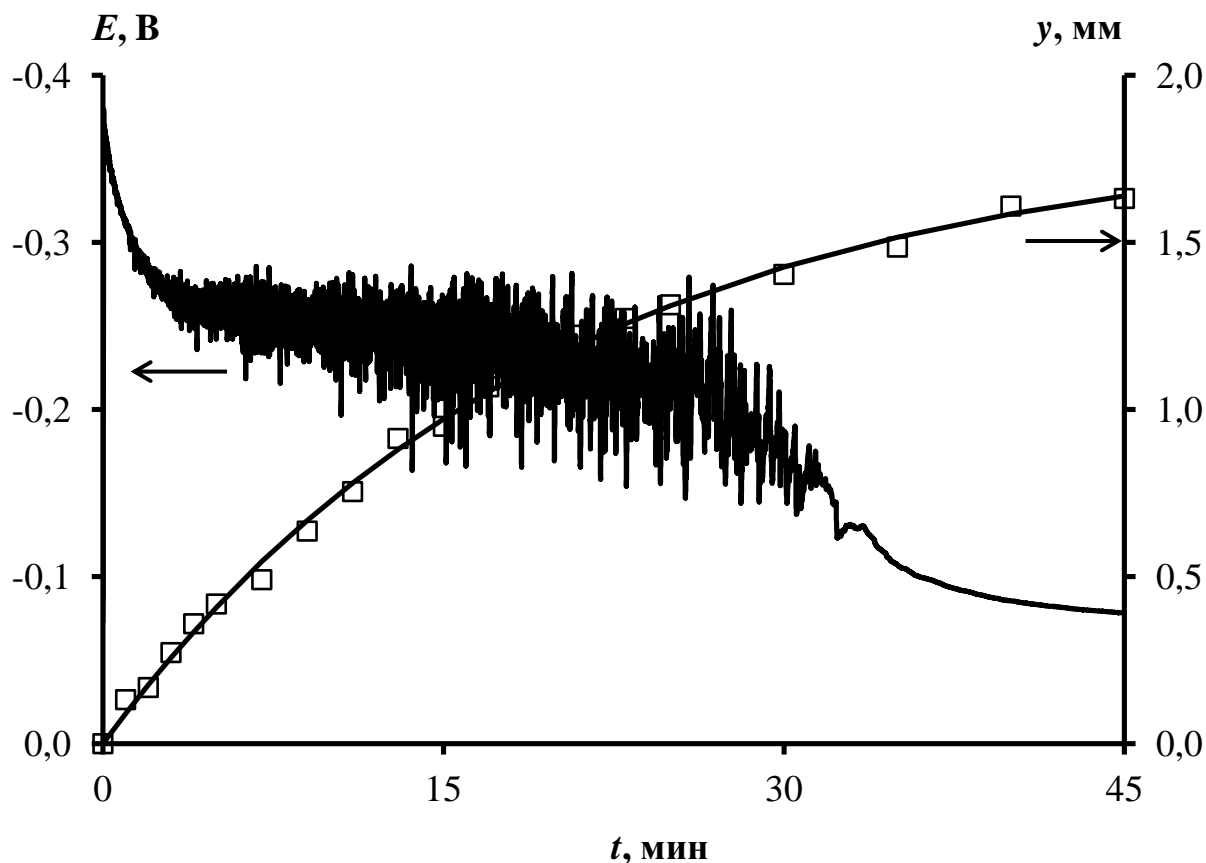


Рисунок 4.3 – Изменение длины дендритов и потенциала во времени при осаждении цинка в гальваностатических условиях ( $K_i = 6$ )

Интегральный выход по току не равен 100 %, так как за время электролиза выделялся водород. Дифференциальный выход по току цинка характеризует соотношение скоростей выделения цинка и водорода в конкретный момент времени, поэтому зависит от интенсивности выделения водорода. В процессе электроосаждения скорость выделения водорода уменьшается, а дифференциальный выход по току цинка увеличивается (рис. 4.4), приближаясь к 100 % к моменту достижения потенциалов, соответствующих площадке предельного диффузионного тока цинка (рис. 4.3).

Изменение дифференциального выхода по току во времени можно описать с помощью эмпирического уравнения (4.10):

$$V_{Zn}^d(t) = \frac{a + b \cdot t}{c + b \cdot t}, \quad (4.10)$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – эмпирические коэффициенты, которые определяли методом минимизации суммы квадратов отклонений экспериментальных значений выхода по току цинка ( $V_{T_i}^d$ ) от рассчитанных по уравнению (4.10) ( $V_{T_i}^{\hat{d}}$ ):

$$\Phi_{\min a, b, c} = \left[ \sum_i (V_{T_i}^d - V_{T_i}^{\hat{d}})^2 \omega_i \right] \rightarrow \min. \quad (4.11)$$

Из уравнения (4.10) следует, что выход по току цинка сразу после включения тока ( $t \rightarrow 0$ ) равен отношению коэффициентов  $a$  и  $c$ :

$$\lim_{t \rightarrow 0} V_{T_i}^d(t) = \frac{a}{c}.$$

При очень длительном электролизе ( $t \rightarrow \infty$ ) выход по току цинка стремится к 1, что согласуется с экспериментальными данными.

$$\lim_{t \rightarrow \infty} V_{T_i}^d(t) = \frac{b}{b} = 1.$$

Как следует из рис. 4.4, значения дифференциального выхода по току имеют довольно большой разброс. В связи с этим для поиска коэффициентов эмпирического уравнения (4.10) было проведено 6 параллельных опытов. Обработку полученных значений выхода по току цинка осуществляли как на основе стандартного метода наименьших квадратов (МНК), так и методом интервального анализа [107] совместно с сотрудником ИММ УрО РАН С. И. Кумковым. Оба метода дали сопоставимые результаты.

Погрешность определения дифференциального выхода по току цинка, рассчитанная методом интервального анализа, составила  $\pm 0,018$  (доли единицы). Рассчитанные методом интервального анализа значения коэффициентов ур. (4.10) имеют следующие значения:  $a = 62,0$ ;  $b = 0,33 \text{ с}^{-1}$ ;  $c = 80,0$ . Отношение параметров  $a / c = 0,76$  соответствует экспериментальным значениям выхода по току цинка в начальный момент времени.



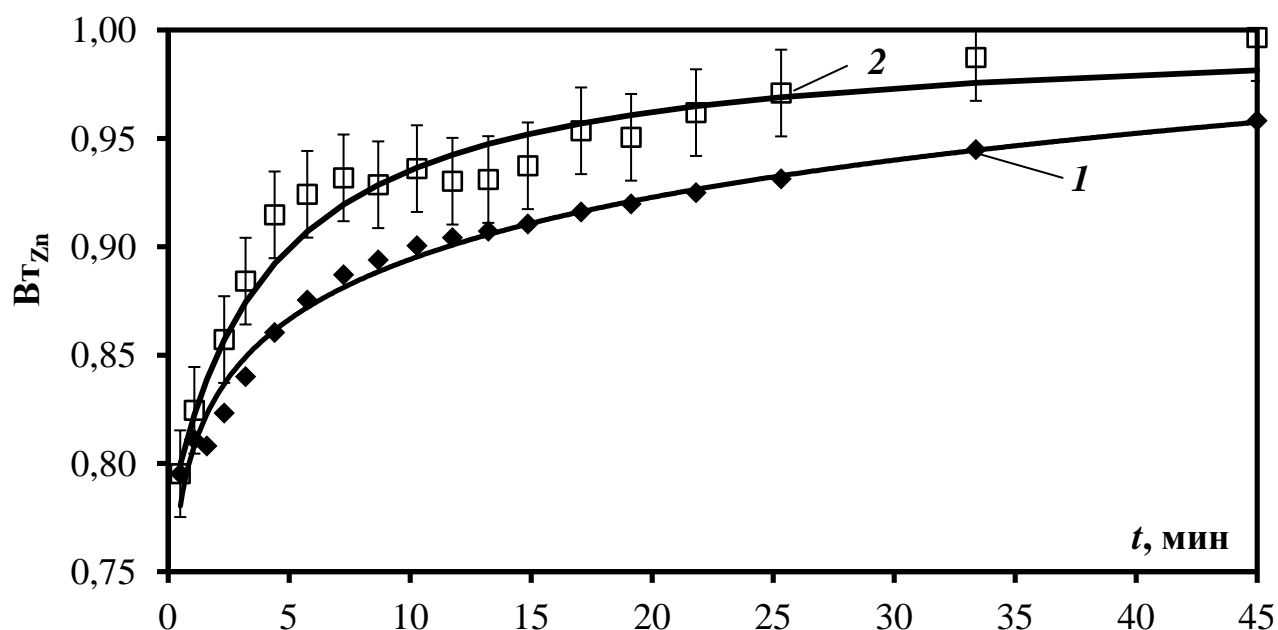


Рисунок 4.4 – Зависимость интегрального (1) и дифференциального (2) выхода по току цинка от времени в гальваностатическом режиме ( $K_{и} = 6$ ). Точки – экспериментальные значения, линия – расчет по ур. 4.10

В условиях глубоких диффузионных ограничений лишь небольшая доля зародышей продолжает рост в виде дендритов. Кристаллизация цинка протекает преимущественно на поверхности вершин дендритов, расположенных на фронте роста осадка, в условиях сферической диффузии [8, 66]. Дендриты интенсивно удлиняются, и толщина осадка быстро растет (рис. 4.1, кривая 1). В этот период (15 минут,  $y \sim 1$  мм) образуется осадок с низкой плотностью (рис. 4.5, линия 1а). Низкой плотности соответствует очень высокая пористость осадков (доля пор составляет 0,97) (рис. 4.6, линия 1а).

Скорость роста определяется плотностью тока металла на вершинах ветвей дендритов, которая тем больше, чем меньше площадь поверхности вершин. Для оценки площади поверхности вершин, расположенных на фронте роста рыхлого осадка, использовали метод, применяемый в стереометрической металлографии [108-109]. В соответствии с этим методом, доля объемных включений (в нашем случае пустот) соответствует площади этих включений на плоском шлифе (фронт роста осадка).

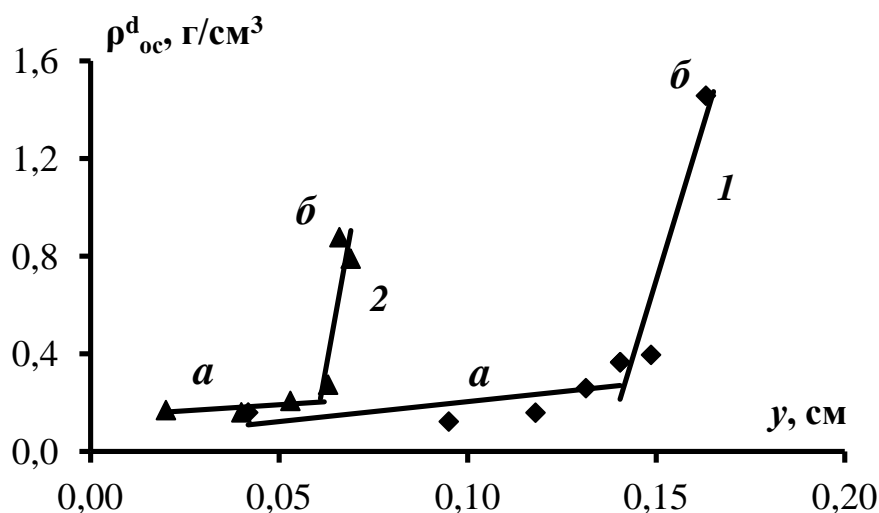


Рисунок 4.5 – Изменение дифференциальной плотности по толщине рыхлых осадков цинка, полученных в режимах контроля тока: 1 – гальваностатический ( $K_{и} = 6$ ); 2 – импульсный режим задания тока (15/15,  $K_{и} = 6$ )

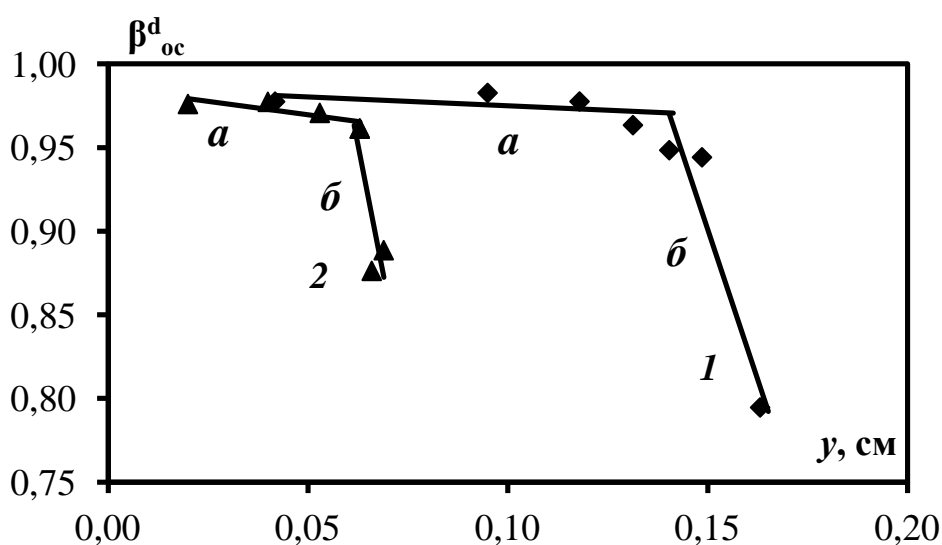


Рисунок 4.6 – Изменение дифференциальной пористости по толщине рыхлых осадков цинка, полученных в режимах контроля тока: 1 – гальваностатический ( $K_{и} = 6$ ); 2 – импульсный режим задания тока (15/15,  $K_{и} = 6$ )

Применительно к нашему случаю, доля поверхности, занятая порами на поверхности фронта роста осадка, равна их объемной доле в прилегающем слое осадка, то есть дифференциальной пористости  $\beta^d_{ос}$ . В этом случае доля площади

растущих вершин дендритов составляет  $(1 - 0,97) = 0,03$  от габаритной поверхности, что обеспечивает высокую скорость роста осадка.

Внутри пористого рыхлого осадка находится большой объем электролита, содержащий некоторое количество цинк-ионов, разряд которых приводит к образованию боковых ветвей дендритов. При этом происходит существенный рост площади осадка (восходящая ветвь кривой 1 на рис. 4.7). Увеличение площади поверхности осадка происходит как за счет роста дендритов в длину, так и вследствие развития поверхности в объеме осадка. Таким образом, в период интенсивного роста сохраняются основные морфологические признаки рыхлого осадка.

Через 30 минут, когда потенциал достигает значений, соответствующих началу площадки диффузионного тока ( $-0,08$  В), выделение водорода прекращается и дендриты достигают предельной длины (рис. 4.1, кривая 1). С этого момента происходит увеличение диаметра вершин и смыкание отдельных ветвей дендритов, поэтому дифференциальные значения удельной поверхности (ур. 4.7) уменьшаются, а затем становятся отрицательными (рис. 4.7, ниспадающая часть кривой 1).

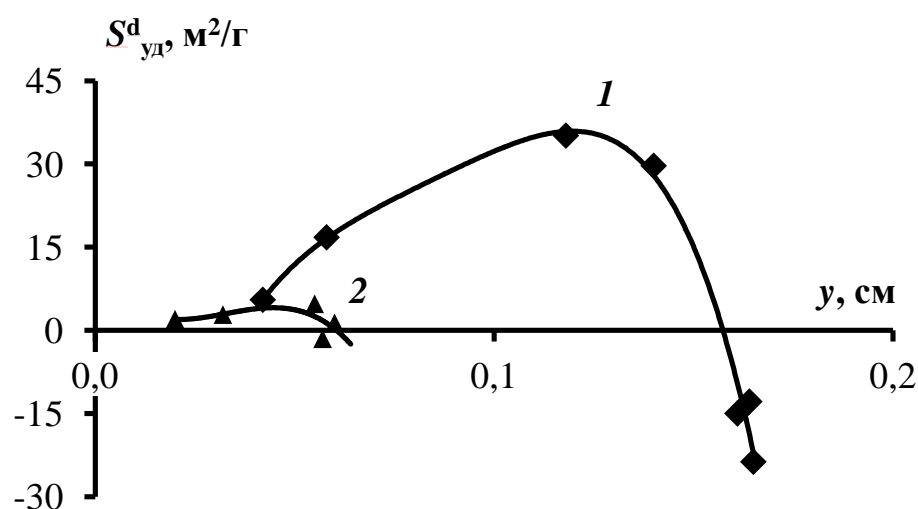


Рисунок 4.7 – Изменение дифференциальной удельной поверхности по толщине рыхлых осадков цинка, полученных в режимах контроля тока: 1 – гальваностатический ( $K_i = 6$ ); 2 – импульсный режим задания тока (15/15,  $K_i = 6$ )

Таким образом, резкое изменение физических характеристик осадка является границей устойчивости его дендритной структуры. Внешним проявлением изменения параметров осадка и его морфологии может служить снижение абсолютной величины потенциала (рис. 4.3).

#### 4.2.2 Импульсный режим задания тока

В импульсном режиме задания тока (соотношение времени импульса и паузы 15/15) скорость роста дендритов меньше, чем при задании постоянного тока (рис. 4.1, кривая 3).

Для выявления особенностей динамики роста и морфологии рыхлого осадка в импульсном гальваностатическом режиме был проведен анализ изменения потенциала в процессе электролиза (рис. 4.8).

В начале каждого импульса изменение потенциала обусловлено перенапряжением выделения цинка. После уменьшения концентрации ионов цинка в приэлектродном слое до нуля (переходное время) измеряемый потенциал достигает потенциалов выделения водорода (верхний участок на кривых рис. 4.8). Максимальное значение абсолютной величины потенциала составляет 0,45–0,55 В относительно цинкового электрода сравнения. По окончании переходного времени наблюдается электроосаждение рыхлого осадка цинка. При этом величина потенциала меняется незначительно, но наблюдаются его колебания, связанные с отрывом пузырьков водорода (рис. 4.8В).

Во время электролиза происходят процессы, которые по-разному влияют на характер изменения потенциала. Во-первых, в результате осаждения цинка в период импульса увеличивается площадь поверхности электрода. Во-вторых, в соответствии с реакциями (2.1) и (2.3) увеличивается количество гидроксил-ионов и уменьшается активность воды в приэлектродном слое. Наконец, в-третьих, во время пауз происходят диффузионные процессы, направленные на выравнивание концентрации электролита в приэлектродном слое.

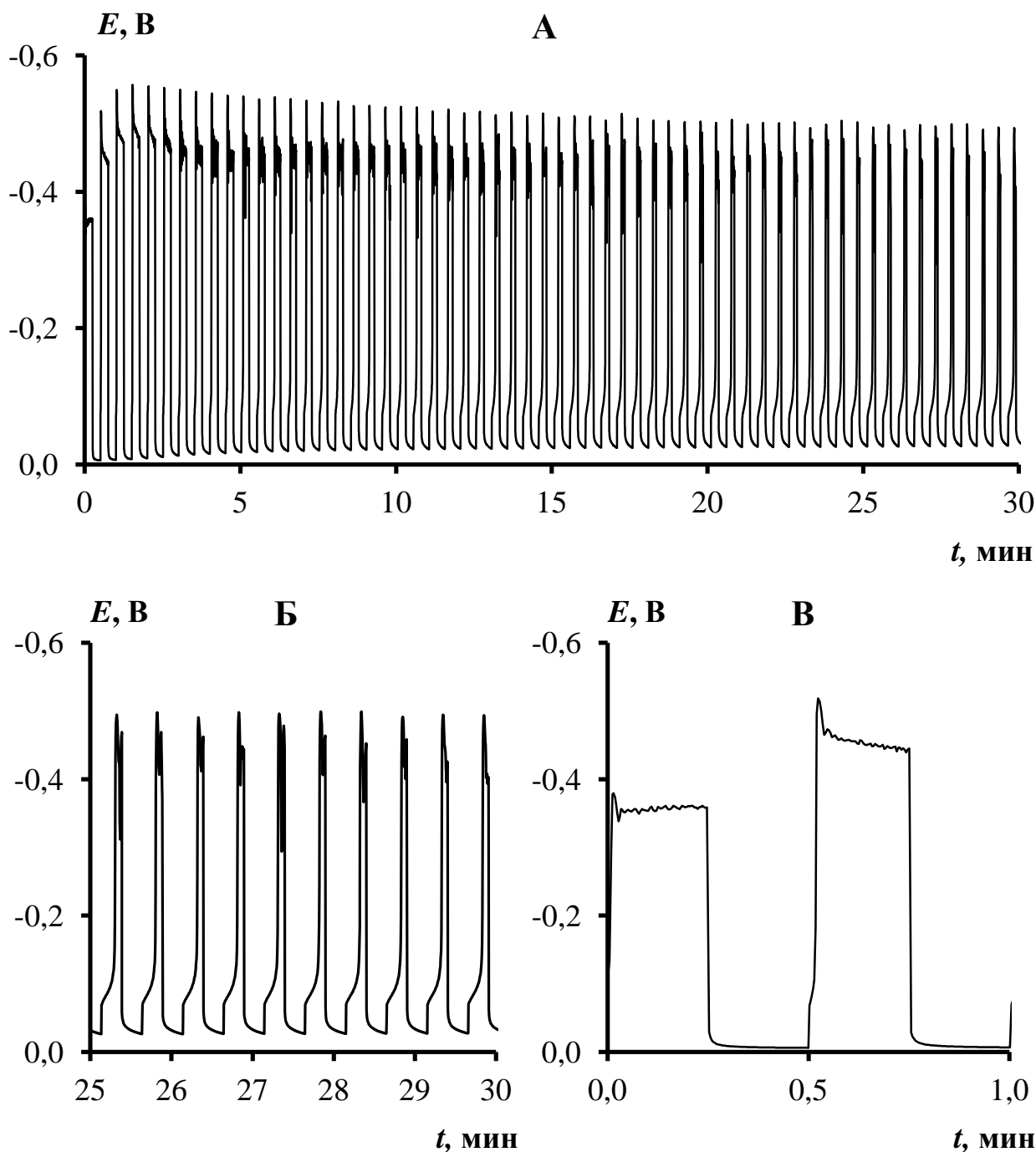


Рисунок 4.8 – Изменение потенциала в процессе импульсного режима задания тока (15/15): А – в течение всего опыта; Б – последние 10 циклов импульс/пауза;  
 В – первые 2 цикла импульс/пауза

В первом импульсе поверхность гладкого электрода минимальна и переходное время достигается мгновенно. Увеличение поверхности приводит к уменьшению плотности тока разряда цинка и росту переходного времени  $\tau$ . С

каждым последующим импульсом величина переходного времени возрастает (рис. 4.8Б).

На величину потенциала выделения водорода (верхний участок на кривых рис. 4.8) оказывает влияние как развитие поверхности осадка, так и изменение состава раствора. В течение первых 3-4 импульсов изменение поверхности электрода и плотности тока невелико. Смещение пика потенциала в катодную область можно объяснить увеличением перенапряжения разряда водорода вследствие снижения активности воды в двойном электрическом слое. Последующее увеличение поверхности приводит к снижению катодного перенапряжения выделения водорода за счет уменьшения плотности тока. В результате пики потенциала на кривой (рис. 4.8) постепенно снижаются.

Выход по току цинка в режиме импульсного задания тока увеличивался во времени, как и в гальваностатическом режиме. Параметры ур. 4.10, использованные для аппроксимации дифференциального выхода по току, имеют следующие значения:  $a = 2,92$ ;  $b = 0,029 \text{ с}^{-1}$ ;  $c = 4,42$ . Отношение  $a / c = 0,66$  соответствует экспериментальному значению выхода по току в начальный момент электролиза.

Важным отличием импульсного режима является процесс диффузии ионов цинка в глубину рыхлого осадка в период пауз. При этом полного выравнивания концентраций в объеме электролита и в слое осадка при выбранной продолжительности пауз не происходит. Это объясняет смещение потенциала рыхлого осадка, измеряемого в период пауз, в отрицательную сторону относительно равновесного потенциала электрода сравнения (рис. 4.8А, нижняя часть кривой). В соответствии с эмпирическим уравнением 2.2, связывающим равновесный потенциал цинкового электрода и концентрацию цинкатионов, по величине смещения потенциала на рис. 4.8А была рассчитана концентрация вблизи электрода в период пауз в конце осаждения [82]:

$$C_{\text{Zn(OH)}_4^{2-}}^{\text{oc}} = C_{\text{Zn(OH)}_4^{2-}}^0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta E}{0,012}\right) = (0,011 \pm 0,003) \text{ моль/л,}$$

где  $C_{Zn(OH_4^{2-})}^{oc}$ ,  $C_{Zn(OH_4^{2-})}^0$  – соответственно, концентрации цинкатных ионов вблизи осадка и в объеме раствора;  $\Delta E = -0,04$  В – смещение бестокового потенциала рыхлого осадка относительно равновесного потенциала цинка.

Концентрационные изменения, связанные с режимом поляризации, оказывают влияние на физические свойства и морфологию частиц. Дендриты, сформировавшиеся в импульсном режиме, имеют более плотную структуру, по сравнению с дендритами при гальваностатическом электролизе. Это хорошо заметно по более раннему изменению физических свойств: пористости, плотности и удельной поверхности, соответственно кривые 2 на рис. 4.5–4.7, а также на фото частиц осадка (рис. 4.9). Осадки, полученные в импульсном режиме (рис. 4.5, 4.6, линии 2а), немного более плотные (менее пористые), чем осадки, полученные на постоянном токе (рис. 4.5, 4.6, линии 1а). Существенное отличие состоит в том, что при использовании импульсного режима резкое увеличение плотности (уменьшение пористости) происходит раньше по времени и при малой толщине осадка (~0,6 мм) (рис. 4.5, 4.6 линии 2а). Изменение удельной поверхности почти в 10 раз меньше (рис. 4.7, кривая 2), чем у осадков, полученных на постоянном токе (рис. 4.7, кривая 1).

Для исследования морфологии частиц рыхлые осадки получали в течение 10 минут, когда еще не происходило заметного снижения скорости роста дендритов в гальваностатических режимах. Тем не менее в морфологии частиц наблюдаются различия (рис. 4.9). При постоянном токе в начальный момент, когда плотность тока сохраняется высокой, происходит активный рост относительно небольшого количества кристаллитов. Результатом этого является образование крупных дендритов с плоской кристаллографически ограниченной ровной поверхностью (рис. 4.9А), у которых от центральной оси отходят противоположно направленные оси второго порядка. У мелких дендритов, которые образовались позже крупных, количество ветвей второго порядка возрастает до 4-х и более (рис. 4.9Б). При увеличении поверхности фронта роста осадка и высоком перенапряжении становится возможным образование новых

зародышей даже на исходно ровных, плоских гранях, что приводит к увеличению количества ветвей одного порядка и возникновению ветвей следующих порядков. Рост в длину первичных пластин прекращается. Вся поверхность исходных дендритов покрыта вновь образованными кристаллитами игольчатой (рис. 4.9В) или пластинчатой формы (рис. 4.9Г).

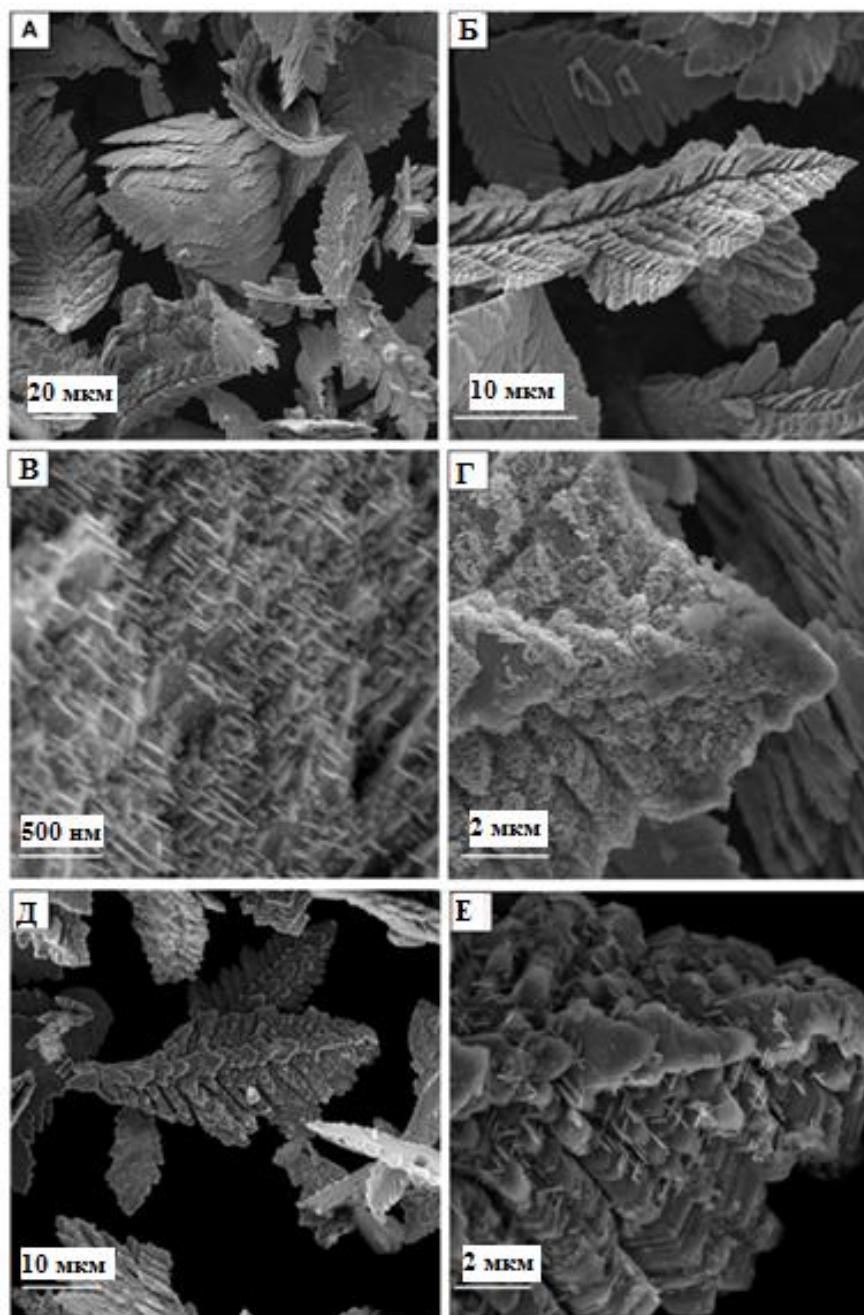


Рисунок 4.9 – Микрофотографии частиц цинка, полученных в условиях постоянного (А, Б, В, Г) и импульсного (Д, Е) тока (15/15)



В отличие от режима постоянного тока в импульсном режиме спад диффузионных ограничений связан не только с изменением плотности тока, но также с диффузией комплексных ионов цинка в период пауз внутрь осадка, что приводит к образованию более крупных частиц (рис. 4.9Д). На микрофотографиях поверхности дендритов наблюдаются лишь отдельные мелкие пластины (новые кристаллиты) (рис. 4.9Е), а процесс роста происходит в основном за счет утолщения уже существующих ветвей. Объем свободного пространства между ветвями уменьшается. Происходит эпитаксиальный рост граней в толщину по винтовым дислокациям  $[110]$  с сохранением ровной поверхности грани.

Таким образом, снижение диффузионных затруднений по время пауз приводит к огрублению осадка и к уменьшению времени электролиза, в течение которого физические характеристики рыхлого осадка остаются постоянными.

### **4.3 Электроосаждение рыхлых осадков цинка при постоянном потенциале и в импульсном режиме задания потенциала**

Особенностью потенциостатических режимов является постоянство скорости роста рыхлых осадков. Величина  $dy/dt$  в условиях задания постоянного потенциала ( $-0,38$  В относительно цинкового электрода сравнения) и импульсного режима (соотношение времени импульса и паузы 30/30) равна, соответственно,  $(1,12 \pm 0,01) \cdot 10^{-6}$  и  $(0,34 \pm 0,14) \cdot 10^{-6}$  м/с. Дифференциальный выход по току цинка составил 90 % и не менялся во времени при задании постоянного потенциала, а в импульсном режиме (30/30) – 96 %.

### 4.3.1 Стационарный режим задания потенциала

При задании постоянного потенциала ( $-0,38$  В относительно цинкового электрода сравнения) в течение всего времени электролиза поддерживается высокий и постоянный уровень диффузионных ограничений. Поэтому рост дендритов в длину происходит с постоянной и высокой скоростью (рис. 4.1, кривая 2). Данный факт согласуется с результатами, полученными ранее Дигглем, Деспичем и Бокрисом [20], которые показали, что после достижения дендритами длины  $100$  мкм наблюдается линейная зависимость длины дендритов от времени.

При включении постоянного потенциала происходил скачок тока до  $60$  мА, затем сила тока линейно увеличивалась во времени (рис. 4.10). Интенсивность выделения водорода была высокой и постоянной в процессе всего электролиза (рис. 4.2, кривая 2). Образующиеся пузырьки водорода блокируют часть поверхности электрода, а их отрыв приводит к увеличению поверхности. С этим связаны колебания тока на зависимости  $I-t$  (рис. 4.10).

В потенциостатических условиях плотность тока, характеризующая скорость электродных процессов, должна быть постоянной. При интенсивном развитии поверхности дисперсного осадка это приводит к росту величины тока. В области малых перенапряжений (до  $-0,12$  В) Диггль, Деспич, Бокрис [20] наблюдали рост ограниченного количества дендритов и степенную зависимость  $I-t^2$ . В расчетах они учитывали восстановление металла, как на вершинах, так и на боковой поверхности дендритов.

В наших экспериментах (при перенапряжении  $-0,38$  В) с высокой скоростью кристаллизуется рыхлый осадок, состоящий из большого количества разветвленных дендритов. При малой высоте неровностей, действительно, возможно одновременное осаждение цинка и на вершинах, и на боковой поверхности. В течение  $3$  минут от начала электролиза наблюдали квадратичную зависимость тока от времени (рис. 4.10, врезка), а затем перегиб и переход к линейной зависимости.

По данным Мурашовой [8] в области высоких диффузионных ограничений кристаллизация цинка преимущественно протекает на поверхности вершин дендритов, расположенных на фронте роста рыхлого осадка. Габаритная поверхность фронта роста рыхлого осадка ( $S_{\text{фр}}$ ) увеличивается во времени в соответствии с уравнением

$$S_{\text{фр}}(t) = \pi(d_0 + 2y(t))H, \quad (4.12)$$

а ток равен:

$$I = i_{\text{r}} \cdot S_{\text{фр}}(t) = i_{\text{r}} \cdot \pi \cdot H \cdot (d_0 + 2y(t)), \quad (4.13)$$

где  $i_{\text{r}}$  – плотность тока, отнесенная к габаритной поверхности осадка.

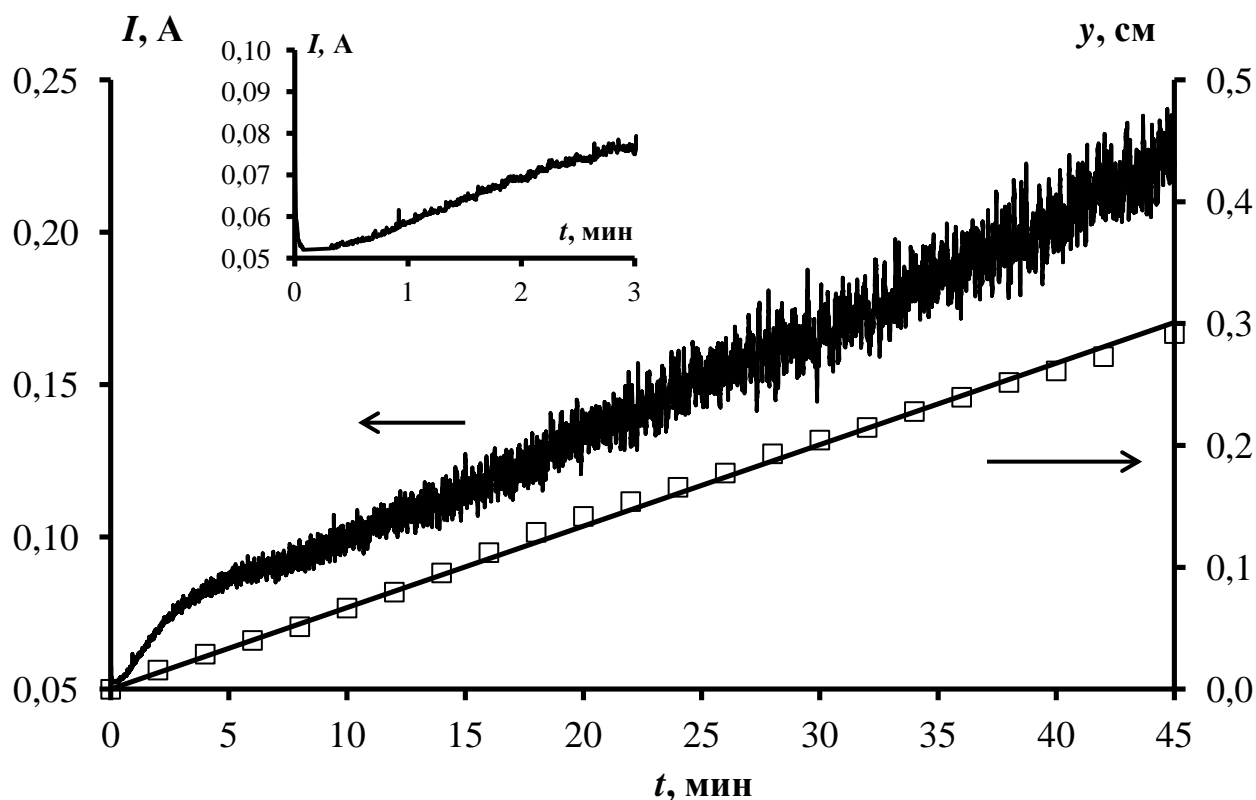


Рисунок 4.10 – Изменение длины дендритов и силы тока во времени при осаждении цинка в потенциостатических условиях ( $-0,38 \text{ В}$ )

Из данных, приведенных на рис. 4.10, видно, что  $y$  линейно изменяется со временем. Поэтому из ур. 4.13 следует, что в потенциостатических условиях при  $i_{\text{r}} = \text{const}$  ток увеличивается во времени по линейному закону.

Плотность рыхлых осадков цинка, полученных в условиях задания постоянного потенциала, составляет  $0,20\text{--}0,26\text{ г/см}^3$  и практически не меняется по всей толщине рыхлого слоя (рис. 4.11, линия 1). При этом пористость достигает 97 %. Дифференциальная удельная поверхность рыхлых осадков цинка, полученных в условиях задания постоянного потенциала, высокая и не меняется по толщине рыхлого слоя (рис. 4.12, линия 1). Это означает, что ни утолщения ветвей осадка, ни образования новых ветвей, ни заковывания в процессе продвижения фронта роста не происходит, вследствие отсутствия ионов цинка в объеме осадка.

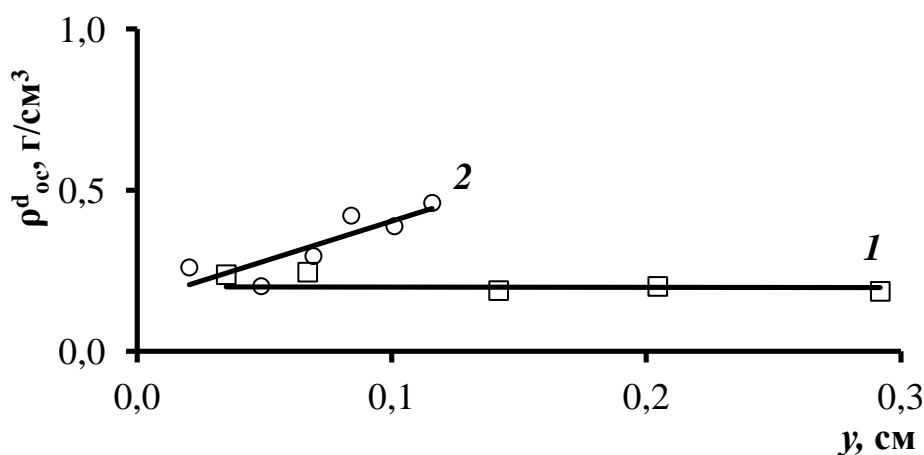


Рисунок 4.11 – Изменение дифференциальной плотности по толщине рыхлых осадков цинка, полученных в режимах контроля потенциала:

1 – постоянный потенциал ( $-0,38\text{ В}$ ); 2 – импульсный режим ( $-0,38\text{ В}$ , 30/30)

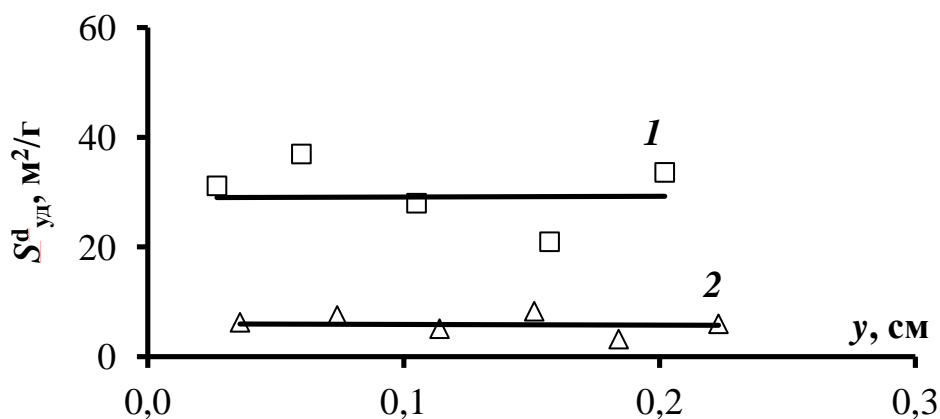


Рисунок 4.12 – Изменение удельной поверхности по толщине рыхлых осадков цинка, полученных в режимах контроля потенциала: 1 – постоянный потенциал ( $-0,38\text{ В}$ ); 2 – импульсный режим ( $-0,38\text{ В}$ , 30/30)

### 4.3.2 Импульсный режим задания потенциала

Электроосаждение дендритов цинка в импульсном потенциостатическом режиме (соотношение времени импульса и паузы 30/30 с) протекало с постоянной, но меньшей скоростью (рис. 4.1, кривая 4), по сравнению с потенциостатическими условиями (рис. 4.1, кривая 2). Интенсивность выделения водорода была меньше, чем в остальных режимах, но постоянна (рис. 4.2, кривая 4), выход по току цинка составил 96 %.

Анализ характера изменения тока в процессе осаждения необходим для объяснения причин изменения морфологии и физических свойств осадка.

Форма профиля тока в импульсе и следующей за ним паузе сохраняется на протяжении всего времени электролиза (рис. 4.13). В начале импульса наблюдается увеличение катодного тока, обусловленное уменьшением концентрации разряжающихся ионов у поверхности электрода до нуля, а затем следует площадка катодного тока (рис. 4.13, врезка). Вследствие развития поверхности ток импульса увеличивался в течение электролиза.

В период паузы цепь не разрывается, а на электрод подается потенциал электрода сравнения, величина которого становится более электроположительной, по сравнению с потенциалом электрода с осадком. В эти моменты на электроде протекает анодный процесс (рис. 4.13, нижняя часть кривой на врезке), который обусловлен двумя факторами. Во-первых, вследствие меньшей концентрации разряжающихся ионов в приэлектродном слое, по сравнению с объемом раствора [70], электрод с осадком по отношению к электроду сравнения становится анодом. Во-вторых, равновесный потенциал вершин дендритов очень малого радиуса кривизны ( $E_p^B$ ) смещается в область отрицательных значений по сравнению с равновесным потенциалом плоской поверхности ( $E_p^{пл}$ ) [20]:

$$E_{p,Zn} - E_p^B = \frac{2\gamma v_{Me}}{RT \cdot r_B}, \quad (4.14)$$

где  $\gamma$  – удельная свободная поверхностная энергия.

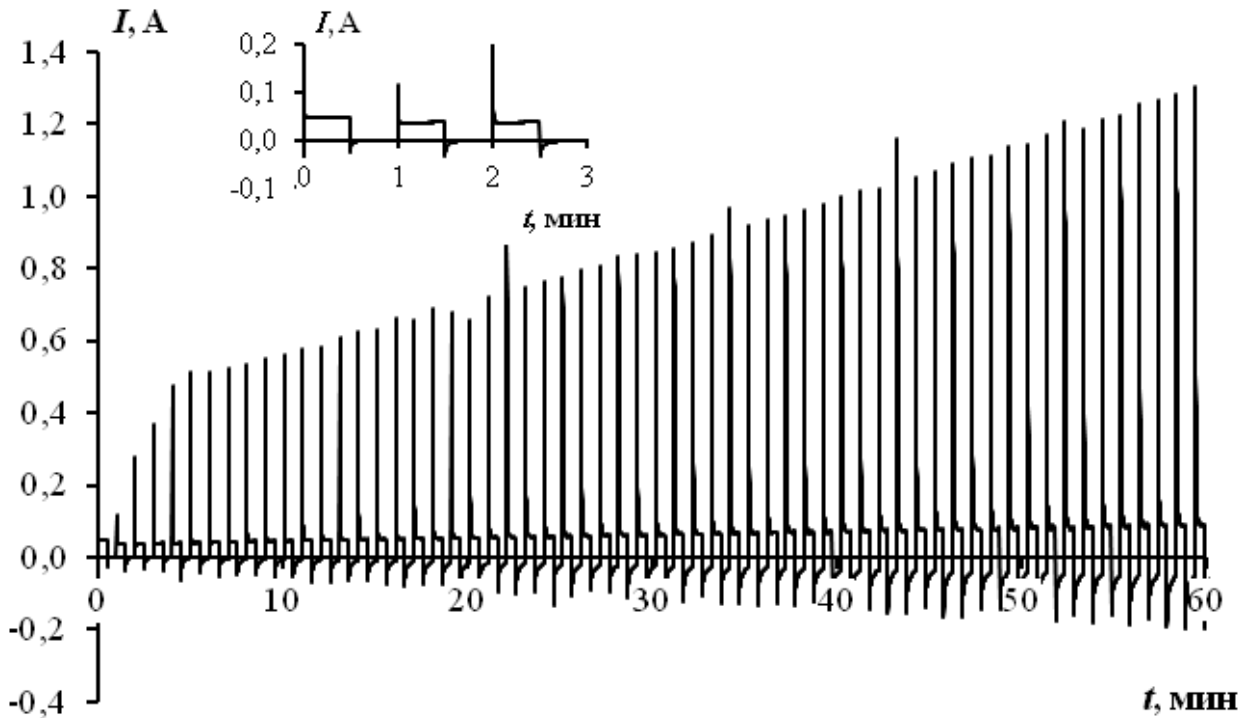


Рисунок 4.13 – Изменение тока в процессе осаждения цинка в импульсном режиме задания потенциала (30/30). На врезке увеличенное изображение первых 3 циклов электролиза. Катодный ток принят положительным

Расчеты (ур. 4.14) показывают, что при значении поверхностной энергии твердого цинка 600 дин/см, приведенной в работе Oren и Landau [111], и радиусе вершин дендритов 1 мкм сдвиг потенциала может составить 4 мВ. Вследствие этого в период пауз на электроде протекает анодный процесс растворения вершин дендритных частиц рыхлого осадка цинка, расположенных на фронте роста осадка. В процессе электролиза анодный ток увеличивается.

Пик катодного тока в импульсах увеличивался в течение 3 минут по квадратичному закону, а затем возрастал линейно во времени (рис. 4.13). Ток в основной части импульса напоминает площадку и по величине значительно меньше, чем ток пика. Он изменился за 60 минут электролиза от 0,05 А до 0,09 А, в то время как при задании постоянного потенциала через 45 минут ток был равен 0,21 А (рис. 4.10). Растворение рыхлого осадка в период пауз приводит к

повышению концентрации ионов цинка в порах и снижению диффузионных ограничений. Средняя величина анодного тока в период пауз увеличилась за 60 минут до  $-0,08$  А (рис. 4.13).

Вследствие анодного растворения и диффузии в период пауз концентрация цинкатыных ионов в объеме осадка увеличивается, что приводит к уменьшению скорости удлинения дендритов в импульсном режиме (рис. 4.1, кривая 4) и существенным отличиям физических характеристик осадков (рис. 4.11, 4.12).

При расчете массы рыхлых осадков, полученных в импульсном потенциостатическом режиме, учитывали анодное растворение цинка во время пауз. Количество электричества на растворение цинка ( $Q_{\text{п}}$ ) определяли методом численного интегрирования зависимостей анодного тока от времени (ур. 4.15):

$$Q_{\text{п}}(t) = \int_0^{t-\tau_{\text{имп}}} I_{\text{а}}(t) dt \approx \sum_j^n \sum_i^m \frac{I_{\text{а}}(t_i) + I_{\text{а}}(t_{i-1})}{2} \Delta t. \quad (4.15)$$

Массу рыхлого осадка цинка ( $m_{\text{ос}}$ ) рассчитывали с учетом катодного выхода по току и анодного растворения в период пауз, протекавшего с выходом по току, равным 100 % (ур. 4.16):

$$m_{\text{ос}}(t) = \frac{A_{\text{Zn}}}{zF} (Q_{\text{имп}}(t) \cdot \text{ВТ}_{\text{Zn}}(t) - Q_{\text{п}}(t)). \quad (4.16)$$

В импульсном режиме осадок получается более плотный и менее пористый, чем при постоянном потенциале (рис. 4.11). Со временем этот эффект усиливается, поэтому плотность осадка по толщине увеличивается (рис. 4.11, кривая 2). Удельная поверхность во времени не меняется, но ее значения в несколько раз меньше, чем у осадков, полученных при постоянном потенциале (рис. 4.12, линия 2).

Отличия физических характеристик осадков, полученных в разных потенциостатических режимах, соотносятся с наблюдаемым изменением морфологии частиц (рис. 4.14).

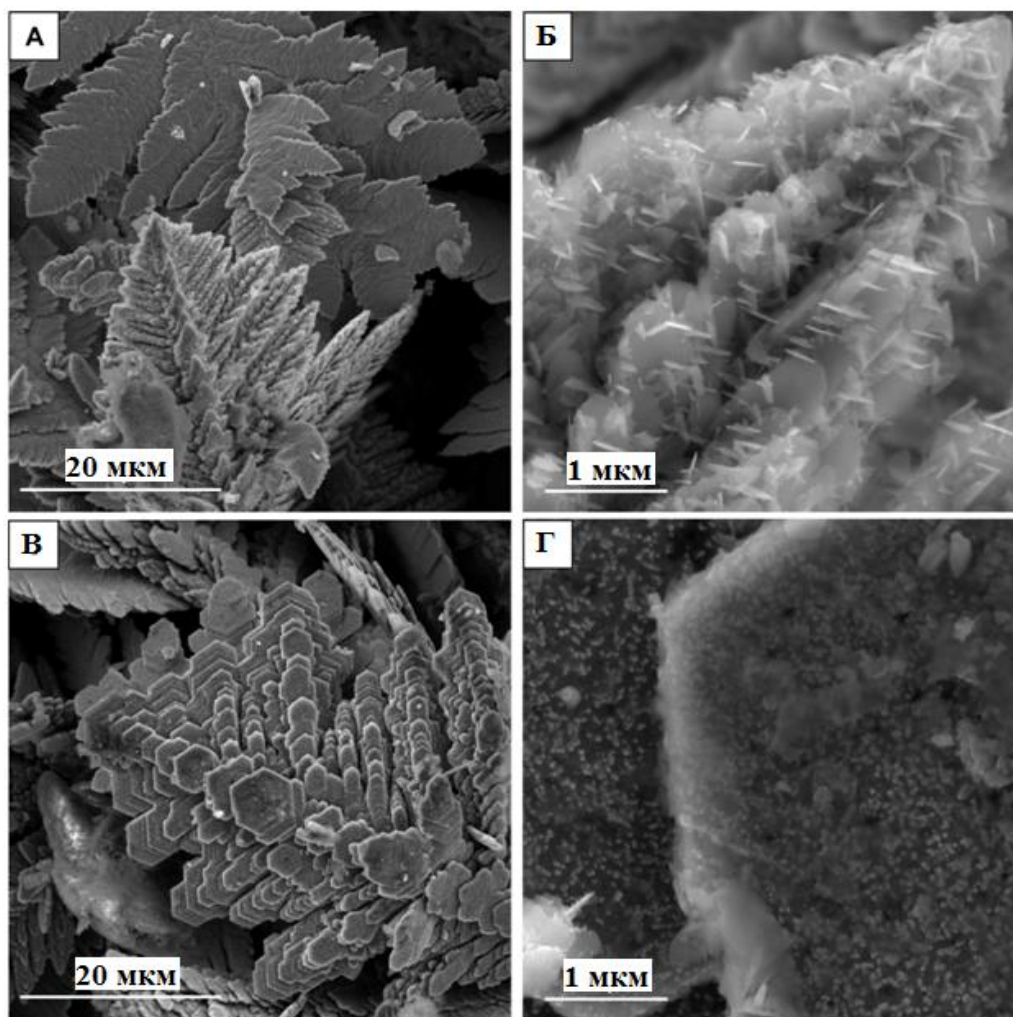


Рисунок 4.14 – Микрофотографии частиц цинка, полученных в условиях постоянного (А, Б) и импульсного (В, Г) потенциала (30/30)

Дендриты, которые кристаллизуются при задании постоянного потенциала, формируются из пластин с неровными краями и имеют ажурную форму (рис. 4.14А). При большом увеличении четко прослеживается образование новых кристаллитов пластинчатой формы даже на исходно плоских гранях (рис. 4.14Б). Можно предположить, что из-за наличия глубоких диффузионных ограничений (постоянный потенциал), на верхней грани растущей пластины становится возможной кристаллизация не только на винтовых дислокациях [110], но даже при отсутствии дислокационной ступеньки. Это приводит к образованию тонких ветвей. На фотографии видно много параллельных, не соприкасающихся друг с другом пластин с одинаковой ориентацией (рис. 4.14Б). Рост идет за счет вершин



ветвей, а ранее образовавшиеся боковые грани пластин не успевают оформиться и принять правильную кристаллографическую огранку.

В режиме импульсного задания потенциала за счет анодных токов в период пауз в первую очередь растворяются последние образовавшиеся кристаллиты, а ветвление, реализующееся за счет образования и роста зародышей, нормально ориентированных к исходной пластине, становится невозможным. Повышение концентрации в объеме рыхлого осадка в период пауз приводит к тому, что рост дендритов происходит в основном за счет утолщения уже образовавшихся ветвей путем кристаллизации по винтовой дислокации. Это приводит к формированию массивных дендритов с четкой кристаллографической огранкой (рис. 4.14В, Г).

#### **4.4 Расчет структурных характеристик рыхлых осадков цинка с помощью феноменологической модели**

В процессе электроосаждения при задании постоянного и импульсного тока наблюдается изменение структурных свойств рыхлого осадка вплоть до образования скорлупы, представляющей собой корку компактного металла на внешней поверхности осадка [66]. Следствием этого является зависимость от времени гранулометрического состава порошка, который получают после счистки осадка с электрода, появлению крупных сростков компактного металла.

Ранее [66] была разработана феноменологическая модель, позволяющая рассчитать структурные характеристики рыхлого осадка (диаметр ветвей дендритных частиц и количество их на фронте роста) и продолжительность электролиза до момента образования скорлупы на фронте роста рыхлого осадка в условиях гальваностатического электролиза. В момент полного «заковывания» происходит смыкание ветвей дендритов, расположенных на фронте роста осадка, то есть диаметр вершин ( $2r_B$ ) становится равен среднему расстоянию между их центрами ( $g$ ):  $2r_B = g$ . Среднее расстояние между центрами ветвей в любой

момент времени зависит от плотности точек роста на внешней поверхности осадка ( $N_{уд}$ ):

$$g(t) = [N_{уд}(t)]^{-1/2}. \quad (4.17)$$

При осаждении на цилиндрический катод начального диаметра  $d_0$  и высотой  $H$  плотность расположения ветвей дендритов, то есть количество ветвей на единице фронта роста рыхлого осадка, равно:  $N_{уд}(t) = N(t) / \pi[d_0 + 2y(t)]H$ .

В условиях высоких диффузионных ограничений ( $Kи \gg 1$ ) разряд ионов металла на вершинах ветвей дендритов протекает по механизму замедленной диффузии. При этом плотность тока металла на вершинах равна предельной плотности тока сферической диффузии, что позволяет рассчитать радиус вершин ( $r_B$ ) по коэффициенту диффузии ( $D_i$ ), концентрации разряжающихся ионов ( $C_0$ ), мольному объему металла ( $V_{Me}$ ) и скорости роста рыхлого осадка ( $dy/dt$ ):

$$r_B(t) = \frac{D_i C_0 V_{Me}}{dy/dt}. \quad (4.18)$$

Для определения числа вершин дендритов  $N(t)$  условно приняли, что весь осаждающийся металл образует одну сплошную нить, диаметр которой зависит от  $dy/dt$ .

Количество вершин в любой момент времени зависит от скорости роста гипотетической нити ( $V_H$ ) и реальной скорости роста рыхлого осадка:

$$N(t) = \frac{V_H(t)}{dy/dt}. \quad (4.19)$$

Скорость роста нити можно оценить по величине скорости осаждения металла:

$$N(t) = \frac{V_{Me} I \cdot ВГ_{Me}^d(t)}{zF \cdot \pi \cdot r_B^2 \cdot dy/dt}. \quad (4.20)$$

Расчеты по данной модели позволили на основе экспериментальных зависимостей  $y-t$  и  $ВГ^d-t$  определить диаметр ветвей дендритов, их количество, а также время образования скорлупы металла на фронте роста осадка при постоянном токе [66]. Возможность использования данной модели для оценки

изменений структурных свойств рыхлых осадков, полученных в импульсных режимах, ранее не оценивали.

При электроосаждении рыхлых осадков цинка в стационарном и импульсном режимах задания тока скорость роста осадка зависит от времени по уравнению, которое получили дифференцированием эмпирической зависимости (ур. 4.10):

$$\frac{dy}{dt} = \frac{y_0}{\tau_{\text{сп}}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{сп}}}\right). \quad (4.21)$$

Здесь  $\frac{y_0}{\tau_{\text{сп}}}$  – скорость роста дендритов в начальный момент времени ( $t = 0$ ).

При проведении расчетов использовали параметры эмпирического уравнения (4.10) и зависимости дифференциального выхода по току от времени. При расчете числа вершин (ур. 4.20) в импульсном режиме использовали средний ток за период ( $\tau_{\text{имп}} + \tau_{\text{п}}$ ):  $I_{\text{ср}} = I \cdot \tau_{\text{имп}} / (\tau_{\text{имп}} + \tau_{\text{п}}) = I / 2$ .

Результаты расчета по модели для режимов контроля тока представлены на рис. 4.15 и 4.16. Диаметр ветвей дендритов  $2r_{\text{в}}$  увеличивается во времени. При длительном электролизе происходит почти полное слияние ветвей дендритов с образованием сплошного слоя компактного металла на поверхности фронта роста (рис. 4.16). Время образования скорлупы определяли по точке пересечения кривых на рис. 4.15 и 4.16.

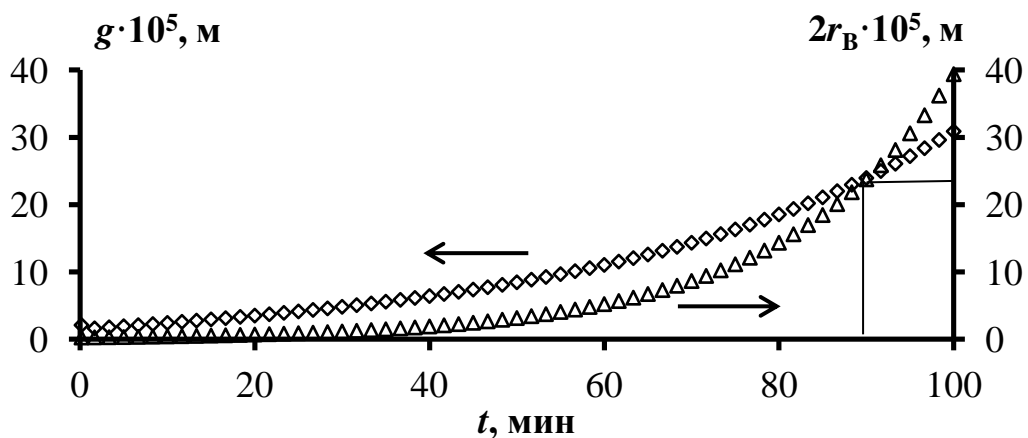


Рисунок 4.15 – Зависимости среднего расстояния между вершинами ( $g$ ) и диаметра вершин ( $2r_{\text{в}}$ ) от времени  $t$  в гальваностатическом режиме ( $K_{\text{и}} = 6$ )

Согласно проведенным расчетам (ур. 4.17–4.21), образование скорлупы в импульсном режиме наступает раньше (57 минут), чем в условиях задания постоянного тока (90 минут). Полученные данные коррелируют с временем изменения физических свойств рыхлых осадков: резкое увеличение плотности (рис. 4.5) начинается при толщине дендритов, соответствующей времени электролиза 35 минут, а в импульсном режиме – 15 минут.

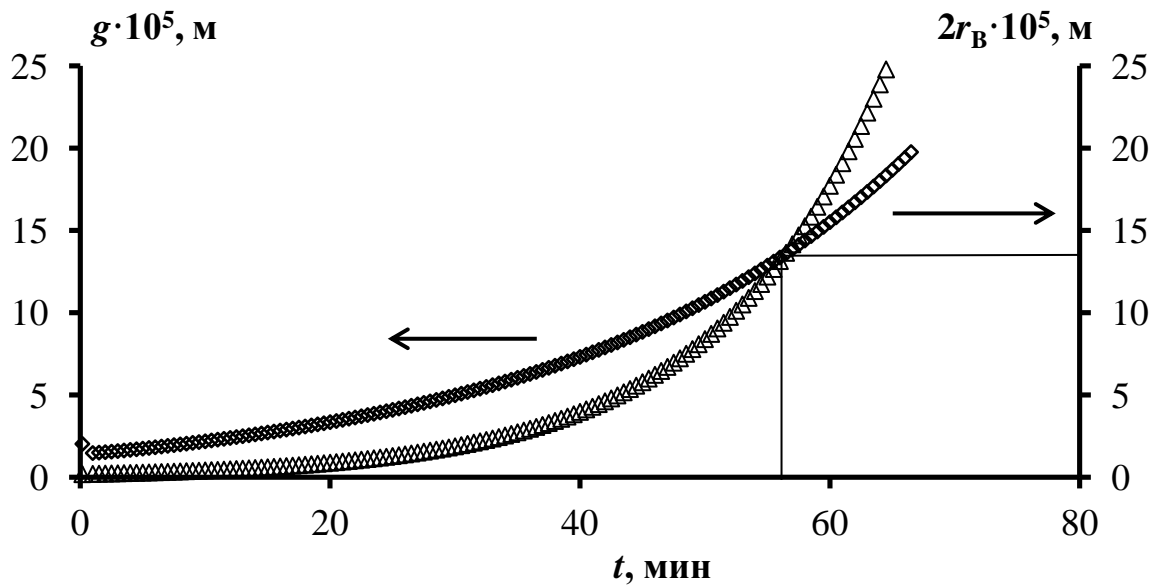


Рисунок 4.16 – Зависимости среднего расстояния между вершинами ( $g$ ) и диаметра вершин ( $2r_B$ ) от времени  $t$  в импульсном режиме задания тока (15/15)

В режимах задания постоянного потенциала величина тока менялась во времени. При проведении расчетов структурных характеристик осадков, полученных при постоянном потенциале, использовали экспериментальную зависимость тока от времени. В импульсном режиме задания потенциала для расчетов использовали среднюю силу тока, соответствовавшую усредненному количеству электричества за небольшой интервал времени соответствующий моменту  $t$ :  $I_{\text{cp}}(t) = [Q_{\text{к}}(t) + Q_{\text{а}}(t)] / t$ . Катодное количество электричества ( $Q_{\text{к}}$ ) было принято положительным, анодное ( $Q_{\text{а}}$ ) – отрицательным. Скорость роста осадка и выход по току в режимах задания потенциала были постоянными.

Согласно модельным расчетам, размер ветвей дендритных частиц не меняется в процессе потенциостатического и импульсного режимов электролиза (рис. 4.17, 4.18). Образования скорлупы на фронте роста не происходит, так как расстояние между центрами ветвей ( $g$ ) увеличивается во времени.

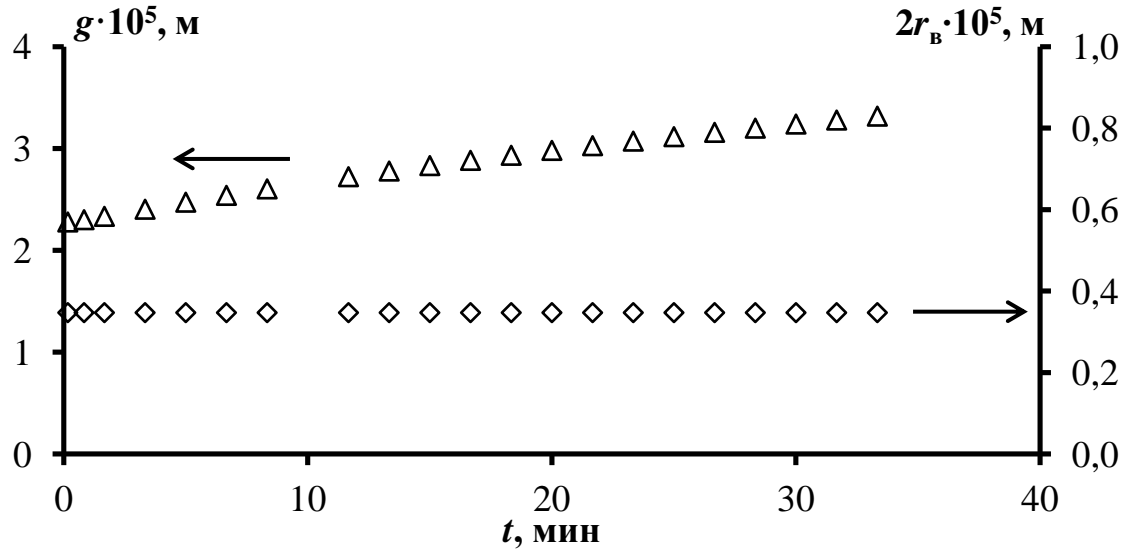


Рисунок 4.17 – Зависимости среднего расстояния между вершинами ( $g$ ) и диаметра вершин ( $2r_b$ ) от времени  $t$  в потенциостатическом режиме (-0,38 В)

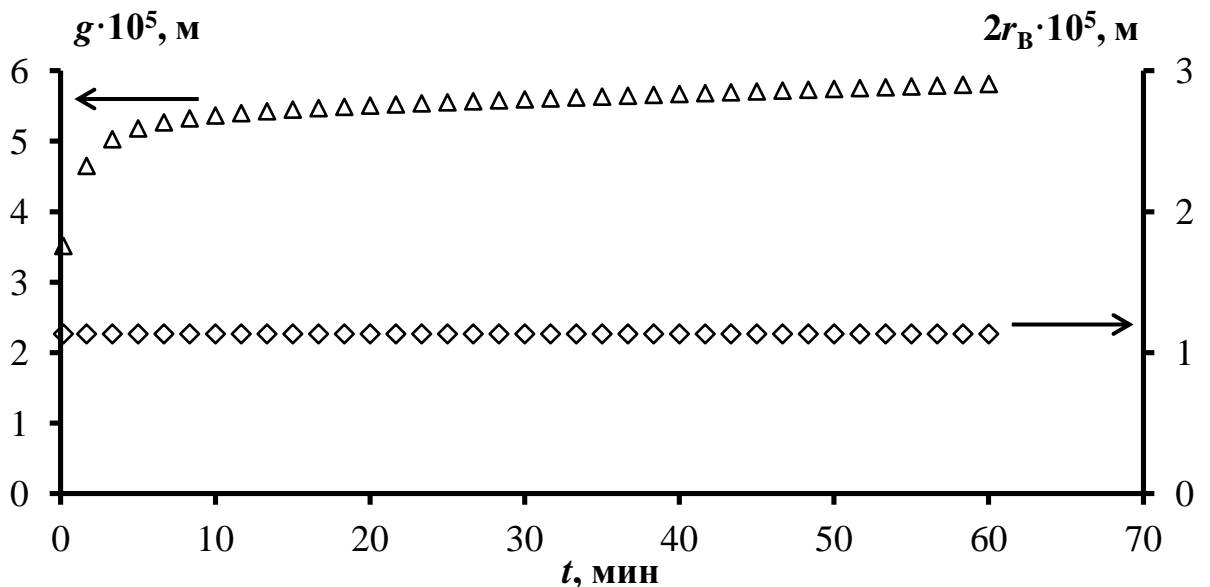


Рисунок 4.18 – Зависимости среднего расстояния между вершинами ( $g$ ) и диаметра вершин ( $2r_b$ ) от времени  $t$  в режиме импульсного задания потенциала

(30/30)

Использование импульсных режимов задания тока и потенциала способствует получению осадков с более крупными частицами (больше диаметр вершин  $2r_B$ ), чем в соответствующих стационарных режимах (рис. 4.19). Стоит отметить, что диаметры ветвей частиц осадков близки в течение первых 10 минут гальваностатического и потенциостатического электролиза (рис. 4.19, кривые 2 и 4).

Можно сделать вывод, что экспериментальные данные по изменению физических свойств осадков и их морфологии согласуются с результатами расчета структурных характеристик по модели. Феноменологическая модель применима как для стационарных, так и для импульсных режимов задания тока или потенциала.

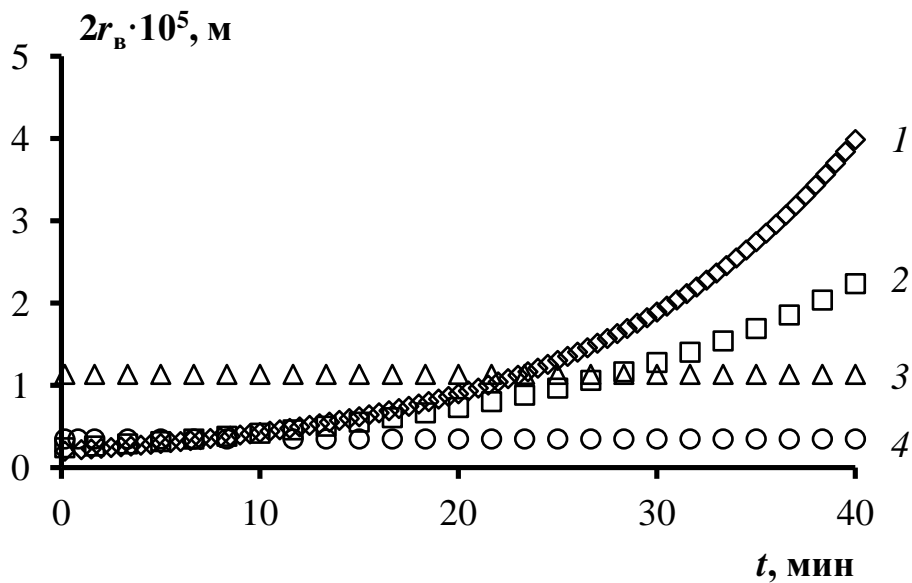


Рисунок 4.19 – Зависимости диаметра вершин ( $2r_B$ ) от времени  $t$  в разных режимах электролиза: 1 – импульсный ток (15/15,  $K_i = 6$ ); 2 – гальваностатический ( $K_i = 6$ ); 3 – импульсный потенциал (30/30,  $-0,38$  В); 4 – потенциостатический ( $-0,38$  В)

#### **4.5 Влияние параметров импульсных режимов электролиза на динамику роста и свойства рыхлых осадков цинка**

Использование нестационарных режимов (переменный, импульсный или реверсивный ток) для электроосаждения позволяет изменять структуру и свойства металлических покрытий, а в ряде случаев интенсифицировать рост осадков по сравнению с заданием постоянного тока [70]. В научной литературе, как правило, авторы [21-24, 32-34, 74-75] описывают влияние параметров нестационарных режимов электролиза на морфологию частиц, полученных после счистки рыхлого осадка с электрода. При этом длительность импульсов мала (порядка миллисекунд), то есть сопоставима со временем заряжения двойного электрического слоя, поэтому существенных изменений концентрации у поверхности осадка не происходит.

Практический интерес представляют процессы, связанные с нестационарной диффузией, в ходе которых наблюдаются концентрационные изменения разряжающихся ионов в глубине растущего рыхлого осадка. Например, в случае, если длительность импульса и паузы превышает время релаксации, или достижения стационарного состояния системы, (1–10 с) [70]. Во время пауз разряжающиеся ионы металла диффундируют из объема раствора вглубь рыхлого осадка, что приводит к росту концентрации вблизи границы раздела фаз. В этом плане практическую значимость представляет установление критерия, который бы связывал условия импульсного режима (длительность импульса, паузы), концентрационные изменения у поверхности раздела фаз и свойства рыхлых осадков.

#### 4.5.1 Импульсный режим задания тока

При исследовании влияния параметров импульсного режима задания тока на процесс электроосаждения и свойства рыхлых осадков цинка время импульса  $\tau_{\text{имп}}$  изменяли от 1 до 15 с при постоянной паузе  $\tau_{\text{п}} = 15$  с, а также варьировали длительность паузы от 1 до 15 с при времени импульса 15 с (табл. 4.1). Рассчитывали величину скважности ( $C$ ) (табл. 4.1), используемую в электротехнике в качестве характеристики импульсных режимов и определяемую как отношение периода ( $\tau_{\text{имп}} + \tau_{\text{п}}$ ) к времени импульса ( $\tau_{\text{имп}}$ ):  $C = (\tau_{\text{имп}} + \tau_{\text{п}}) / \tau_{\text{имп}}$ .

Проведены исследования при разной продолжительности импульсов (1 с, 5 с и 15 с) в меандрах ( $C = 2$ ), т. е. в режимах, в которых время импульса и паузы равны. Задаваемая сила тока превышала предельный диффузионный ток на гладкой поверхности в 6 раз ( $K_{\text{и}} = 6$ ).

Таблица 4.1 – Условия импульсного режима задания тока

Параметр	Режимы при $\tau_{\text{п}} = \text{const}$				Меандр		Режимы при $\tau_{\text{имп}} = \text{const}$			
	1/15	3/15	5/15	10/15	15/15	5/5	15/10	15/5	15/3	15/1
$C$	16	6	4	2,5	2	2	1,7	1,3	1,2	1,1

Скорость удлинения осадков растет при увеличении продолжительности импульса (рис. 4.20А) или уменьшении паузы (рис. 4.20Б), то есть по мере уменьшения скважности ( $C$ ) импульсного режима.

При изменении времени импульса и постоянной паузе происходит изменение продолжительности активного роста рыхлого осадка. На зависимостях  $E-t$  (рис. 4.21) видно, что времени импульса 1 с недостаточно для того, чтобы успел начаться рост рыхлого осадка, так как время импульса близко к переходному времени, в течение которого осаждается компактный металл. При  $\tau_{\text{имп}} = 3$  с время роста в импульсе очень мало, дендриты начинают расти, но с небольшой скоростью (рис. 4.20А), в результате образуется осадок с большой плотностью (рис. 4.22). Когда время импульса значительно превышает



переходное время (15 с), происходит активный рост рыхлого осадка малой плотности (рис. 4.22). Увеличение скорости роста обуславливает уменьшение плотности (рис. 4.22).

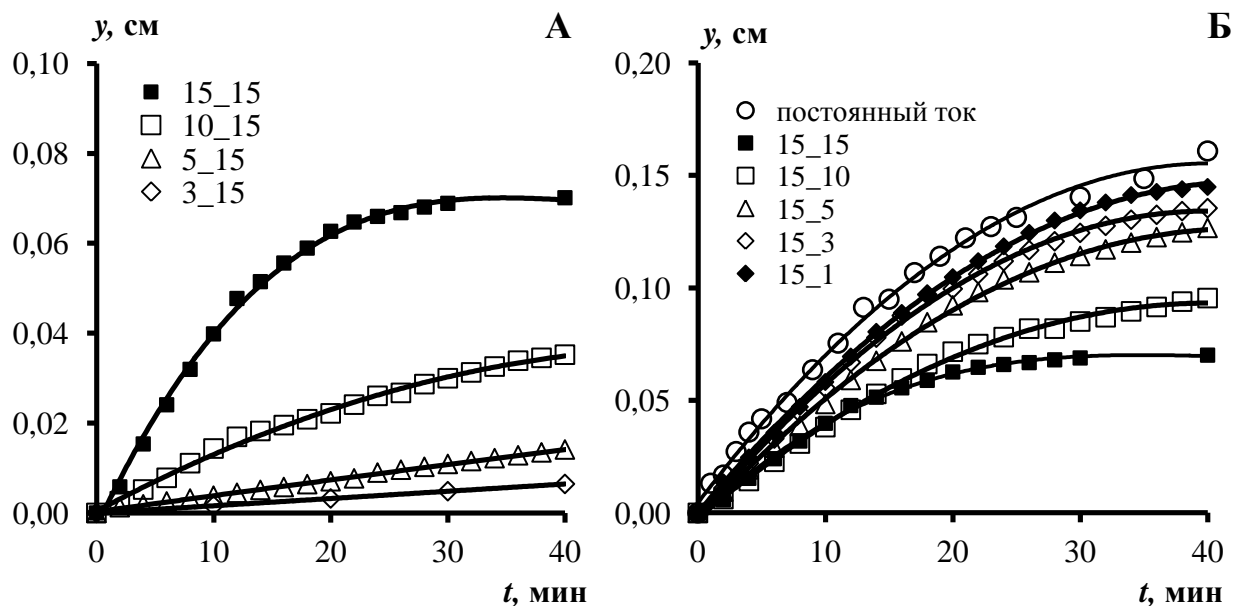


Рисунок 4.20 – Влияние параметров импульсного электролиза на скорость осаждения рыхлых осадков: А – изменение  $\tau_{\text{имп}}$ , Б – изменение  $\tau_{\text{п}}$ . На графиках цифрами указаны соотношения  $\tau_{\text{имп}}/\tau_{\text{п}}$  в секундах

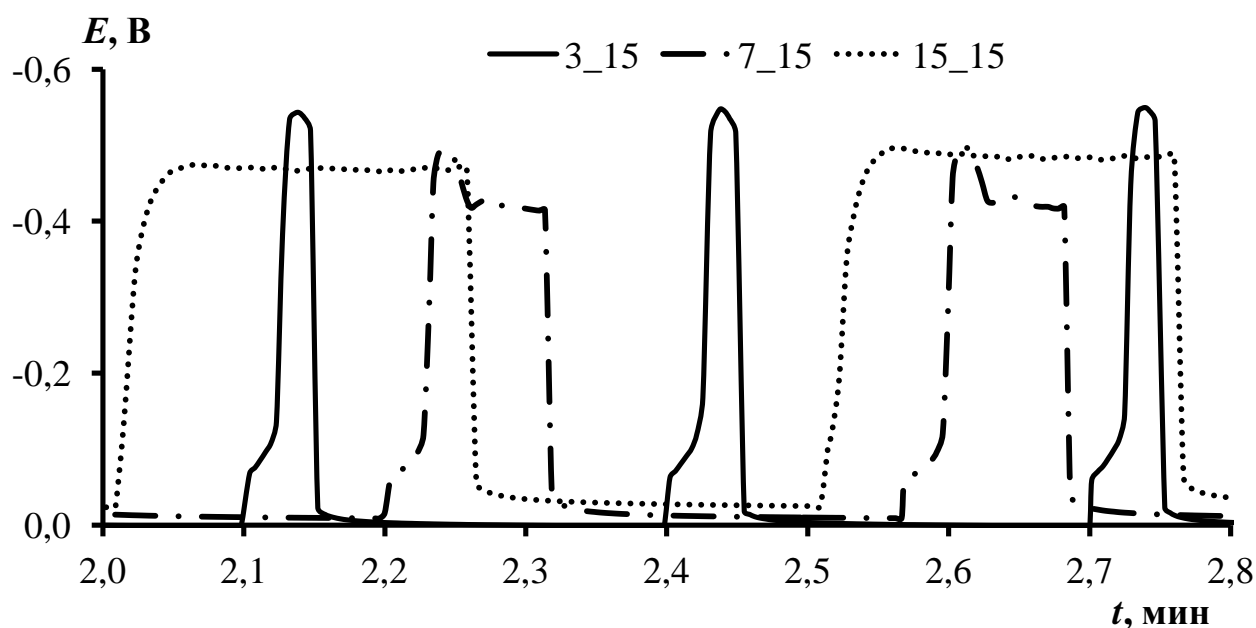


Рисунок 4.21 – Фрагменты зависимостей потенциала от времени в режимах с разной  $\tau_{\text{имп}}$ . На графике указаны соотношения  $\tau_{\text{имп}}/\tau_{\text{п}}$  в секундах

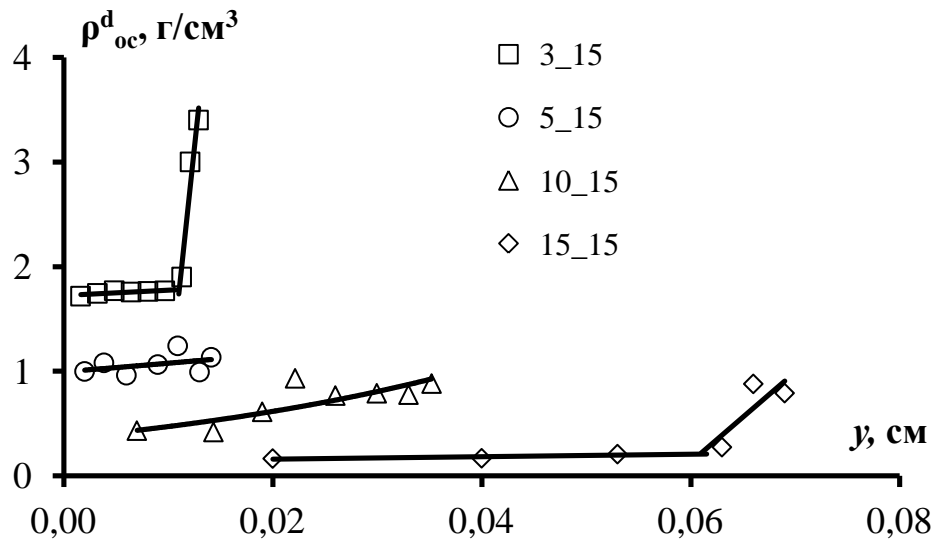


Рисунок 4.22 – Влияние параметров импульсного электролиза на дифференциальную плотность рыхлых осадков при разной длительности импульса. На графике указаны соотношения  $\tau_{имп}/\tau_{п}$  в секундах

При соотношении  $\tau_{имп}/\tau_{п} = 15/1$  скорость роста рыхлого осадка близка к режиму постоянного тока. Действительно, при малом времени паузы увеличение концентрации в толщине рыхлого осадка за время отключения тока минимально и электроосаждение металла протекает в условиях высоких диффузионных ограничений по доставке разряжающихся ионов к поверхности раздела фаз. Данный факт подтверждают кривые изменения потенциала в процессе электролиза (рис. 4.23).

Потенциал во время импульсов остается отрицательным и соответствует разряду водорода (рис. 4.23). Варьирование длительности паузы от 1 до 15 с практически не влияет на величину потенциала. Тем не менее изменяется соотношение времени роста рыхлого осадка и времени выравнивания концентрации в глубине рыхлого слоя. На рис. 4.24А, и 4.24Б представлены, соответственно, зависимости длины дендритов и дифференциальной плотности осадков от времени электролиза без учета пауз ( $t - t_{п}$ ). Видно, что варьирование длительности паузы практически не влияет на скорость роста рыхлых осадков и мало влияет на плотность, тогда как время активного роста тем больше, чем меньше пауза.

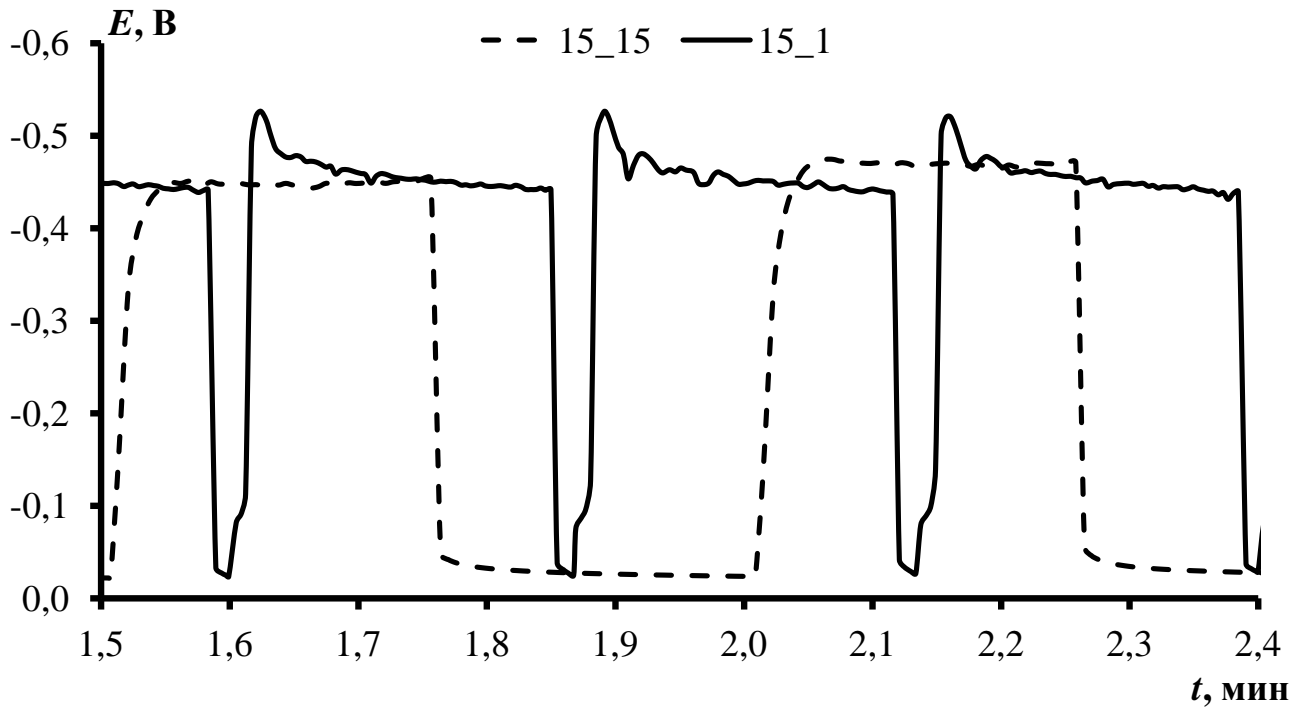


Рисунок 4.23 – Фрагменты зависимостей потенциала от времени в режимах с разной  $\tau_{\text{п}}$ . На графике указаны соотношения  $\tau_{\text{имп}}/\tau_{\text{п}}$  в секундах

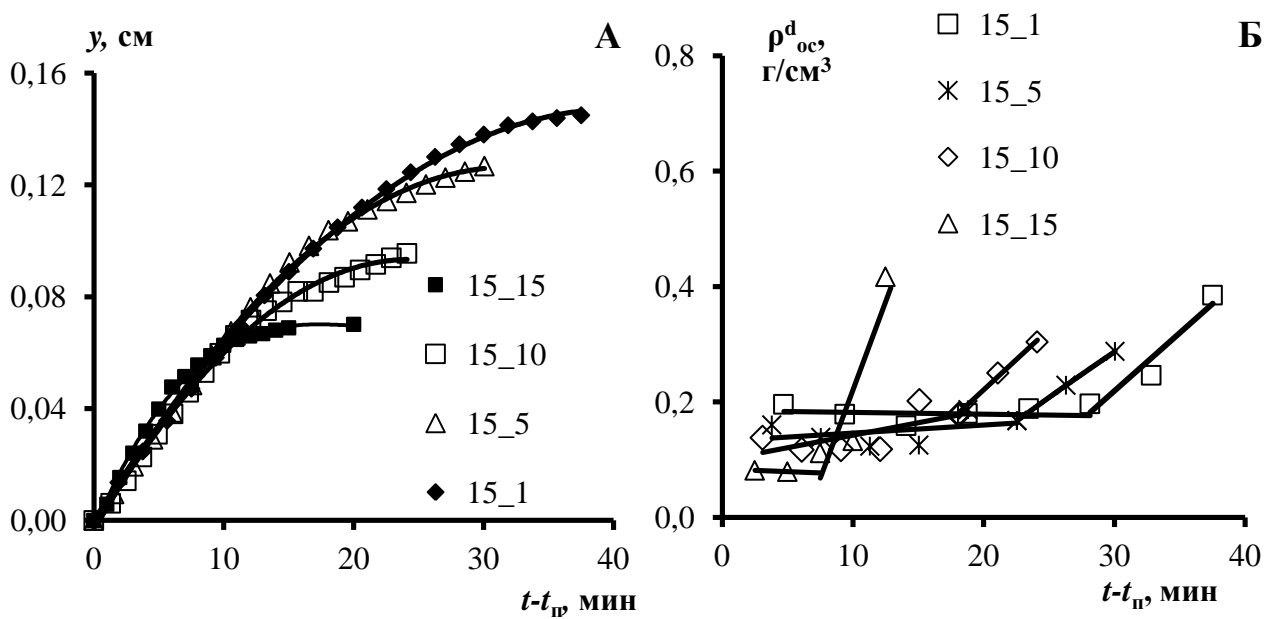


Рисунок 4.24 – Зависимость длины дендритов (А) и дифференциальной плотности (Б) от времени осаждения при разной длительности пауз. Из общего времени электролиза вычитали суммарную длительность пауз. На графике указаны соотношения  $\tau_{\text{имп}}/\tau_{\text{п}}$  в секундах

Исследования процессов электроосаждения в режимах меандров ( $C = 2$ ) показали, что динамика роста (рис. 4.25) и плотность осадков (рис. 4.26) зависят от длительности импульсов ( $\tau_{\text{имп}}$  составляло 1, 5 и 15 с). В режиме 15/15 рыхлый осадок перестал удлиняться через 20 минут (рис. 4.25). В момент окончания активного роста плотность осадка резко возрастала (рис. 4.26). В режиме 1/1 скорость роста осадка была меньше по величине и постоянна, а плотность высокой уже в начале электролиза. Это позволило сделать вывод, что скважность не является параметром, который однозначно характеризует изменение концентрации у поверхности и свойств рыхлых осадков.

Сопоставление хода кривых изменения потенциала во времени и данных по изменению физических свойств осадков показало, что наиболее важной величиной, определяющей возможность электроосаждения рыхлых осадков металлов в импульсных режимах задания тока является переходное время  $\tau$ . Если  $\tau_{\text{имп}} < \tau$ , то концентрация разряжающихся ионов у поверхности электрода отлична от нуля, затруднения по доставке ионов к электроду невелики и происходит осаждение компактного металла [70]. Кристаллизация металла в виде рыхлого осадка протекает в условиях высокого уровня диффузионных ограничений по доставке разряжающегося вещества, то есть рост такого осадка начинается после переходного времени.

Для оценки влияния параметров импульсных режимов на концентрационные изменения у поверхности электрода можно использовать параметр  $k = \tau_{\text{имп}}/\tau$ , характеризующий соотношение времени импульса к переходному времени, в течение которого не происходит рост дендритов [112]. Условием кристаллизации на электроде рыхлых осадков металлов будет использование импульсных режимов, для которых  $k > 1$ . При задаваемом токе ( $K_{\text{и}} = 6$ ) величина переходного времени на гладком электроде составляла 0,9 с, поэтому для всех режимов, за исключением 1/15, данное условие выполнялось. В режиме 1/15 получили компактный осадок с высокой шероховатостью. Значения параметра  $k$  для исследованных режимов импульсного тока приведены в табл. 4.2.

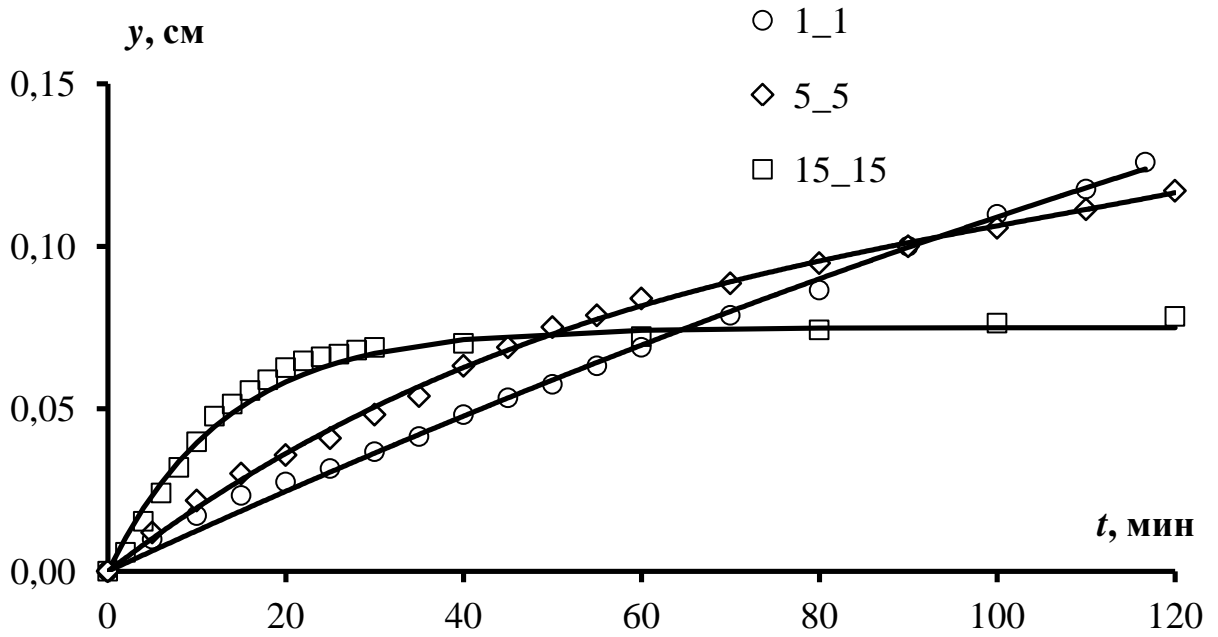


Рисунок 4.25 – Влияние длительности импульсов тока при  $C = 2$  на скорость роста рыхлых осадков цинка. На графике указаны соотношения  $\tau_{\text{имп}}/\tau_{\text{п}}$  в секундах

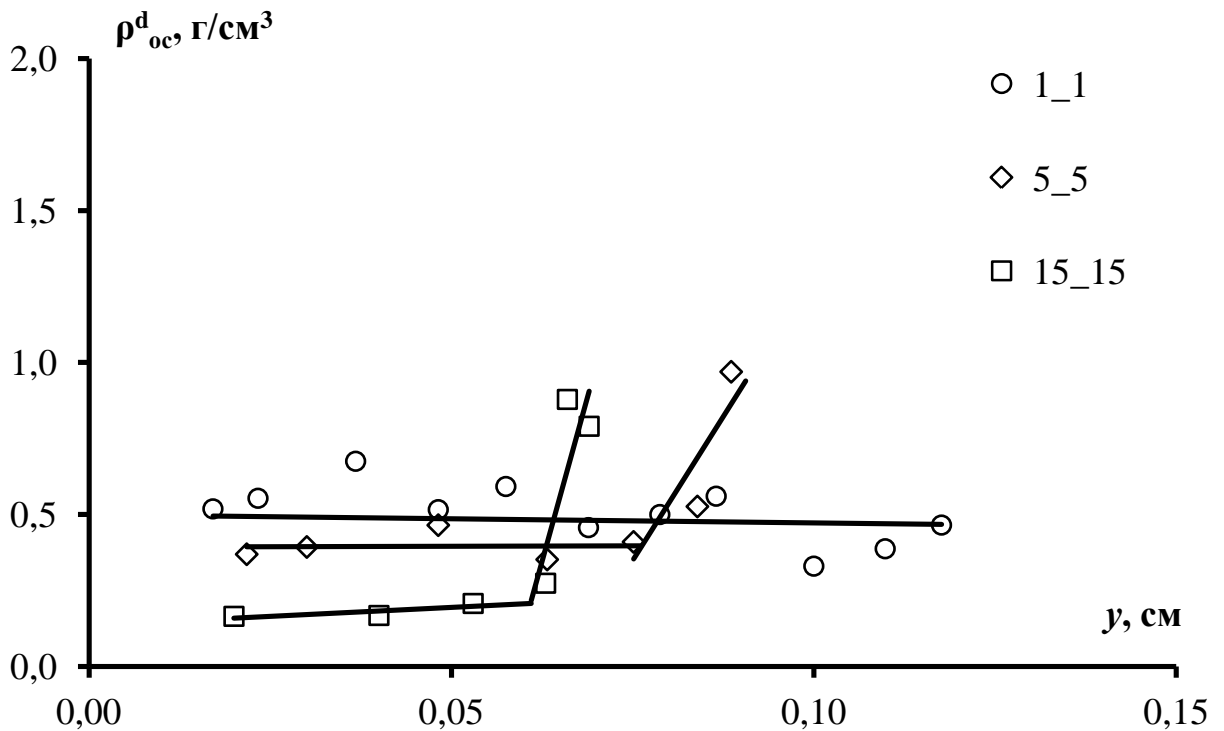


Рисунок 4.26 – Влияние длительности импульсов тока при  $C = 2$  на плотность рыхлых осадков цинка. На графике указаны соотношения  $\tau_{\text{имп}}/\tau_{\text{п}}$  в секундах

Таблица 4.2 – Значения параметра  $k$  для исследованных импульсных режимов

Параметр	Режимы при $\tau_{\text{п}}=\text{const}$				Меандр		Режимы при $\tau_{\text{имп}}=\text{const}$			
	1/15	3/15	5/15	10/15	15/15	5/5	15/10	15/5	15/3	15/1
$k = \tau_{\text{имп}}/\tau$	1,1	3,3	5,6	11,1	16,7	5,6	16,7	16,7	16,7	16,7

Параметр  $k$  снижается при уменьшении  $\tau_{\text{имп}}$ . При этом сокращается время удлинения рыхлого осадка в каждом импульсе, что способствует уменьшению скорости роста (рис. 4.20), повышению плотности осадка при  $Q = \text{const}$  (рис. 4.26) и изменению морфологии отдельных частиц (рис. 4.28). При малом времени импульса (3 с) осадок представляет собой пакеты пластин, расположенных под углом друг к другу (рис. 4.28А).

Было проведено сравнение дифференциальной плотности осадков (рис. 4.27), полученных при постоянной величине  $Q$ . Выбранная величина  $Q = 30$  Кл соответствовала периоду электроосаждения, когда сохраняется низкая плотность осадка и происходит его активный рост. В полулогарифмических координатах плотность рыхлых осадков линейно возрастает с уменьшением  $\ln k$  и не меняется при постоянном значении ( $k = 16,7$ ) (значения плотности концентрируются около одной точки). Сохранение постоянной низкой плотности рыхлых осадков, несмотря на изменение  $\tau_{\text{п}}$  от 15 до 1 с при  $\tau_{\text{имп}} = 15$  с ( $k = 16,7$ ), связано с тем, что при высоком значении параметра  $k$  происходит интенсивный рост осадка (рис. 4.20) и диффузия во время пауз не успевает существенно изменить концентрацию цинкатных ионов в объеме осадка.

Изменения в динамике роста и свойствах осадков, полученных в режимах меандров, можно объяснить с помощью параметра  $k$ . При уменьшении  $\tau_{\text{имп}}$  в режимах меандров одновременно сокращается и период роста рыхлых осадков в импульсе, и время диффузии разряжающегося вещества из объема раствора (пауза). Этим можно объяснить отличия в морфологии частиц: в режиме 1/1 ( $k = 1,1$ ) формируются крупные дендриты, состоящие из пакетов пластин (рис. 4.28Б), а при увеличении времени импульса до 15 с ( $k = 16,7$ ) размер ветвей и дендритных частиц уменьшается (рис. 4.28В).

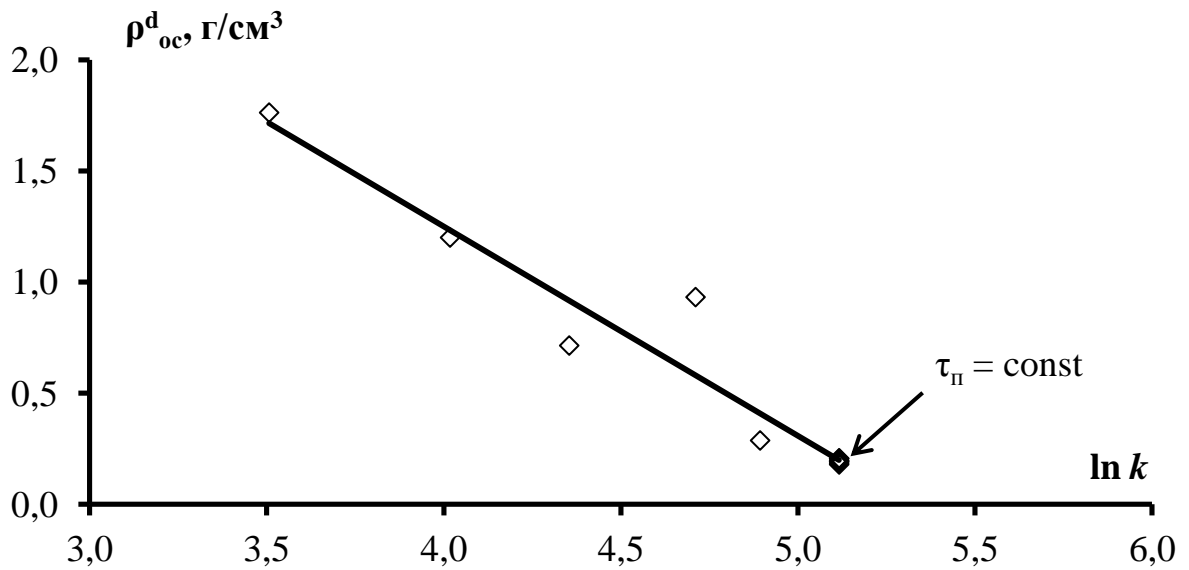


Рисунок 4.27 – Зависимость дифференциальной плотности рыхлых осадков цинка от параметра  $\ln k$  при  $Q = 30$  Кл



Рисунок 4.28 – Морфология рыхлых осадков цинка, полученных в импульсных режимах 3/15 ( $k = 3,3$ ) (А), 1/1 ( $k = 1,1$ ) (Б) и 15/15 ( $k = 16,7$ ) (В).  $Q = 30$  Кл

В режимах с  $k \approx 1$  влияние длительности паузы становится существенным. Так, в режиме 1/1 ( $k = 1,1$ ) наблюдали образование крупных дендритов, а в режиме 1/15 ( $k = 1,1$ ) был получен компактный осадок.

Необходимо заметить, что параметр  $k$  позволяет также объяснить изменения физических свойств осадков в процессе электролиза, так как зависит не только от параметров импульсного режима ( $\tau_{имп}$ ), но и от переходного времени ( $\tau$ ), которое увеличивается из-за развития поверхности рыхлого осадка. Уменьшение  $k$  одновременно с диффузией во время пауз способствует замедлению скорости

роста осадка во времени (рис. 4.20) и увеличению плотности по толщине рыхлого слоя (рис. 4.22, 4.24Б, 4.26).

#### 4.5.2 Импульсный режим задания потенциала

При исследовании влияния параметров импульсного режима задания потенциала на процесс электроосаждения и свойства рыхлых осадков цинка время импульса  $\tau_{\text{имп}}$  изменяли от 1 до 30 с при постоянной паузе  $\tau_{\text{п}} = 30$  с, а также варьировали длительность паузы  $\tau_{\text{п}}$  от 1 до 30 с при времени импульса  $\tau_{\text{имп}} = 30$  с. Были также проведены исследования в режимах меандров ( $C = 2$ ). Задаваемая величина потенциала ( $-0,38$  В относительно цинкового электрода сравнения) соответствовала силе тока, превышающей предельный диффузионный ток на гладкой поверхности в 6 раз. Условия импульсных режимов задания потенциала приведены в табл. 4.3.

Анализ экспериментальных амперограмм показал (рис. 4.29), что при повышении времени активного роста дендритов (увеличение времени импульса от 1 до 30 с) величина площадки катодного тока увеличивается из-за развития поверхности. В то же время при  $\tau_{\text{п}} = \text{const}$  интенсивность анодного растворения цинка во время пауз, о которой можно судить по количеству электричества на анодный процесс, остается практически постоянной. Это приводит к повышению скорости роста (рис. 4.30) и получению менее плотных осадков (рис. 4.31). При времени импульса 1 с (в режиме  $\tau_{\text{имп}}/\tau_{\text{п}} = 1/30$ ) получили компактный осадок.

Таблица 4.3 – Условия импульсных режимов задания потенциала

Параметр	Режимы при $\tau_{\text{п}} = \text{const}$			Меандр		Режимы при $\tau_{\text{имп}} = \text{const}$		
	$1/30$	$10/30$	$20/30$	$30/30$	$1/1$	$30/20$	$30/10$	$30/1$
$C$	31,0	4,0	2,5	2,0	2,0	1,7	1,3	1,03



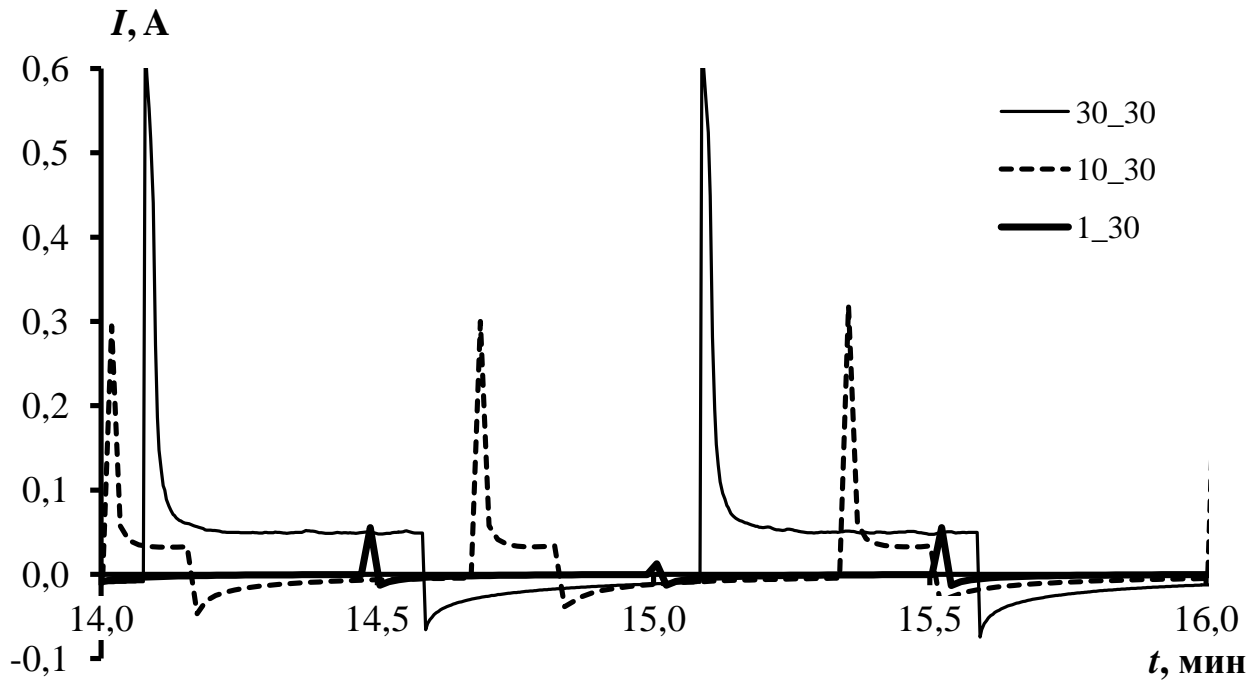


Рисунок 4.29 – Фрагменты зависимостей тока от времени в режимах с разной  $\tau_{\text{имп}}$ .  
На графике указаны соотношения  $\tau_{\text{имп}}/\tau_{\text{п}}$  в секундах

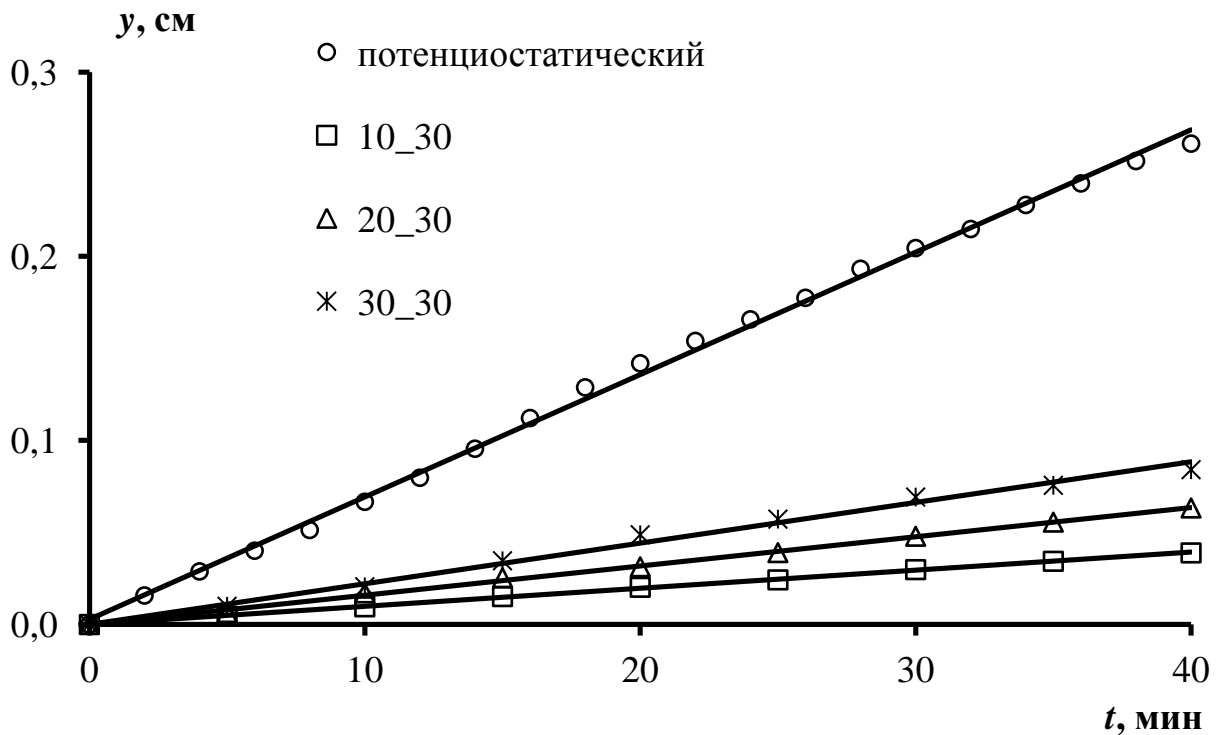


Рисунок 4.30 – Изменение толщины рыхлого слоя осадков во времени в режимах с разной  $\tau_{\text{имп}}$ . На графике указаны соотношения  $\tau_{\text{имп}}/\tau_{\text{п}}$

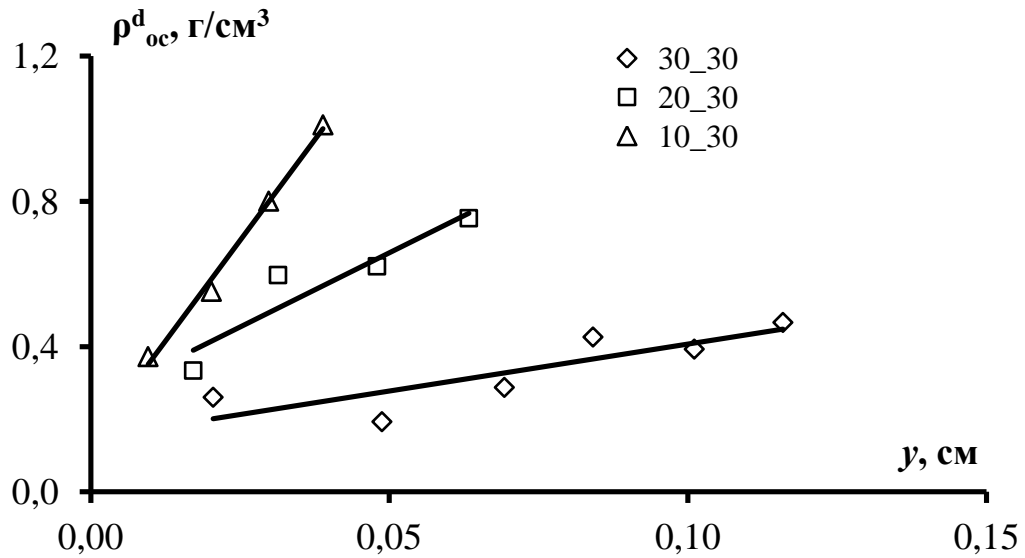


Рисунок 4.31 – Изменение дифференциальной плотности осадков по толщине рыхлого слоя при разной  $\tau_{имп}$ . На графике указаны соотношения  $\tau_{имп}/\tau_{п}$

С увеличением паузы при  $\tau_{имп} = const$ , возрастает количество электричества на процесс анодного растворения цинка (рис. 4.32), что приводит к уменьшению длины дендритов (рис. 4.33) и получению более плотных осадков (рис. 4.34).

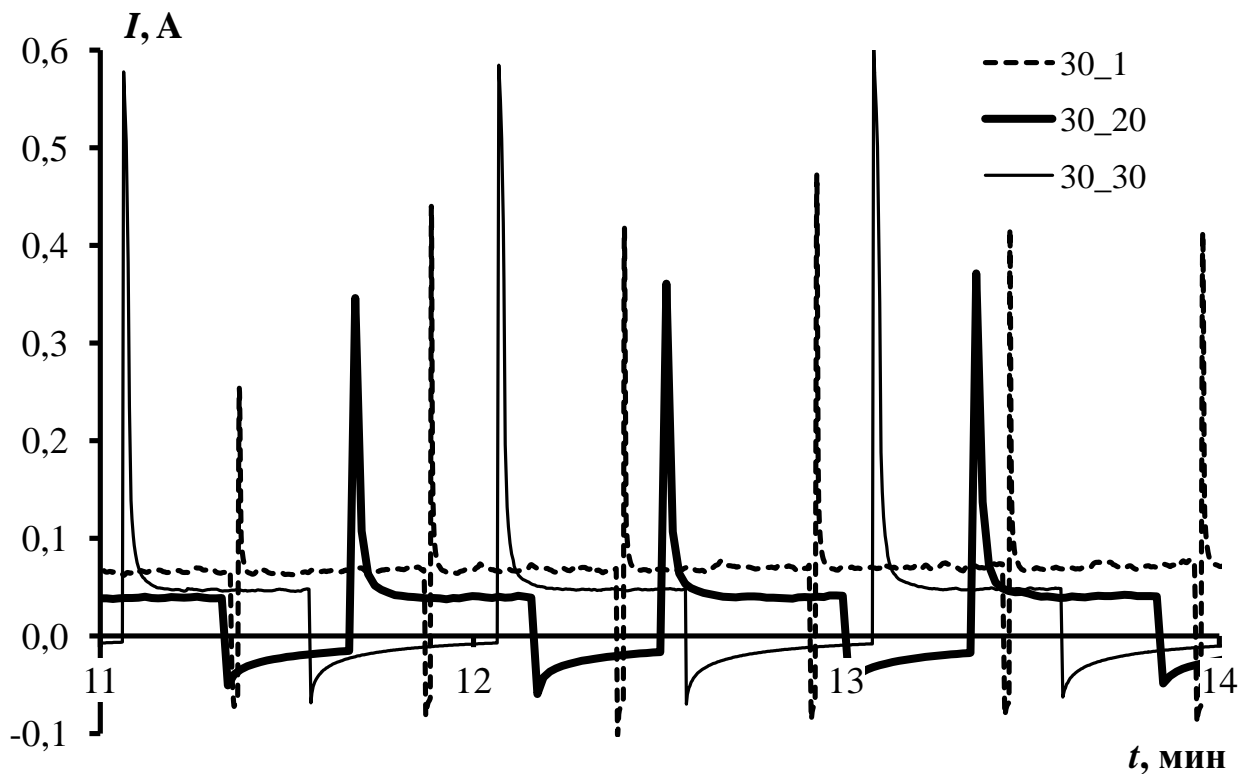


Рисунок 4.32 – Фрагменты зависимостей тока от времени в режимах с разной  $\tau_{п}$ . На графике указаны соотношения  $\tau_{имп}/\tau_{п}$  в секундах

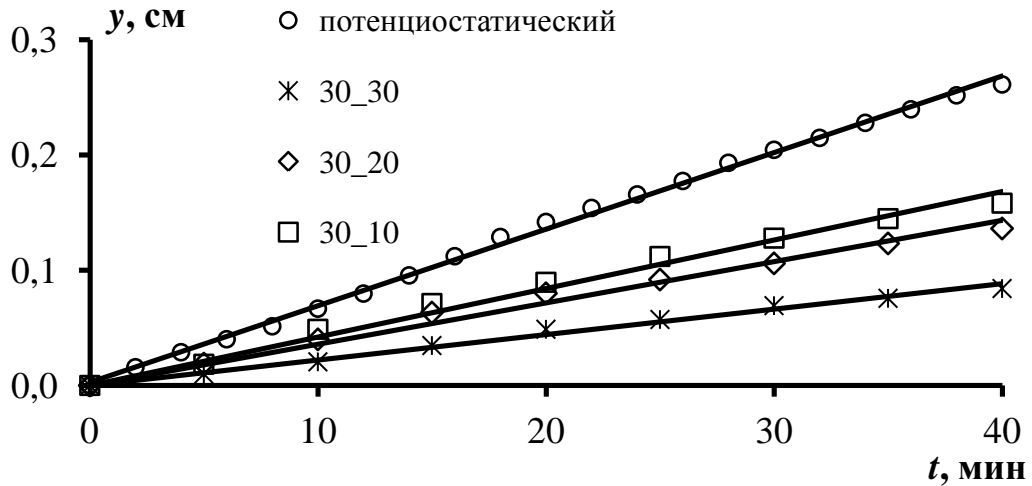


Рисунок 4.33 – Изменение толщины рыхлых осадков во времени при разной  $\tau_{\text{п}}$ . На графике указаны соотношения  $\tau_{\text{имп}}/\tau_{\text{п}}$

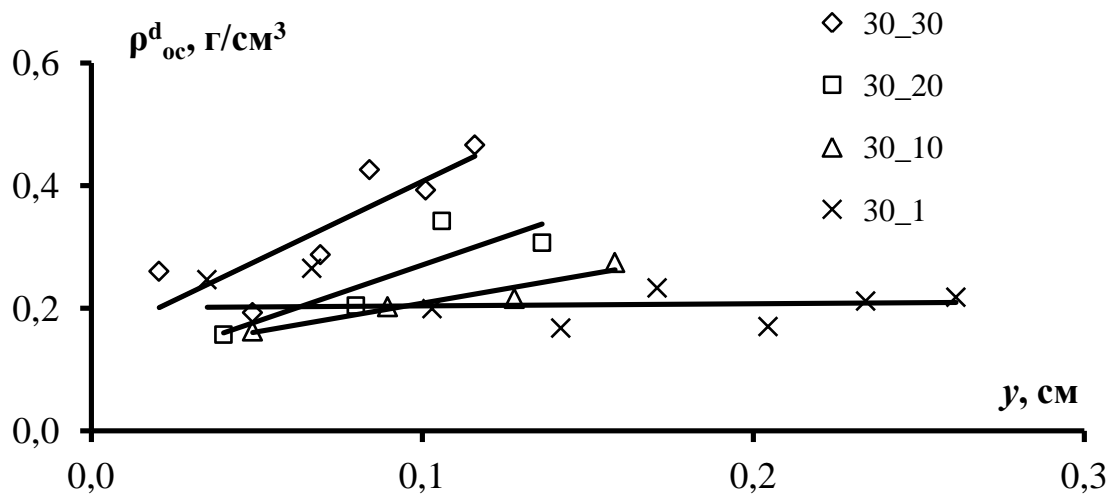


Рисунок 4.34 – Изменение дифференциальной плотности осадков по толщине рыхлого слоя при разной  $\tau_{\text{п}}$ . На графике указаны соотношения  $\tau_{\text{имп}}/\tau_{\text{п}}$

При малой паузе (режим 30/1) динамика электроосаждения рыхлого осадка цинка и морфология его частиц близки к характеристикам осадков, полученным при постоянном потенциале, поскольку растворения в период пауз практически не происходит.

Стоит отметить, что варьирование  $\tau_{\text{имп}}$  влияет на плотность осадков в большей степени, чем варьирование  $\tau_{\text{п}}$ . Для всех исследованных режимов

наблюдается небольшое увеличение плотности по толщине рыхлых осадков (рис. 4.31, 4.34). При этом пористость уменьшается, но остается высокой (более 90 %).

Отличия в величине плотности осадков, полученных при разных условиях задания импульсного потенциала, соотносятся с наблюдаемым изменением морфологии частиц (рис. 4.35).

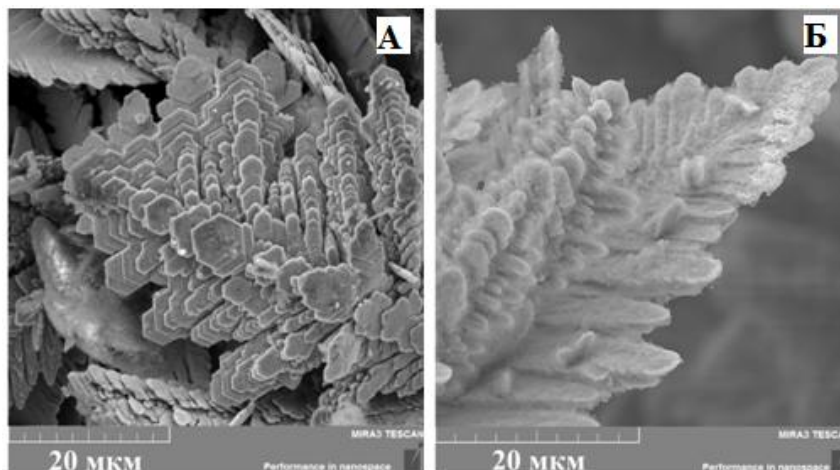


Рисунок 4.35 – Микрофотографии рыхлых осадков цинка, полученных в импульсных режимах задания потенциала при  $\tau_{\text{имп}}/\tau_{\text{п}} = 30/30$  (А) и  $1/1$  (Б). Время получения осадков 10 минут

В период пауз в ходе анодного растворения в первую очередь растворяются последние образовавшиеся кристаллиты, а ветвление, реализующееся за счет образования и роста зародышей, становится невозможным. Повышение концентрации в объеме рыхлого осадка в период длительных пауз (30 с) приводит к тому, что рост дендритов происходит в основном за счет утолщения уже образовавшихся ветвей путем кристаллизации по винтовой дислокации. Это приводит к формированию массивных папоротниковидных дендритов с четкой кристаллографической огранкой (рис. 4.35А).

Особенности свойств и морфологии рыхлых осадков цинка, а также зависимость их от длительности импульсов и пауз связаны с концентрационными изменениями у поверхности электрода вследствие диффузии ионов из объема раствора и растворения цинка во время пауз. Можно предположить, что при

сопоставимых величинах катодного тока в импульсах и анодного тока в паузах вклад диффузии в процесс изменения концентрации меньше, по сравнению с растворением металла.

Для оценки влияния параметров импульсных режимов на изменение свойств осадков использовали параметр, характеризующий соотношение катодного ( $Q_{\text{имп, к}}$ ) и анодного ( $Q_{\text{п, а}}$ ) количества электричества в  $j$ -ом цикле:  $\theta = Q_{\text{имп, к}} / Q_{\text{п, а}}$  [113]. Если  $\theta = 1$ , то весь металл, который осел за время импульса, растворяется во время паузы. Если  $\theta > 1$ , то на электроде при задании потенциалов, более электроотрицательных, чем потенциалы площадки предельного тока, образуется рыхлый осадок. При этом чем больше  $\theta$  (превышение количества осевшего металла над растворившимся), тем более тонкие и разветвленные частицы образуются, что приводит к уменьшению плотности рыхлого осадка.

Параметр  $\theta$  позволяет объяснить влияние на физические свойства рыхлых осадков как параметров импульсных режимов, так и времени электролиза.

В начале процесса импульсного электролиза величина параметра  $\theta$  уменьшается во времени, что связано с ростом анодного тока в период пауз (рис. 4.13), а затем принимает постоянное значение (рис. 4.36). Данный факт согласуется с увеличением плотности по толщине рыхлых осадков (рис. 4.31, 4.34).

С уменьшением  $\tau_{\text{имп}}$  (при  $\tau_{\text{п}} = \text{const}$ ) от 30 до 10 с значение параметра  $\theta$  снижается (рис. 4.36) и плотность осадков увеличивается (рис. 4.31). Это связано, как уже было отмечено, с сокращением времени роста рыхлого осадка и уменьшением катодного тока при постоянном количестве растворившегося за время паузы цинка.

Сокращение  $\tau_{\text{п}}$  от 30 до 10 с при  $\tau_{\text{имп}} = \text{const}$  способствует уменьшению количества электричества на растворение цинка, что приводит к увеличению параметра  $\theta$  (рис. 4.36) и образованию рыхлых осадков малой плотности (рис. 4.34).

Когда время импульса сопоставимо со временем выхода на площадку постоянного тока, продолжительность паузы приобретает существенное значение. При коротких импульсах и паузах ( $\tau_{\text{имп}}/\tau_{\text{п}} = 1/1$ )  $\theta$  уменьшается от 4 до 1,5. В этом случае время активного роста дендритов мало и они не успевают достигнуть большой длины. Во время последующей короткой паузы растворение не приводит к заметному изменению формы вершин дендритных частиц (рис. 4.35Б). В результате наряду с уменьшением пористости (с 98 до 89 %) происходит уплотнение рыхлых осадков (рис. 4.37), которые состоят из мелких дендритных частиц, расположенных близко друг к другу.

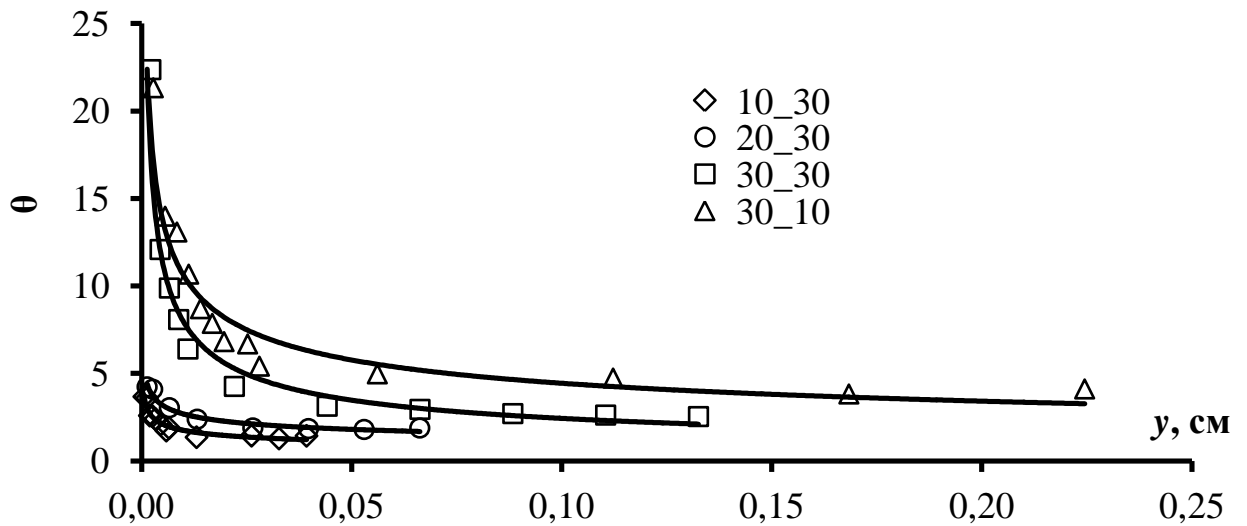


Рисунок 4.36 – Изменение соотношения между катодным и анодным количествами электричества по мере роста осадка в режимах импульсного задания потенциала. На графике указаны соотношения  $\tau_{\text{имп}}/\tau_{\text{п}}$

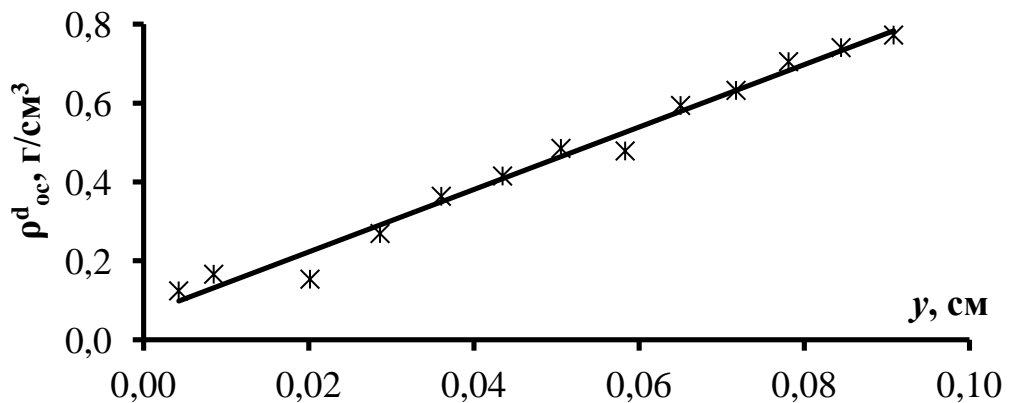


Рисунок 4.37 – Изменение дифференциальной плотности осадков по толщине рыхлого слоя в режиме (1/1) импульсного задания потенциала

#### 4.6 Заключение к главе 4

Установлено, что при использовании импульсных режимов скорость роста рыхлых осадков цинка уменьшается, по сравнению со стационарными режимами. Измеряемые параметры (изменение тока или потенциала в период импульсов и пауз) отражают изменение концентрации разряжающихся ионов у поверхности осадка. В свою очередь, морфология осадков (форма и размер частиц), а также физические характеристики (плотность, пористость и удельная поверхность) осадка определяются степенью диффузионных ограничений и зависят от времени электролиза и от параметров импульсных режимов. Увеличение плотности рыхлого осадка и кристаллизация массивных частиц, образованных пакетами шестигранников, связаны с повышением концентрации цинкатыных ионов в толщине рыхлого осадка во время пауз. Предложены критерии, характеризующие концентрационные изменения в режиме импульсного задания тока и потенциала.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе теоретических и экспериментальных исследований установлены количественные закономерности формирования рыхлых осадков цинка в процессе стационарных и импульсных режимов электролиза.

Основные научные и прикладные результаты работы заключаются в следующем:

1. Получены данные об изменении плотности, пористости и удельной поверхности по толщине рыхлых осадков цинка в процессе их роста. При контроле тока скорость роста снижается и после завершения периода активного удлинения осадка происходит скачкообразное увеличение дифференциальных значений плотности (от 0,18 до 1,5 г/см<sup>3</sup>) и уменьшение удельной поверхности. В режиме импульсного потенциала скорость роста остается постоянной, а плотность рыхлого осадка увеличивается монотонно в течение всего процесса.

2. Установлено, что при использовании импульсных режимов тока скорость удлинения и время активного роста рыхлых осадков цинка уменьшаются, по сравнению с гальваностатическим электролизом, вследствие диффузии разряжающихся ионов из объема раствора в глубину рыхлого осадка в период пауз. Это обуславливает снижение удельной поверхности примерно в 9 раз, по сравнению с гальваностатическим режимом.

3. Показано, что уменьшение скорости роста, повышение плотности и изменение морфологии рыхлых осадков цинка в импульсном режиме задания потенциала, по сравнению со стационарным электролизом, обусловлено анодным растворением в период пауз вершин дендритов с высокой кривизной.

4. В условиях кристаллизации на электроде рыхлых осадков цинка величина потенциала электрода определяется процессом восстановления водорода. Показано, что увеличение электрохимически активной поверхности рыхлого осадка приводит к снижению плотности тока выделения водорода, следствием чего является постепенное смещение потенциала в область положительных



значений и увеличение дифференциального выхода по току цинка от 0,78 до величины, близкой к 1.

5. Предложены критерии, позволяющие прогнозировать условия получения рыхлых осадков разной морфологии и свойств: в режиме задания тока параметр  $k$ , равный отношению времени импульса к переходному времени, и при контроле потенциала – параметр  $\theta$ , представляющий собой отношение катодного количества электричества в импульсе к анодному в паузе.

6. Обоснована возможность измерения *in situ* площади электрохимически активной поверхности рыхлых осадков металлов с помощью методов хронопотенциометрии при постоянном токе и импедансной спектроскопии. Показано, что результаты измерения площади поверхности зависят от разрешающей способности метода, которая определяется толщиной диффузионного слоя, выступающей в роли масштабного фактора. Методы могут быть использованы для определения фрактальной размерности проводящих материалов любой природы.

7. Определена фрактальная размерность рыхлых осадков цинка и меди. Получено скейлинговое соотношение, которое позволило установить, что поверхность рыхлого осадка сохраняет фрактальные свойства вплоть до масштаба 10 нм.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Sharifi, B. Effect of alkaline electrolysis conditions on current efficiency and morphology of zinc powder / B. Sharifi, M. Mojtahedi, M. Goodarzi, J. Vahdati Khaki // Hydrometallurgy. – 2009. – Vol. 99. – P. 72-76.
2. Химические источники тока: справочник / А. М. Скундин; под ред. Н. В. Коровина. – Москва: МЭИ, 2003. – 740 с.
3. Кромптон, Т. Первичные источники тока / Т. Кромптон. – Москва: Мир, 1986. – 328 с.
4. Толстошеева, С. И. Влияние наноразмерного цинкового порошка на защитные свойства протекторных покрытий / С. И. Толстошеева, С. Н. Степин, М. С. Давыдова, А. В. Вахин // Вестник КТУ. – 2012. – Т. 15; № 15. – С. 98-100.
5. Таныгина, Е. Д. Модифицированные порошком цинка и графита антикоррозионные составы на основе продуктов рафинирования низкоэрукового рапсового масла / Е. Д. Таныгина, М. В. Пономарева, А. В. Прусаков, А. А. Урядников // Вестник ТГУ. – 2009. – Т. 14; № 1. – С. 100-101.
6. Алкацев, М. И. Процессы цементации в цветной металлургии / М. И. Алкацев. – Москва: Металлургия, 1981. – 116 с.
7. Ullah, S. Electrodeposited zinc electrodes for high current Zn/AgO Bipolar Batteries / S. Ullah, A. Badshah, F. Ahmed, R. Raza, A. A. Altaf, R. Hussain // Int. J. Electrochem. Sci. – 2011. – № 6. – P. 3801-3811.
8. Neikov, O. D. 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. – London; N-Y; Amsterdam: Elsevier, 2009. – 634 p.
9. Потапов, О. А. Связь технологических характеристик медного порошка и структуры дендритов с условиями электролиза при постоянном перенапряжении / О. А. Потапов, Н. А. Андреев, И. Б. Мурашова, А. В. Помосов, В. Н. Кожанов, Т. А. Петрова // Порошковая металлургия. – 1990. – № 2. – С. 1-8.

10. Nekouei, R. K. Using design of experiments in synthesis of ultra-fine copper particles by electrolysis / R. K. Nekouei, F. Rashchi, A. A. Amadeh // Powder Technology. – 2013. – № 237. – P. 165-171.
11. Nekouei, R. K. Copper nanopowder synthesis by electrolysis method in nitrate and sulfate solutions / R. K. Nekouei, F. Rashchi, A. Ravanbakhsh // Powder Technology. – 2013. – № 250. – P. 91-96.
12. Помосов, А. В. Исследование получения порошка никеля электролизом / А. В. Помосов, А. А. Юнь, И. Б. Мурашова // Порошковая металлургия. – 1966. – № 7 (43). – С. 1-6.
13. Помосов, А. В. Роль добавки поливинилового спирта при получении медного порошка электролизом / А. В. Помосов, Е. Е. Усольцева, Т. А. Кошкарлова // Порошковая металлургия. – 1979. – № 6. – С. 1-5.
14. Помосов, А. В. Влияние примеси сурьмы в электролите на электроосаждение порошкообразной меди / А. В. Помосов, Е. Е. Марчевская // Порошковая металлургия. – 1967. – № 3. – С. 1-6.
15. Гуревич, Л. И. Влияние хлоридов на процесс электроосаждения порошкообразных осадков меди / Л. И. Гуревич, А. В. Помосов // Порошковая металлургия. – 1969. – № 1. – С. 13-20.
16. Мурашова, И. Б. Динамическая модель роста дендритного осадка в гальваностатических условиях. Влияние материала катода на скорость роста дендритов / И. Б. Мурашова, А. В. Помосов, В. И. Воробьев, Е. В. Музгина // Электрохимия. – 1981. – Т. 27; № 4. – С. 548-553.
17. Курвякова, Л. М. О влиянии плотности тока и материала катода на электрокристаллизацию порошкообразной меди / Л. М. Курвякова, А. В. Помосов // Электрохимия. – 1966. – Т. 2; № 3. – С. 283-287.
18. Помосов, А. В. Влияние материала катода на кинетику развития дисперсных осадков меди / А. В. Помосов, И. Б. Мурашова, В. И. Воробьев, Н. И. Трифонова // Порошковая металлургия. – 1978. – № 1. – С. 1-6.

19. Orhan, G. Effect of electrolysis parameters on the morphologies of copper powders obtained at high current densities / G. Orhan, G. G. Gezgin // J. Serb. Chem. Soc. – 2012. – № 77 (5). – P. 651-665.
20. Diggle, J. W. The mechanism of the dendritic crystallization of zinc / J. W. Diggle, A. R. Despic, J. O. Bockris // J. Electrochem. Soc. – 1969. – Vol. 116; № 11. – P. 1503-1514.
21. Nikolić, N. D. Influence of potential pulse conditions on the formation of honeycomb-like copper electrodes / N. D. Nikolić, G. Branković, V. M. Maksimović // J. Electroanal. Chem. – Vol. 635. – P. 111-119.
22. Popov, K. I. The effect of the electrode surface roughness at low level of coarseness on the polarization characteristics of electrochemical processes / K. I. Popov, N. D. Nikolić, P. M. Živković, G. Branković // Electrochim. Acta. – 2010. – Vol. 55; № 6. – P. 1919-1925.
23. Pavlović, M. G. Characterization and morphology of copper powder particles as a function of different electrolytic regimes / M. G. Pavlovic, L. J. Pavlović, V. M. Maksimović, N. D. Nikolić, K. I. Popov // Int. J. Electrochem. Sci. – 2010. – Vol. 5. – P. 1862-1878.
24. Nikolić, N. D. Effect of the anodic current density on copper electrodeposition in the hydrogen co-deposition range by the reversing current (RC) regime / N. D. Nikolić, G. Branković, V. M. Maksimović // J. Electroanal. Chem. – 2011. – Vol. 661. – P. 309-316.
25. Мурашова, И. Б. Динамическая модель развития дисперсного осадка в гальваностатических условиях. Влияние кислотности электролита на кинетику роста дендритов / И. Б. Мурашова, А. В. Помосов, Н. А. Эделева // Электрохимия. – 1979. – Т. 15; № 2. – С. 182-187.
26. Помосов, А. В. Исследование влияния режимов электролиза на дисперсность и насыпной вес никелевого порошка / А. В. Помосов, И. Б. Мурашова // Порошковая металлургия. – 1966. – № 6. – С. 1-5.

27. Popov, K. I. The crytical overpotential for copper dendrity formation / K. I. Popov, L. M. Djikić, M. J. Pavlović, M. D. Maksimović // *J. Applied Electrochem.* – 1979. – Vol. 9; №. 4. – P. 527-531.
28. Коркин, С. Л. Влияние гальванодинамического режима электролиза на свойства медного порошка и прочность изготовленных из него прессовок / С. Л. Коркин, И. Б. Мурашова, А. В. Помосов, Н. Ю. Никольская // *Порошковая металлургия.* – 1986. – № 11. – С. 4-7.
29. Останина, Т. Н. Получение электролитических порошков никеля в режиме линейного увеличения тока / Т. Н. Останина, И. Б. Мурашова, А. В. Помосов // *Порошковая металлургия.* – 1988. – № 7. – С. 23-27.
30. Мурашова, И. Б. Электrokристаллизация дисперсных осадков металлов в условиях линейно задаваемого тока / И. Б. Мурашова, А. В. Помосов, О. А. Потапов // *Порошковая металлургия.* – 1988. – № 6. – С. 8-14.
31. Потапов, О. А. Получение медного порошка ПМС-В в промышленных условиях методом гальванодинамического электролиза / О. А. Потапов, И. Б. Мурашова, А. В. Помосов, Л. П. Можар, Е. Е. Усольцева // *Порошковая металлургия.* – 1991. – № 3. – С. 3-8.
32. Nikolić, N. D. Optimization of electrolytic process of formation of open and porous copper electrodes by the pulsating current (PC) regime / N. D. Nikolić, G. Branković, K. I. Popov // *Materials Chemistry and Physics.* – 2011. – Vol. 125. – P. 587-594.
33. Nikolić, N. D. Correlate between morphology of powder particles obtained by the different regimes of electrolysis and the quantity of evolved hydrogen / N. D. Nikolić, G. Branković, M. G. Pavlović // *Powder Technology.* – 2012. – Vol. 221. – P. 271-277.
34. Nikolić, N. D. Effect of parameters of square-wave pulsating current electrodeposition in the hydrogen co-deposition range / N. D. Nikolić, G. Branković // *Electrochemistry Communications.* – 2010. – Vol. 12. – P. 740-744.
35. Кудрявцев, В. Н. Причины образования губчатых осадков цинка на катоде / В. Н. Кудрявцев // *ДАН СССР.* – 1950. – Т. 72; № 1. – С. 93-95.

36. Барабошкин, А. Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей / А. Н. Барабошкин. – Москва: Наука, 1976. – 280 с.
37. Despić, A. R. Mechanism of formation of zinc dendrites / A. R. Despić, J. Diggle, J. O. Bockris // J. Electrochem. Soc. – 1968. – Vol. 115. – P. 507-508.
38. Popov, K. J. The crytical overpotential for zinc dendrite formation / K. J. Popov, M. G. Pavlović, M. D. Spasogević, V. M. Nakić // J. Applied Electrochem. – 1979. – Vol. 9. – P. 533-536.
39. Лошкарев, М. Катодное получение дисперсного никеля / М. Лошкарев, О. Горнасталева // ЖПХ. – 1946. – Т. 19; № 8. – С. 793-790.
40. Помосов, А. В. О прогнозировании свойств электролитического медного порошка / А. В. Помосов, Е. Е. Крымакова // Порошковая металлургия. – 1967. – № 6. – С. 1-4.
41. Помосов, А. В. О влиянии перемешивания электролита на электролитическое осаждение порошкообразной меди / А. В. Помосов, В. А. Бранштейн // Журнал прикладной химии. – 1957. – Т. 30. – С. 1255-1258.
42. Мурашова, И. Б. Электроосаждение дисперсной меди однородной структуры / И. Б. Мурашова, О. А. Потапов, А. В. Помосов // Порошковая металлургия. – 1988. – № 8. – С. 5-11.
43. Мурашова, И. Б. Анализ динамики роста дендритного медного осадка в гальваностатических условиях в растворах сульфата меди / И. Б. Мурашова, А. Б. Даринцева, В. М. Рудой // Электрохимия. – 2010. – Т. 46; № 6. – С. 649-656.
44. Даринцева, А. Б. Регулирование структуры дендритного медного осадка GG в ходе его электролиза изменением катодной поверхности электролизера / А. Б. Даринцева, М. Л. Осипова, И. Б. Мурашова // Вестн. Казан. технолог. ун-та. – 2012. – Т. 15. – С. 129-133.
45. Соколовская, Е. Е. Анализ структурных изменений осадка на основе мониторинга промышленного электролиза медных порошков разных марок / Е. Е. Соколовская, М. Л. Осипова, И. Б. Мурашова, А. Б. Даринцева, А. М. Савельева, Ф. Ф. Мухамадеев // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2012. – № 1. – С. 7-13.

46. Nikolić, N. D. The effect of hydrogen co-deposition on the morphology of copper electrodeposits. II. Correlation between the properties of electrolytic solutions and the quantity of evolved hydrogen / N. D. Nikolić, G. Branković, M. G. Pavlović, K. I. Popov // *J. Electroanal. Chem.* – 2008. – Т. 621; № 1. – P. 13-21.
47. Ming-yong, W. Preparation of electrolytic copper powders with high current efficiency enhanced by super gravity field and its mechanism / W. Ming-yong, W. Zhi, G. Zhan-cheng // *Trans. Nonferrous Met. Soc.* – 2010. – № 20. – P. 1154-1160.
48. Russev, D. An electron microscope investigation of electrolytic copper powders / D. Russev // *J. Applied Electrochem.* – 1981. – № 11. – С. 177-185.
49. Кудрявцев, В. Н. Причины образования цинковой губки на катоде и механизм действия добавок в цинкатых электролитах / В. Н. Кудрявцев // *ЖФХ.* – 1952. – Т. 26; № 2. – С. 270-281.
50. Diggle, J. W. Crystallographic and morphological studies of electrolytic zinc dendrites grown from alkaline zincate solutions / J. W. Diggle, R. J. Fredericks, A. C. Reimschuessel // *J. Mat. Sci.* – 1973. – Vol. 8. – P. 79-87.
51. Mojtahedi, M. Effect of electrolysis condition of zinc powder production on zinc-silver oxide battery operation / M. Mojtahedi, M. Goodarzi, B. Sharifi, J. V. Khaki // *Energy Conversion and Management.* – 2011. – Vol. 52; № 4. – P. 1876-1880.
52. Barton, J. L. The electrolytic growth of dendrites from ionic solutions / J. L. Barton, J. O. Bockris // *Proc. R. Soc.* – 1962. – Vol. 268; № 1335. – P. 485-505.
53. Diggle, J. W. The inhibition of the dendritic electrocrystallization of zinc from doped alkaline zincate solutions / J. W. Diggle, A. Danijanović // *J. Electrochem. Soc.* – 1972. – Vol. 119; № 12. – P. 1649-1658.
54. Despić, A. R. Some problems of electrocrystallisation of metals / A. R. Despić // *Croat. Chem. Acta.* – 1970. – Vol. 42. – P. 265-279.
55. Popov, K. I. The mechanism of copper powder formation in potentiostatic deposition / K. I. Popov, M. D. Maksimović, D. T. Lukić // *J. Applied Electrochem.* – 1980. – № 10. – P. 299-308.
56. Мурашова, И. Б. Динамическая модель развития дисперсного осадка в гальваностатических условиях. Влияние природы разряжающегося металла на

динамику роста дендритов / И. Б. Мурашова, А. В. Помосов, Т. Н. Тишкина // Электрохимия. – 1982. – Т. 18; № 4. – С. 449-453.

57. Останина, Т. Н. Динамика роста дендритных осадков свинца на цилиндрическом электроде / Т. Н. Останина, И. Б. Мурашова, Е. Е. Кузьмина // Электрохимия. – 1996. – Т. 32; № 11. – С. 1329-1333.

58. Мурашова, И. Б. Начальные стадии электрокристаллизации дендритов металлов при высоких плотностях тока / И. Б. Мурашова, Т. Н. Тишкина, А. В. Помосов, А. А. Панкратов, И. Н. Янкелевич // Электрохимия. – 1986. – Т. 22; № 7. – С. 867-871.

59. Тишкина, Т. Н. Динамика роста дендритов свинца и серебра в гальваностатических условиях / Т. Н. Тишкина, И. Б. Мурашова, А. В. Помосов // Электрохимия. – 1984. – Т. 20; № 9. – С. 1211-1216.

60. Aogaki, R. Theory of powdered crystal formation in electrocrystallization – occurrence of morphological instability at the electrode surface / R. Aogaki, K. Kitazawa, Y. Kase, K. Fueki // Electrochim. Acta. – 1980. – Vol. 25. – P. 965-972.

61. Aogaki, R. Theory of powdered metal formation in electrochemistry – morphological instability in galvanostatic crystal growth under diffusion control / R. Aogaki, T. Makino // Electrochim. Acta. – 1981. – Vol. 26; № 11. – P. 1509-1517.

62. Мурашова, И. Б. Развитие дисперсных осадков железа меди и никеля / И. Б. Мурашова, Т. Н. Тишкина, А. В. Помосов // Известия ВУЗов. Химия и хим. технология. – 1990. – Т. 33; № 10. – С. 86-89.

63. Мурашова, И. Б. Модель гальваностатической электрокристаллизации дендритного металла, протекающей без сопутствующего электродного процесса / И. Б. Мурашова, Т. Н. Тишкина, И. Н. Янкелевич // Электрохимия. – 1984. – Т. 20; № 3. – С. 392-395.

64. 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.

65. 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. 36-39.

66. Ostanina, T. N. Modelling the dynamic growth of copper and zinc dendritic deposits under the galvanostatic electrolysis conditions / T. N. Ostanina, V. M. Rudoi, A. V. Patrushev, A. B. Darintseva, A. S. Farlenkov // J. Electroanal. Chem. – 2015. – Vol. 750. – P. 9-18.

67. Мурашова, И. Б. Электроосаждение дисперсной меди в условиях линейно возрастающего тока / И. Б. Мурашова, С. Л. Коркин, А. В. Помосов, Д. Г. Суслопаров, Н. А. Никольская // Порошковая металлургия. – 1986. – Т. 10. – С. 8-14.

68. Мурашова, И. Б. Динамика роста дисперсного осадка в гальванодинамических условиях электролиза / И. Б. Мурашова, С. Л. Коркин, И. Н. Янкелевич // Электрохимия. – 1986. – Т. 22. – С. 1243-1246.

69. Мурашова, И. Б. Опыт получения медного порошка в гальванодинамических условиях / И. Б. Мурашова, О. А. Потапов, Е. Е. Усольцева // Порошковая металлургия. – 1992. – № 2. – С. 6-11.

70. Гамбург, Ю. Д. Теория и практика электроосаждения металлов / Ю. Д. Гамбург, Д. Зангари. – Москва: Лаборатория знаний, 2016. – 441 с.

71. Nitin, P. Influence of mode of electrodeposition, current density and saccharin on the microstructure and hardness of electrodeposited nanocrystalline nickel coatings / P. Nitin, P. H. Wasekar, S. K. Seshadri, G. Sundararajan // Surf. Coat. Tech. – 2016. – Vol. 291. – P. 130-140.

72. Frade, T. Pulsed-reverse current electrodeposition of Zn and Zn-TiO<sub>2</sub> nanocomposite films / T. Frade, V. Bouzon, A. Gomes, M. I. da Silva Pereira // Surf. Coat. Tech. – 2010. – Vol. 204. – P. 3592-3598.

73. Saber, K. Pulse current electrodeposition of nanocrystalline zinc / K. Saber, C. C. Koch, P. S. Fedkiw // Mat. Sci. Engin. – 2003. – Vol. 341. – P. 174-181.

74. Pagnanelli, F. Pulsed electrodeposition of cobalt nanoparticles on copper: Influence of the operating parameters on size distribution and morphology / F.

Pagnanelli, P. Altimari, M. Bellagamba, G. Granata, E. Moscardini, P. G. Schiavi, L. Toro // *Electrochim. Acta.* – 2015. – Vol. 155. – P. 228-235.

75. Nikolić, N. D. Effect of the electrolysis regime on the structural characteristics of honeycomb-like electrodes / N. D. Nikolić, G. Branković, M. G. Pavlović // *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* – 2013. – Vol. 32. – P. 79-87.

76. Брок, Т. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям / Т. Брок, М. Гротеклаус, П. Мишке; под ред. У. Цорлля. – Москва: Пэйнт-Медиа, 2007. – 548 с.

77. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – Изд. 2-е. – Москва: Мир, 1984. – 306 с.

78. Nikolić, N. D. New method of the determination of specific surface of copper by the electrodeposition / N. D. Nikolić, K. I. Popov, L. J. Pavlović, M. G. Pavlović // *Zastita materijala.* – 2007. – Vol. 48. – P. 3-8.

79. Черетаева, А. О. Определение поверхности дендритных осадков цинка *in situ* / А. О. Черетаева, Т. Н. Останина, В. М. Рудой, В. С. Никитин // Тезисы докладов VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Менделеев-2012». – Санкт-Петербург, 2012. – С. 122-124.

80. Jurczakowski, R. Impedance of porous Au based electrodes / R. Jurczakowski, C. Hitz, A. Lasia // *J. Electroanal. Chem.* – 2004. – Vol. 572. – P. 355-366.

81. Останина, Т. Н. Влияние состава электролита на электрокристаллизацию дендритных осадков цинка / Т. Н. Останина, А. В. Патрушев, В. М. Рудой, А. В. Верещагина, В. С. Никитин, А.С. Фарленков // *Известия СПбГТИ (ТУ).* – 2014. – № 27 (53). – С. 22-27.

82. Ostanina, T. N. Change in the physical characteristics of the dendritic zinc deposits in the stationary and pulsating electrolysis / T. N. Ostanina, V. M. Rudoy, V. S. Nikitin, A. V. Darintseva, S. L. Demakov // *J. Electroanal. Chem.* – 2017. – Vol. 784. – P. 13-24.

83. Bard, A. J. Standard potentials in aqueous solution / A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan. – N-Y: M. Dekker, 1985. – 834 p.

84. Robinson, R. A. Electrolyte solutions / R. A. Robinson, R. H. Stokes. – London: Butterworths Scientific Publications, 1959. – 559 p.
85. Groisman, A. S. Solubility of oxygen in electrolyte solutions / A. S. Groisman, N. E. Khomutov // Russ. Chem. Rev. – 1990. – Vol. 59. – P. 707-727.
86. Галюс, З. Теоретические основы электрохимического анализа / З. Галюс. – Москва: Мир, 1974. – 552 с.
87. Vetter, K. J. Electrochemical Kinetics: Theoretical and experimental aspects / K. J. Vetter. – N-Y: Academic Press, 1967. – 454 p.
88. Осипова, М. Л. Выход по току дендритного медного осадка для порошка марки ПМС11 как параметр, определяющий его структуру / М. Л. Осипова, И. Б. Мурашова, А. Б. Даринцева, Д. Л. Онучина // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2012. – Т. 19; № 3. – P. 35-41.
89. Ахназарова, С. Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии / С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров. – Москва: Высшая школа, 1985. – 327 с.
90. Рузинов, Л. П. Планирование эксперимента в химии и химической технологии / Л. П. Рузинов, Р. И. Слободчикова. – Москва: Химия, 1980. – 281 с.
91. Himmeblau, D. M. Process analysis by statistical methods / D. M. Himmeblau. – N-Y; London; Sydney; Toronto: John Wiley and Sons Inc., 1970. – 460 p.
92. Winand, R. Electrodeposition of metals and alloys – new results and perspectives / R. Winand // Electrochim. Acta. – 1994. – Vol. 39; № 8 (9). – P. 1091-1105.
93. Справочник по электрохимии / Под ред. А. М. Сухотина. – Ленинград: Химия, 1981. – 488 с.
94. Никитин, В. С. Оценка структурных особенностей дендритных осадков металлов с помощью метода хронопотенциометрии / В. С. Никитин, Т. Н. Останина, Е. А. Долматова, А. А. Трофимов, В. М. Рудой, А. В. Патрушев, А. Б. Даринцева // Вестник Казанского технологического университета. – 2016. – Т. 19; № 9. – С. 19-22.

95. Останина, Т. Н. Определение поверхности дендритных электролитических порошков цинка и оценка ее фрактальной размерности / Т. Н. Останина, В. М. Рудой, В. С. Никитин, А. Б. Даринцева, О. Л. Залесова, Н. М. Поротникова // Известия Вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2014. – № 3. – С. 15-20.
96. Федер, Е. Фракталы / Е. Федер. – Москва: Мир, 1991. – 254 с.
97. Багоцкий, В. С. Основы электрохимии / В. С. Багоцкий. – Москва: Химия, 1988. – 400 с.
98. Tremblay, M.-L. Determination of the real surface area of powdered materials in cavity / M.-L. Tremblay, M. H. Martin, L. C., A. Lasia, D. Guay // *Electrochim. Acta*. – 2010. – Vol. 55. – P. 6283-6291.
99. Impedance spectroscopy: Theory, experiment, and applications / Ed. by E. Barsoukov and J. R. Macdonald. – 2nd ed. – Hoboken; New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005. – 616 p.
100. Стойнов, З. Б. Электрохимический импеданс / З. Б. Стойнов, Б. М. Графов, Б. С. Савова-Стойнова. – Москва: Наука, 1991. – 336 с.
101. Jorcin, J.-B. CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy / J.-B. Jorcin, M. E. Orazem, N. Pébère, V. Tribollet // *Electrochim. Acta*. – 2006. – Vol. 51; № 8-9. – P. 1473-1479.
102. Brug, G. J. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element / G. J. Brug, A. L. G. v. d. Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters // *J. Electroanal. Chem.* – 1984. – Vol. 176; № 1-2. – P. 275-295.
103. Лиу, С. Отклик шероховатых поверхностей на переменном токе / С. Лиу, Т. Каплан, П. Грэй // Фракталы в физике. Труды VI международного симпозиума по фракталам в физике (МЦТФ, Триест, Италия, 9–12 июля, 1985): пер. с англ. – Москва: Мир, 1988. – С. 543-552.
104. Nikitin, V. S. Determination of the surface area of loose metal deposits by impedance spectroscopy / V. S. Nikitin, V. M. Rudoi, T. N. Ostanina, E. A. Dolmatova // *J. Anal. Chem.* – 2017. – V. 72; № 4. – P. 390-395.

105. Nicolić, N. D. The effect of hydrogen codeposition on the morphology of copper electrodeposits. I. The concept of effective overpotential / N. D. Nicolić, K. I. Popov, L. J. Pavlović, M. G. Pavlović // *J. Electroanal. Chem.* – 2006. – Vol. 588. – P. 88-98.
106. Nicolić, N. D. Formation of dish-like holes and a channel structure in electrodeposition of copper under hydrogen co-deposition / L. J. Pavlović, M. G. Pavlović, K. I. Popov // *Electrochim. Acta.* – 2007. – Vol. 52. – P. 8096-8104.
107. Jaulin, L. Applied interval analysis / L. Jaulin, M. Kieffer, O. Didrit, E. Walter. – London: Springer-Verlag, 2001. – 379 p.
108. Салтыков, С. А. Стереометрическая металлография / С. А. Салтыков. – Москва: Металлургия, 1976. – 270 с.
109. Underwood, E. E. Quantitative stereology / E. E. Underwood. – Massachusetts: Addison-Wesley Pub. Co, Reading, 1970. – 274 с.
110. Kelly, A. Crystallography and crystal defects / A. Kelly, G. W. Groves. – 2nd ed. – London: John Wiley & Sons, Inc., 1970. – 428 p.
111. Oren, Y. Growth of zinc dendrites in acidic zinc chloride solutions / Y. Oren, U. Landau // *Electrochim. Acta.* – 1982. – Vol. 27. – P. 739-748.
112. Останина, Т. Н. Влияние параметров импульсного электролиза на концентрационные изменения в объеме рыхлого осадка и его свойства / Т. Н. Останина, В. М. Рудой, В. С. Никитин, А. Б. Даринцева, Н. И. Останин // *Изв. Академии наук. Серия химическая.* – 2017. – Т. 66; № 8. – С. 1433-1438.
113. Никитин, В. С. Влияние параметров режима импульсного потенциала на концентрационные изменения в объеме рыхлого осадка цинка и его свойства / В. С. Никитин, Т. Н. Останина, В. М. Рудой // *Электрохимия.* – 2018. – Т. 54; № 9. В печати.