

Влияние механизмов электрокристаллизации частиц на процессы формирования нано- и ультрадисперстных порошков металлов

*Ю.М. Бережной, Д.Н. Кузнецов, И.Р. Гасанова, Д.И. Бережная,
А.А. Севостьянова.*

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени
М.И. Платова, Новочеркасск.*

Аннотация: Рассмотрены технологии получения ультрадисперсных порошков меди. Изучено влияние различных параметров на процессы электрокристаллизации частиц. Представлены различные механизмы получения частиц в присутствии водорастворимых полимеров. Полученные ультрадисперсные порошки меди с применением различных режимов электролиза. Проведен обзор передовых электрохимических методов получения ультрадисперсных порошков меди с добавлением различных стабилизаторов роста частиц. Выделены дальнейшие пути развития технологии данных технологий.

Ключевые слова: ультрадисперсные порошки меди, электрокристаллизация, методы получения, стабилизация частиц, водорастворимые полимеры, двойной электрический слой, виброкатод.

Введение

Впервые термин «электрокристаллизация» был использован Эмилем Германом Фишером [1] в 1940-х годах для описания процесса кристаллизации, в котором массоперенос сопровождается переносом заряда. В данной статье электрокристаллизация частиц меди будет рассмотрена как процесс или результирующее влияние прямого или косвенного электрохимического воздействия на кристаллизацию.

Прямое электрохимическое влияние может быть оказано, если значение потенциала электрода доминирует над типом зародышеобразования и кинетикой роста частицы поликристаллической частицы порошка.

Электрохимические реакции могут косвенно изменять локальную реакционную среду (например, pH) и, следовательно, природу продукта реакции. Например, в не буферизованном электролите возникновение выделения водорода в качестве побочной реакции на катоде может привести к совместному осаждению оксидов или гидроксидов металлов в осадке порошкообразного металла. Во многих процессах оба эти влияния в

некоторой степени взаимосвязаны и может существовать связь между электрохимическими и химическими процессами, которая определяет последовательность реакций в целом.

Разработка технологий, объединяющих в себе процессы прямого осаждения и электрохимического взаимодействия с различными буферизирующими веществами. Должна опираться на такие процессы как электрохимическая адсорбция и нуклеация металлов, эти направления имеют важное фундаментальное и прикладное значение, и их изучение весьма актуально в настоящее время [2].

Цель исследования

Процесс электрокристаллизации меди интересен в качестве модельной системы для изучения сложных электрохимических процессов со стадийным разрядом ионов. Органические и высокомолекулярные вещества часто используют в качестве добавок в электролиты для улучшения свойств гальванических медных порошков, например, для получения мелкокристаллических и пассивированных [3, 4].

Влияние различных факторов на процессы электрокристаллизации, агломерации частиц, активности органических молекул, формирование и роста зародышей новой фазы в условиях импульсного и постоянного осаждения имеют фундаментальное значение, их понимание служит основой для осмысленной разработки современных технологий в области нанoeлектроники и дизайна электрокатализаторов.

В опубликованных ранее работах [5,6] было изучено влияние водорастворимых полимеров на процессы электрокристаллизации, агломерации, и активности частиц меди. Однако данных по механизму начальных стадий электроосаждения металлов в присутствии различных органических и высокомолекулярных добавок пока явно недостаточно.

В проведенных ранее работах [7] было обнаружено, что параметры экспериментального процесса (время включения, время выключения и плотность тока катодного импульса) для катодных прямоугольных импульсов согласованы и находятся в пределах физических ограничений (ограничение плотности тока импульса, времени перехода, емкостных эффектов и целостности формы сигнала), что полностью согласуется с работами иностранных ученых [8]. Так же затруднено прогнозирование поведения процесса в зависимости от изменения системы, кинетических и технологических параметров. Параметры процесса электрокристаллизации порошков связанные со скоростью нуклеации и ростом размеров зерна, при которых образуются нанокристаллические частицы металлов, были выведены из теории электрокристаллизации металлов [9]. Высокие отрицательные перенапряжения, поляризация анодов и снижение подвижности за счет образования буферизирующих слоев у поверхности анода и катода, являются предпосылками изучения способов управления скоростью нуклеации и замедленного роста зерен.

Проведение электролиза в импульсном режиме создает идеальные условия для производства нанопорошков различных металлов, однако подвижность поверхности не ограничивает скорость при высоких отрицательных перенапряжениях. Для снижения поверхностной подвижности необходимы ингибиторы. Данные вещества уменьшают общее перенапряжение тем самым обеспечивая больше энергии для образования новых центров нуклеации. Так же при разработке технологий управления процессом электрокристаллизации следует уделить особое внимание таким процессам как: рабочий цикл катода, коэффициент переноса заряда, толщина диффузионного слоя, коэффициент диффузии, кинетический параметр и плотность тока обмена.

Процесс электроосаждения медных порошков включает массоперенос ионов меди в объеме водного раствора электролита, реакцию через перенос электронов, зародышеобразование и рост металлической меди на поверхности катода [10].

Использование титанового рифленого виброкатада позволяет формировать наноразмерные частицы, а варьирование природы электрода и структуры его поверхности обеспечивает получение важной информации о кинетике и механизме изучаемых процессов и более надежную интерпретацию экспериментальных данных [11].

Механизмы, по которым протекают процессы электрокристаллизации частиц медного порошка, из аммиакатных водных растворов, влияют на такие показатели медных порошков как гранулометрический состав, удельная поверхность частиц, чистоту получаемых порошков. Наибольший интерес представляют физико-химические явления происходящие в прикатодном пространстве и примыкающим к нему плоскостям образующие расстояние между электродом и раствором. Образованный в процессе электролиза двойной электрический слой, влияющий на характер и скорость процесса переноса заряда.

В изучаемых процессах наибольший интерес представляет приэлектродная зона. Согласно теории Гуи – Чепмена о строении двойного электрического слоя приэлектродная зона начинается от поверхности электрода до объемного раствора и включает в основном два слоя - компактный слой (неподвижный слой) и диффузионный слой.

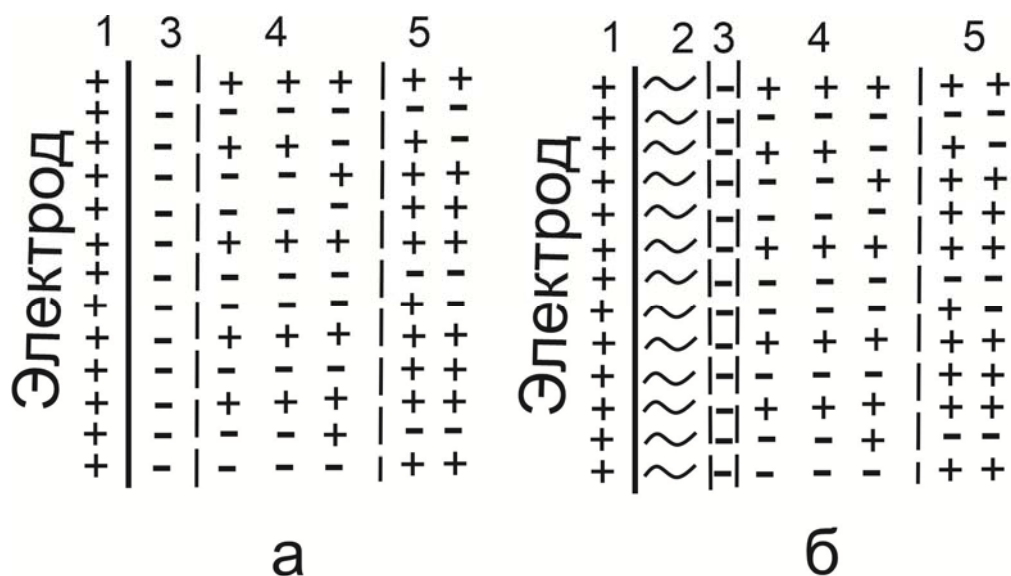


Рисунок 1 Схема изображения двойного электрического слоя.

а - схема двойного электрического слоя; б – схема буферизованного приэлектродного слоя.

1 - Поверхность электрода; 2 – буферизованный слой; 3 - адсорбционный слой (слой Штерна); 4 – диффузионный слой Гуи; 5 – свободный раствор.

Как показали ранее проведенные исследования [12] наиболее интенсивное восстановление частиц металлических порошков происходит адсорбционном слое (слой Штерна), однако управлять процессами электрокристаллизации порошков проще в слоях, находящихся на определенном расстоянии от него. В связи с этим наиболее благоприятным для осаждения наноразмерных частиц металлов является диффузионный слой Гуи, процесс осаждения замедлен удалением от электрода и позволяет контролировать процессы восстановления частиц. Для этого в ряде исследований [13] было предложено использование в качестве добавок для электролитов водорастворимых полимеров, которые диссоциируя в растворе создают буферизованный слой (рис. 1б) за счет чего снижается толщина адсорбционного слоя и процесс осаждения преимущественно протекает в диффузионном слое.

С целью снижения толщины компактного слоя (неподвижного) и интенсификации прерывания роста частиц на ранних стадиях в ряде работ [14] изучается влияние вибрации катода на процессы электроскристаллизации порошков меди. Представленный схематично на рисунке 2 б.

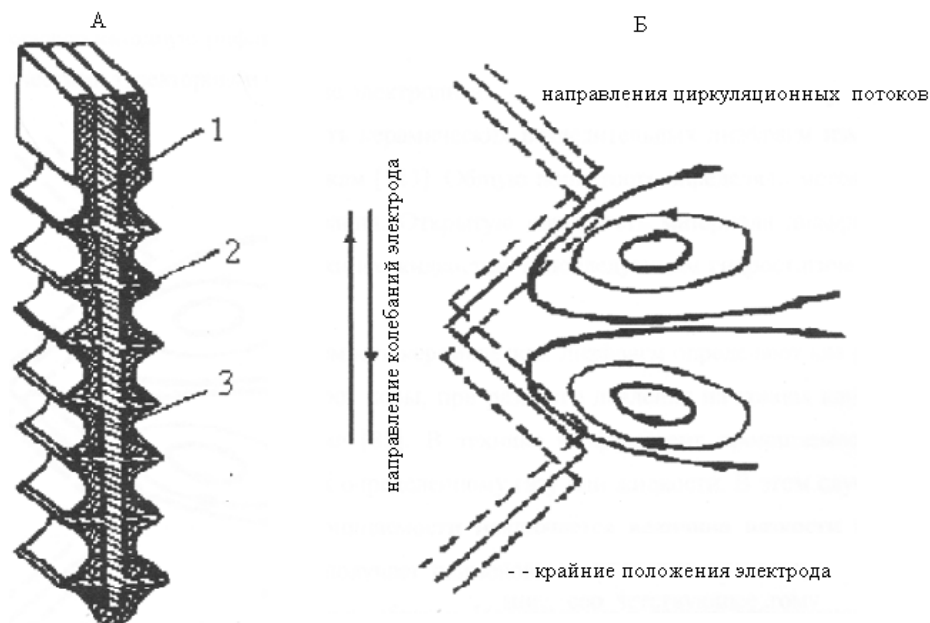


Рисунок 2 – Рифленый катод с частично изолированными рифлями
1 – катодная пластина, 2 – рабочая поверхность катода, 3 – изоляция
(А) и циркуляционные потоки, возникающие при его колебаниях (Б)

Процесс вибрации катода способствует созданию турбулентных потоков в приэлектродном слое, за счет которых происходит интенсификация перемешивания и как следствие снижение толщины компактного слоя.

Так же для влияния на форму и размеры частиц электролитических порошков меди в ряде работ были использованы полимерные водорастворимы стабилизаторы роста частиц которые за счет высокой активности наночастиц меди приводили к более раннему прекращению их роста за счет пассивации активных центров функциональными группами макромолекул. Пассивация порошков меди водорастворимыми полимерами

таким методом имеет ряд преимуществ: во-первых, снижение окисляемости медных ультрадисперсных и нанопорошков меди. Во-вторых, при использовании таких порошков для создания функциональных композиционных материалов на основе некоторых полимеров таких как полиэтилен и полипропилен, водорастворимый полимер, адсорбированный на поверхности порошка, не нуждается в удалении и служит для образования более прочных межфазных связей между матрицей и наполнителем.

Выводы

Электрохимический процесс осаждения меди из растворов на основе аммиака и сульфид содержащих растворов. представляют собой процесс как для для выщелачивания селективной, так и восстановление меди из электронных отходов. Эффективность осаждения порошков меди из растворов электролитов возможно оценить по кинетике процесса электроосаждения. С точки зрения фундаментального понимание электрохимического процесса, особенности осаждения меди на основе аммиака решения могут быть определены для дальнейшей оптимизации восстановления меди.

Результаты проведенной работы позволяют сделать следующие выводы:

- 1) электрохимическое поведение растворов возможно оценить методом циклической вольтамперометрии.
- 2) диффузионное поведение ионов меди можно регулировать различными методами, как при помощи электрохимических реакций, так и воздействием различных колебаний в среде электролита.

Статья подготовлена по результатам работ, полученных в ходе выполнения проекта № СП-2186.2018.1, реализуемого в рамках программы «Стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и



разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики».

Литература

1. Fischer H. Electrochem. Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen (Berlin: Springer) 1954. pp. 55-92.

2. Walsh, F. C., & Herron, M. E. (1991). Electrocrystallization and electrochemical control of crystal growth: fundamental considerations and electrodeposition of metals. // Journal of Physics D: Applied Physics, 24(2), pp. 217–225. doi:10.1088/0022-3727/24/2/019

3. Руднев А.В., Молодкина Е.Б., Данилов А.И., Полукаров Ю.М., Фелью Х.М. Кинетика формирования адатомного слоя и нуклеации меди на электроде Pt(111) в присутствии ацетонитрила. // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 4. с. 432-444.

4. Rudnev A.V., Molodkina E.B., Danilov A.I., Polukarov Yu.M. RRDE study of underpotential deposition and nucleation of Copper on Platinum in the presence of acetonitrile. // Innovative electrochemistry, enterprising science. Abstracts of 57th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. Edinburgh, UK, 27 Aug. - 1 Sept., 2006. pp. 8-13.

5. Дерлугян П.Д., Данюшина Г.А., Липкин М.С., Липкин В.М., Бережной Ю.М., Попов С.В., Шишка Н.В., Онышко Д.А. Получение наноразмерных электролитических порошков меди в электролитах с водорастворимыми полимерами. // Инженерный вестник Дона. 2015. №3. ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2015/3222

6. Данюшина Г.А., Бережной Ю.М., Липкин В.М., Дерлугян П.Д., Шишка В.Г., Гончарова О.Н., Шишка Н.В., Свойства наноразмерных порошков меди, стабилизированных водорастворимыми полимерами в процессе получения // Инженерный вестник Дона. 2016. №3. URL:ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2016/3723

7. Ghodrat, M., Rhamdhani, M. A., Brooks, G., Masood, S., & Corder, G. (2016). Techno economic analysis of electronic waste processing through black copper smelting route. *Journal of Cleaner Production*, 126, pp. 178–190. doi:10.1016/j.jclepro.2016.03.033

8. Haas, I., Shanmugam, S., & Gedanken, A. (2006). Pulsed Sonoelectrochemical Synthesis of Size-Controlled Copper Nanoparticles Stabilized by Poly(N-vinylpyrrolidone). *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(34), pp. 16947–16952. doi:10.1021/jp064216k

9. Choo, R. T. C., Toguri, J. M., El-Sherik, A. M., & Erb, U. (1995). Mass transfer and electrocrystallization analyses of nanocrystalline nickel production by pulse plating. // *Journal of Applied Electrochemistry*, 25(4). doi:10.1007/bf00249659

10. Winand, R.. Electrocrystallization - theory and applications. *Hydrometallurgy*, 29(1-3) 1992, pp. 567–598. doi:10.1016/0304-386x(92)90033-v

11. Бережной Ю. М., Монастырский Д.И., Романова О.Н., Бураков М.В. Кинетика роста частиц ультрадисперсных порошков меди стабилизированных водорастворимыми полимерами в процессе получения. // *Инженерный вестник Дона*, №4 (2018) ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2018/5359

12. Бондаренко А. В. А.с. 219301 СССР, Кл. 42 с, 1/04. Излучатель низкочастотных колебаний в жидкую среду. - Оpubл. 30.05.68, Бюл. № 18.

13. Mangelsdorf, C. S., & White, L. R. The dynamic double layer Part 1 Theory of a mobile Stern layer. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 94(16) 1998, pp. 2441–2452. doi:10.1039/a803588a

14. Lipkin V.M., Berezhnoi Y.M, Lipkin M.S.Effect of Substrate Nature and Electrolysis Modes on Ultramicro and Nanosized Electrolytic Powders // *Formation Regularitiesю Materials Science Forum*. 2016. V. 843: Materials Engineering and Technologies for Production and Processing: Selected, peer

reviewed papers from the International Conference on Industrial Engineering (ICIE-2015). October 22-23. 2015. Chelyabinsk, Russian Federation. pp. 22-27

References

1. Fischer H, Electrochem. Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen (Berlin: Springer) 1954 pp. 55-92;
2. Walsh, F. C., & Herron, M. E. (1991). Journal of Physics D: Applied Physics, 24(2), 217–225. doi:10.1088/0022-3727/24/2/019
3. Rudnev A.V., Molodkina E.B., Danilov A.I., Polukarov YU.M., Fel'yu H.M. Elektrokhimiya. 2006. T. 42. № 4. p. 432-444
4. Rudnev A.V., Molodkina E.B., Danilov A.I., Polukarov Yu.M. Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. Edinburgh, UK, 27 Aug. - 1 Sept., 2006. P 8-13
5. Derlugyan P.D., Danyushina G.A., Lipkin M.S., Lipkin V.M., Berezhnoj YU.M., Popov S.V., SHishka N.V., Onyshko D.A. Inzhenernyj vestnik Dona. 2015. №3. ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2015/3222
6. Danyushina G.A., Berezhnoj YU.M., Lipkin V.M., Derlugyan P.D., SHishka V.G., Goncharova O.N., SHishka N.V. Inzhenernyj vestnik Dona. 2016. №3. URL:ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2016/3723
7. Ghodrat, M., Rhamdhani, M. A., Brooks, G., Masood, S., & Corder, G. (2016). Journal of Cleaner Production, 126, pp. 178–190. doi:10.1016/j.jclepro.2016.03.033.
8. Haas, I., Shanmugam, S., & Gedanken, A. (2006). The Journal of Physical Chemistry B, 110(34), pp. 16947–16952. doi:10.1021/jp064216k
9. Choo, R. T. C., Toguri, J. M., El-Sherik, A. M., & Erb, U. Journal of Applied Electrochemistry, 25(4) 1995. pp. 384-403 doi:10.1007/bf00249659
10. Winand, R. Electrocrystallization - theory and applications. Hydrometallurgy, 29(1-3) 1992, pp. 567–598. doi:10.1016/0304-386x(92)90033-v



11. Berezhoj YU. M., Monastyrskij D.I., Romanova O.N., Burakov M.V. Inzhenernyj vestnik Dona, №4 (2018)
ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2018/5359
12. Bondarenko A. V. A.s. 219301 SSSR, Kl. 42 s, 1/04. Izluchatel' nizkочastotnyh kolebanij v zhidkuyu sredu. Opubl. 30.05.68, Byul. № 18.
13. Mangelsdorf, C. S., & White, L. R.. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 94(16) 1998, pp. 2441–2452. doi:10.1039/a803588a
14. Lipkin V.M., Berezhoi Y.M, Lipkin M.S. Formation Regularities Materials Science Forum. 2016. V. 843: Materials Engineering and Technologies for Production and Processing: Selected, peer reviewed papers from the International Conference on Industrial Engineering (ICIE-2015). October 22-23. 2015. Chelyabinsk, Russian Federation. pp. 22-27.