

## ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЦИНКА В ДВУХСЛОЙНОЙ ВАННЕ В ПРИСУТСТВИИ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

М. Н. Балакина, Е. А. Серпученко, О. Д. Куриленко

Наиболее дисперсные электролитические порошки цинка со средним размером частиц 30—40 мкм в промышленности получают из щелочного цинкатного электролита с добавками олеата натрия и жидкого стекла [1]. Метод двухслойной электролитической ванны [2] позво-

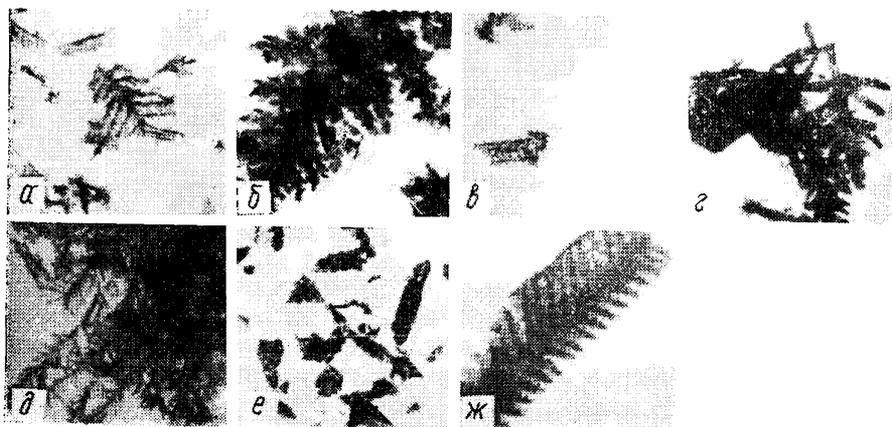


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки частиц цинка, полученных при следующих параметрах электролиза: а—20, б—40 г/л хлорида цинка ( $i$ —35 А/дм<sup>2</sup>,  $\omega$ —60 об/мин,  $C_{\text{ПАВ}}$ —0,5%); в—5, г—10, д—60 А/дм<sup>2</sup> ( $C_{\text{ZnCl}_2}$ —20 г/л,  $\omega$ —60 об/мин,  $C_{\text{ПАВ}}$ —0,5%), е—0, ж—5 об/мин ( $C_{\text{ZnCl}_2}$ —20 г/л,  $i$ —35 А/дм<sup>2</sup>,  $C_{\text{ПАВ}}$ —0,5%) Увеличение: а—д—10 000; е—3,7; ж—4680.

ляет получать высокодисперсные порошки цинка, достаточно устойчивые к окислению благодаря защитной пленке поверхностно-активного вещества.

В данной работе исследовано влияние различных факторов на электрокристаллизацию цинка из растворов хлорида цинка в двухслойной ванне в присутствии олеиновой кислоты в верхнем (толуольном) ее слое.

Цинк осаждали на катоде из нержавеющей стали марки 1Х18Н10Т, вращающемся в вертикальной плоскости и закрепленном таким образом, что в электролит был погружен лишь его сегмент на глубину 5 мм. Диаметр катода—45 мм. Электролиз проводили при температуре  $20 \pm 0,5^\circ$  с применением цинкового анода. Объем электролита—300 см<sup>3</sup>; в верхний слой заливали 10 см<sup>3</sup> раствора олеиновой кислоты в толуоле. Цинковые порошки отделяли от жидкости центрифугированием, промывали ацетоном и высушивали. При изучении формы и дисперсности частиц пользовались микроскопом БИОЛАМ-70 и электронным микроскопом УЭМВ-100 К. Агрегаты частиц в порошках разрушали облучением в ультразвуковом диспергаторе УЗДН-1у4 при частоте 22 кГц. Частицы из суспензии в толуоле наносили на сетку с коллоидной пленкой и высушивали при комнатной температуре.

Размер цинковых частиц по длине ствола дендрита с повышением содержания хлорида цинка в электролите увеличивается от долей микрона до нескольких микрон (рис. 1, а, б). Наблюдаемое явление находится в соответствии с установленным многочисленными исследованиями фактом [3], что характер образовавшегося при электролизе осадка зависит от соотношения скорости образования кристаллических зародышей и линейной скорости их роста. Чем вероятнее образование зародышей, тем больше возникает их в единицу времени и тем мельче

металлические частицы, образующиеся на катоде. Вероятность зарождения кристаллизационных центров увеличивается с ростом поляризации. Таким образом, все факторы, ведущие к повышению поляризации катода, способствуют зарождению новых кристаллизационных центров и, следовательно, к формированию более дисперсных металлических осадков. Рост концентрации хлористого цинка в электролите, как показали наши исследования, уменьшает поляризацию катода [4], и, следовательно, влечет за собой укрупнение частиц.

Согласно современной теории электрокристаллизации [5], рост кристаллов при электролизе происходит не по всей поверхности растущей грани равномерно, а лишь на строго определенных ее местах (вершинах и краях кристаллов). Сосредоточенное потребление ионов приводит к обеднению раствора у поверхности растущей грани. При этом возникает высокая концентрационная поляризация, обуславливающая временное торможение разряда на данной грани. При заданной скорости процесса  $i$  в соответствии с соотношением, согласно которому отношение плотности тока к суммарной активной поверхности кристаллов есть величина постоянная [6], такое торможение приведет к дозарядке двойного слоя и повышению потенциала катода до величины, при которой на боковых гранях, соприкасающихся с необходимым (исходным) раствором, достигается высокое значение эффективного перенапряжения. Если оно превышает перенапряжение, обеспечивающее вероятность образования зародыша, то начинают расти боковые ветви дендрита. С течением времени у этих ветвей начинает в свою очередь проявляться прогрессирующее падение концентрации разряжающихся ионов. Чаще всего ветвь полностью прекращает свой рост. При повторении процесса энергетически более выгодным оказывается не возобновление роста первоначальной грани, где к этому времени концентрация разряжающихся ионов восстанавливается, а образование новых дендритных ветвей на более свежих участках боковых граней растущего дендрита. Таким образом, вблизи фронта роста кристалла в электролите возникает и распространяется слой, обедненный ионами металла. Чем более обеднен ионами этот слой, тем в большей степени осуществляется дробление и расчленение активной поверхности. Практически это приводит к увеличению числа ветвей дендритов. Следовательно, понижение степени дендритности с ростом концентрации хлорида цинка в электролите согласуется с этими положениями.

Повышение катодной плотности тока обеспечивает более интенсивное протекание электрохимического процесса, который переносится в область все более возрастающих диффузионных затруднений. Возрастающая катодная поляризация, с одной стороны, создает благоприятные условия для возникновения новых центров кристаллизации, то есть способствует уменьшению размеров частиц. С другой стороны, чем выше скорость электрохимического процесса, тем быстрее при одной и той же концентрации электролита достигается местное падение концентрации в области роста кристаллов, в большей мере расширяется суммарная поверхность, что выражается в повышении разветвленности дендритов.

В двухслойной ванне эти закономерности, однако, соблюдаются лишь для средних значений катодной плотности тока (рис. 1, а, г). При малых плотностях образуются гораздо более мелкие частицы, чем при средних (рис. 1, в), что наблюдалось также при электрокристаллизации олова, железа, меди и висмута в двухслойной ванне [7—9]. Это явление может быть связано с несоответствием истинной плотности тока и расчетной, поскольку при электрокристаллизации не каждый участок электрода способен воспринимать разряжающиеся ионы. Только активные места электрода становятся центрами кристаллизации, а остальные, пассивные, могут длительное время оставаться в исходном состоянии. Благодаря малой энергетической обеспеченности процесса при низких плотностях тока активная поверхность катода чаще всего остается очень незначительной [3]. Плотность тока рассчиты-

вали при условии неизменности активной поверхности катода. Истинная плотность тока в таких условиях должна составить значительную величину, а это означает, что реализуются условия быстрого сосредоточенного потребления ионов растущими гранями кристаллов и соответственно быстрого их пассивирования в результате возникающего при этом обеднения раствора у растущих граней. В результате на катоде формируются частицы значительно более мелкие, чем можно было ожидать при низких плотностях тока. При достижении значений катодной поляризации плотности тока, превышающих  $40 \text{ А/дм}^2$ , частицы



Рис. 2. Влияние содержания олеиновой кислоты в верхнем слое ванны на электрокристаллизацию цинка: *а* — 0; *б* — 0,01; *в* — 0,2; *г* — 1,0 % ( $C_{\text{ZnCl}_2} = 20 \text{ г/л}$ ,  $i = 35 \text{ А/дм}^2$ ,  $\omega = 60 \text{ об/мин}$ ). Увеличение: *а* — 3,2; *б* — 6600; *в*, *г* — 34 000.

цинка укрупняются (рис. 1, *д*). Такое укрупнение наблюдалось также при электрокристаллизации олова и висмута в двухслойной электролитической ванне [9]. Анализ поляризационных кривых, характеризующих катодное выделение цинка в двухслойной ванне [4], показывает, что при высоких плотностях тока потенциал катода приближается к отрицательному потенциалу десорбции молекул олеиновой кислоты с его поверхности. Такое изменение условий формирования металлических частиц приводит к их укрупнению.

Значительное влияние на процесс электрокристаллизации цинка в двухслойной ванне оказывает концентрация олеиновой кислоты в верхнем органическом слое. Так, без добавки поверхностно-активного вещества цинк образует катодный осадок, состоящий из серых блестящих дендритов (рис. 2, *а*). Введение поверхностно-активного вещества, адсорбирующегося на катоде, сдвигает потенциал выделения цинка в отрицательную сторону [4], обеспечивая высокую необратимость процесса. На катоде при этом образуются довольно дисперсные частицы, размеры которых уменьшаются с повышением содержания олеиновой кислоты в органическом слое (см. рис. 1, *а*, 2, *г*). При большом увеличении видно, что дендриты не являются монокристаллами, а содержат множество слоев пирамидальных форм роста (рис. 2, *в*). При малом содержании олеиновой кислоты в органическом слое ванны наряду с дендритными частицами наблюдаются пластинки цинка правильной шестигранной формы (рис. 2, *б*). Цинк кристаллизуется в гексагональной системе. Для таких металлов в объеме невозможно развитие граней с одними и теми же индексами, поэтому для них нередко характерен пластинчатый рост [5]. С увеличением концентрации поверхностно-активного вещества пластинчатый рост прекращается, а дендриты приобретают все более тонкую структуру в результате торможения разряда ионов цинка адсорбированной пленкой органических молекул (см. рис. 1, *а*, 2, *г*).

Не менее существенным регулятором размеров и формы частиц цинка в двухслойной ванне оказывается частота вращения катода. На неподвижном катоде цинк образует серый порошок (см. рис. 1, *е*), дендритные частицы которого, однако, значительно мельче, чем при вращении катода в отсутствие поверхностно-активного вещества (рис. 2, *а*) благодаря диффузионным затруднениям, возникающим в отсутствие перемешивания электролита вращающимся электродом. При наличии органического слоя, напротив, вращение катода приводит к

захвату рабочим его участком олеиновой кислоты при прохождении через ее раствор в толуоле (верхний слой). Возобновление адсорбции способствует повышению поляризации и изменению условий формирования металлических частиц. При медленном вращении на катоде формируются частицы анизотропной формы — ствол дендрита оказывается значительно длиннее его боковых ветвей (см. рис. 1, *ж*). С увеличением частоты вращения катода дендритные стволы становятся более короткими, а ветви удлиняются (см. рис. 1, *а*). Частицы приобретают более тонкую структуру благодаря увеличению возможности адсорбции олеиновой кислоты при пребывании участка катода с растущей частицей в органическом непроводящем слое. Эта же причина приводит к укорачиванию дендритных стволов — прерывание тока на данном участке электрода, перешедшем в верхний слой из раствора электролита, способствует блокированию фронта роста дендрита адсорбированными молекулами олеиновой кислоты.

Таким образом, высокая дисперсность и развитая поверхность электролитических осадков в двухслойной ванне являются следствием возрастания необратимости электродного процесса за счет адсорбции олеиновой кислоты на катоде и прямого влияния ее адсорбции на растущие частицы. Вращение катода, повышающее катодную поляризацию и прерывающее кристаллический рост, благоприятствует формированию тонких металлических порошков.

1. *Прикладная электрохимия* / Под ред. Н. Т. Кудрявцева. — М.: Химия, 1975. — 551 с.
2. *Натансон Э. М.* Коллоидные металлы. — К.: Изд-во АН УССР, 1959. — 169 с.
3. *Кабанов В. Н.* Электрохимия металлов и адсорбция. — М.: Наука, 1966. — 222 с.
4. *Получение высокодисперсного цинка и его каталитические свойства в реакциях термического разложения перхлората аммония* / Е. А. Серпученко, О. Д. Куриленко, А. В. Архаров, М. В. Товбиц, М. Н. Балакина. — Укр. хим. журн., 1975, **41**, № 3, с. 241—244.
5. *Горбунова К. М., Данков П. Д.* Кристаллохимический и диффузионный механизм электрокристаллизации. — Журн. физ. химии, 1949, **23**, № 5, с. 616—624.
6. *Самарцев А. Г.* О катодной пассивности серебра в растворах азотнокислой соли. — Докл. АН СССР, 1936, **2**, № 7, с. 478—481.
7. *Желибо Е. П., Арюпина К. А., Натансон Э. М.* Образование на катоде высокодисперсных порошков железа. — Порошк. металлургия, 1973, № 2, с. 14—19.
8. *Электрокристаллизация меди в присутствии поверхностно-активных веществ* / М. Н. Балакина, Е. А. Серпученко, О. Д. Куриленко, Г. А. Анистратенко. — Укр. хим. журн., 1978, **44**, № 1, с. 42—45.
9. *Желибо Е. П., Гречанюк В. Г.* О выделении тонких порошков висмута на пассивированных электродах. — Порошк. металлургия, 1978, № 6, с. 1—6.

Институт коллоидной химии и химии воды  
им. А. В. Думанского АН УССР, Киев

Поступила 04.01.83

УДК 541.18.056

## УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ЖЕЛЕЗА ЭЛЕКТРОЭМУЛЬСИОННЫМ СПОСОБОМ

О. А. Кацюк, Ю. И. Химченко, Т. И. Филь

В литературе описаны различные электрохимические способы получения высокодисперсных порошков металлов, при использовании которых наблюдается образование эмульсий [1—5]. Они, как правило, состоят из органической жидкости, представляющей собой раствор ПАВ в растворителе, и электролита и относятся к эмульсиям типа масло — вода. Процесс образования эмульсий для проведения электролиза с целью получения высокодисперсных порошков металлов не исследован. Известно только, что при большой скорости вращения катода образуется нетокопроводящая эмульсия типа вода — масло и электролиз прекращается [2].