

Одержання дисперсних металів імпульсним електролізом

О. І. Кунтий, О. І. Білань, Є. В. Охремчук, Г. І. Зозуля

Національний університет “Львівська політехніка”

Вивчено вплив імпульсного електролізу на формування дисперсного осаду цинку у розчинах $ZnCl_2 + NH_4Cl$, срібла і паладію відповідно у розчинах $AgNO_3$ в AN та $PdCl_2$ в DMF. Встановлено, що головними факторами впливу на геометрію частинок дисперсного металу є тривалість імпульсу, паузи та концентрація іонів осаджуваного металу. У середовищі органічних апротонних розчинників (AN, DMF) скорочення тривалості імпульсу дає змогу одержувати нанорозмірні дискретні частинки. Наведено результати SEM-мікроскопії та схеми залежності геометрії частинок від умов електролізу.

Ключові слова: дисперсні цинк, срібло, паладій, наночастинки, імпульсний електроліз, DMF, AN.

Виробництво електролітичних порошків кольорових і дорогоцінних металів є одним із перспективних напрямків технології порошкової металургії [1, 2]. Разом з тим існує ряд невирішених питань, що обмежує їх широке практичне застосування, зокрема для виробництва електричних контактів. Так, традиційний електроліз у водних розчинах лімітує виробництво ультрадисперсних і нанорозмірних порошків та ускладнює формування представницьких частинок прогнозованої геометрії. Роботи останніх років з одержання дисперсних металів імпульсним струмом [3—6] і використання середовища органічних розчинників [7—9] свідчать про широкі можливості електролізу в розширенні асортименту металевих порошків. Недостатньо вивчена можливість і не розроблені технології електролітичних порошків за використання вторинної сировини металів. Остання, як свідчать окремі публікації [10, 11], є резервом для здешевлення порошкових матеріалів. Мета роботи — показати можливості імпульсного струму та середовища органічних апротонних розчинників як перспективного електрохімічного напрямку керованого формування частинок прогнозованої геометрії. Дана робота є продовженням системних досліджень з одержання металевих порошків імпульсним електролізом [2], використання вторинної сировини металів [10, 11] та отримання нанорозмірних дисперсних металів [9, 12].

Експериментальна частина

Дисперсні метали осаджували у трьохелектродному термостатованому скляному електролізері. Електроосадження здійснювали з водних і неводних середовищ: цинковий порошок — з водних розчинів 0,05—1,0 М $ZnCl_2 + 0,5—1,0$ М NH_4Cl , які моделювали розчини вилуговування вторинної сировини; срібло — з 0,001—0,01 М $AgNO_3$ в ацетонітрилі (AN); паладій — з 0,01 М $PdCl_2$ в диметилформаміді (DMF). Робочий електрод для осадження цинкового порошку — мідь; для дисперсних срібла та

паладію — графіт та ІТО-скло. Для одержання дисперсних цинку та срібла брали відповідні розчинні аноди, для паладію — нерозчинний платиновий. Електрод порівняння — хлорсрібний. Для електролізу в потенціостатичному й імпульсному режимах використовували потенціостат ІРС-Pro. Імпульси катодного потенціалу задавали прямокутної форми. Одержані катодні осадки цинку промивали у воді, срібла і паладію — відповідно в AN та DMF. Після того промивали в ацетоні та сушили на повітрі за 60 °С. Морфологію дисперсних металів досліджували на растрових електронних мікроскопах РЭММА-102-02 і EVO 40XVP та атомно-силовому Solver P47-PRO.

Результати та їх обговорення

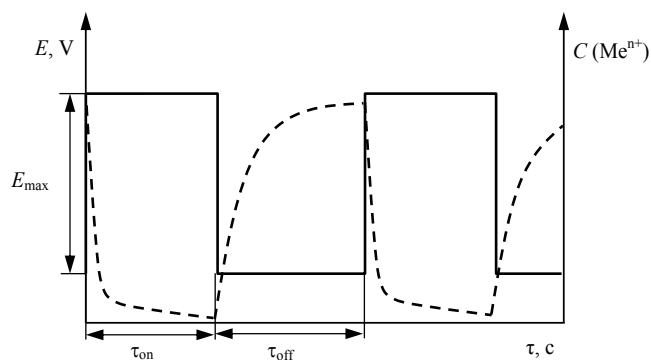
Під час формування дисперсного металу за потенціостатичного електролізу концентрація іонів відновлюваного металу у прикатодному шарі дуже швидко стає близькою до нуля. Це призводить до локалізації росту катодного осаду у ділянках, наближених до електроліту, що зумовлює формування переважно дендритної структури [13]. За імпульсного електролізу утворення центрів кристалізації та їх частковий ріст відбуваються протягом імпульсів τ_{on} . Протягом пауз τ_{off} вирівнюється концентрація електрохімічно-активних частинок на різних відстанях від катоду (рис. 1). Тому ріст катодного осаду за імпульсного електролізу делокалізований, що проявляється у тенденції формування дисперсних частинок сфероподібної форми. Отже, значення τ_{on} і τ_{off} , співвідношення яких характеризуються коефіцієнтом заповнення імпульсу γ , є головними факторами впливу на геометрію структурних частинок катодного осаду за інших однакових умов електролізу.

$$\gamma = \frac{\tau_{on}}{\tau_{on} + \tau_{off}} \quad \text{або} \quad \gamma = \frac{\tau_{on}}{\tau_{on} + \tau_{off}} \cdot 100\% . \quad (1)$$

Одержання цинкового порошку

Як показали результати з осадження дисперсного цинку за імпульсного режиму електролізу у водних розчинах $ZnCl_2 + NH_4Cl$, із зменшенням γ та збільшенням концентрації іонів Zn^{2+} спостерігається тенденція до формування дисперсного осаду від дендритного із видовженими структурними частинками до ажурного з кристаліками мікронних розмірів (рис. 2). Варто зауважити, що за $C(Zn^{2+}) = const$ навіть за тривалого електролізу зміна величини катодного струму є незначною. Це свідчить про відносну постійність катодної площі за рахунок росту структурних частинок осаду однакової геометрії.

Рис. 1. Залежність катодного потенціалу (суцільна лінія) та прикатодної концентрації іонів осаджуваного металу (штрихова лінія) від часу за імпульсного електролізу.



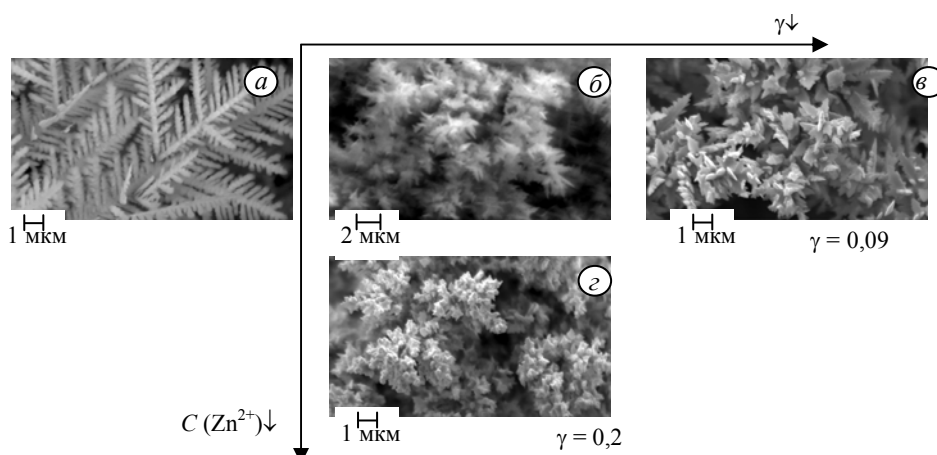


Рис. 2. Залежність морфології дисперсного цинку та геометрії частинок від тривалості імпульсу та паузи, осаджених із 0,05 (*a–в*) та 0,1 М ZnCl_2 (*z*) ($t = 20\text{ }^\circ\text{C}$; $E = 2\text{ V}$) за стаціонарного (*a*) та імпульсного (*б–z*) режимів: *б, z* — $\tau_{\text{on}} = 0,25\text{ c}$; $\tau_{\text{off}} = 1,0\text{ c}$; *в* — $\tau_{\text{on}} = 0,1\text{ c}$; $\tau_{\text{off}} = 1,0\text{ c}$.

За аналогією з потенціостатичним режимом за імпульсного електролізу із збільшенням величини катодного потенціалу зростає вплив фактора γ . Це, відповідно, зумовлює тенденцію до формування дендритного осаду.

Одержання срібного порошку

На прикладі осадження дисперсного срібла за імпульсного режиму електролізу у середовищі органічного апротонного розчинника показана можливість формування дискретних частинок металу від мікронних до нанорозмірних (рис. 3). Притому ефективними факторами впливу на їх геометрію є тривалості імпульсів, пауз та концентрації іонів срібла. Так, за незмінних тривалостей імпульсів та пауз ($\tau_{\text{on}} = 10\text{ мс}$, $\tau_{\text{off}} = 90\text{ мс}$) із підвищенням вмісту катіонів срібла морфологія осаду змінюється від дендритоподібної (фрагмент *a*) до мікрокристалічної (фрагменти *б, в*). Скорочення імпульсу та продовження паузи, тобто зменшення значення коефіцієнта заповнення імпульсу від 0,1 до 0,01, за постійної концентрації іонів срібла призводять до аналогічного ефекту (фрагменти *a–a₃*). Водночас досягаються умови формування нанорозмірних дискретних частинок катодного осаду (фрагмент *a₃*).

Одержання дисперсного паладію

На поверхні графіту та ІТО-скла з диметилформамідних розчинів PdCl_2 формуються дискретні частинки паладію конусоподібної форми (рис. 4). Це можна пояснити слідуючими особливостями взаємного впливу органічного апротонного розчинника та імпульсного режиму електролізу. Під час паузи молекули DMF за рахунок високих електродонорних властивостей утворюють поверхневі комплекси за донорно-акцепторним механізмом. Тим самим проходить своєрідна стабілізація утворених зародків на рівні наночастинок. В період імпульсу відбувається утворення нових зародків на вільній поверхні підкладки. Ріст уже існуючих частинок проходить переважно на вершинах, де найвищі значення катодних струмів, чим забезпечується розблокування металевої поверхні десорбіцією молекул DMF.

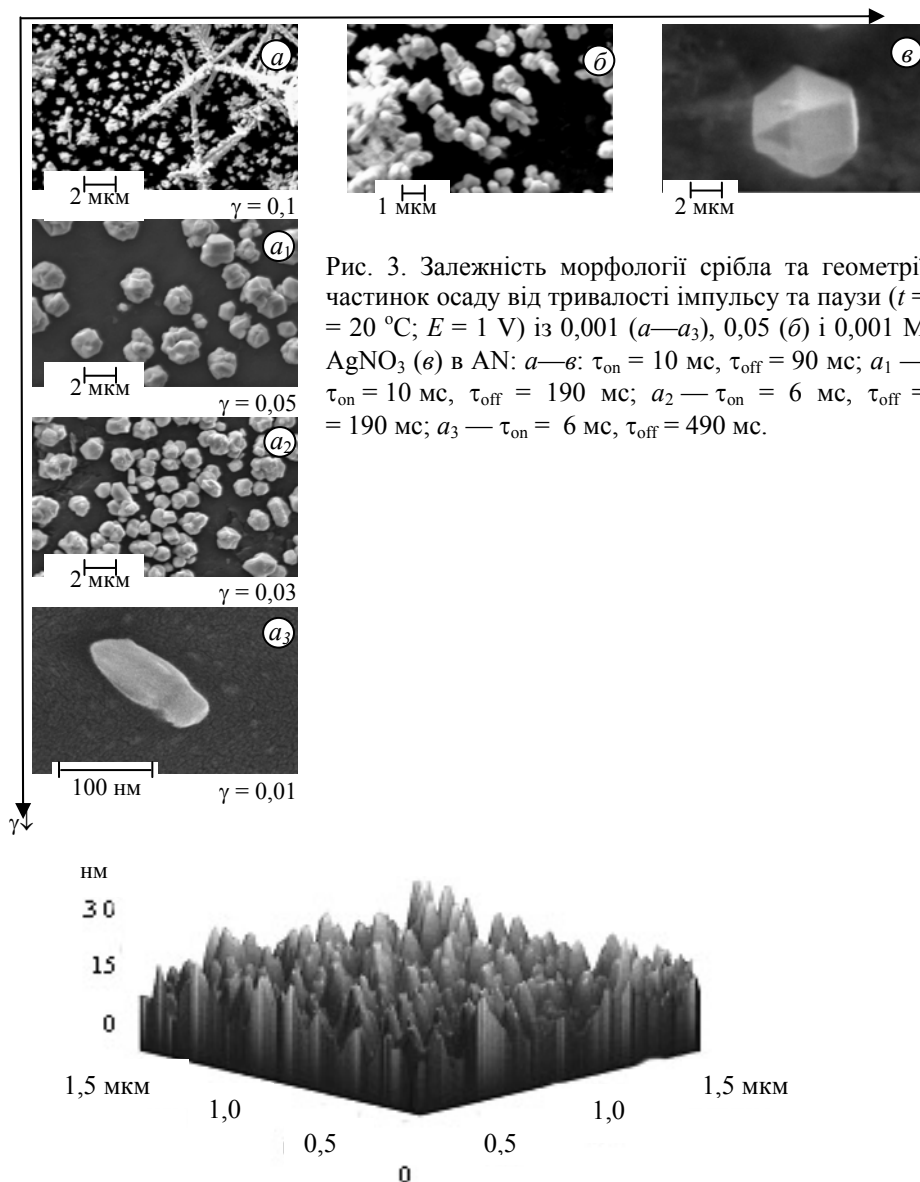


Рис. 3. Залежність морфології срібла та геометрії частинок осаду від тривалості імпульсу та паузи ($t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $E = 1\text{ V}$) із 0,001 (a — a_3), 0,05 (б) і 0,001 M AgNO_3 (в) в AN: a — в : $\tau_{\text{on}} = 10\text{ мс}$, $\tau_{\text{off}} = 90\text{ мс}$; a_1 — $\tau_{\text{on}} = 10\text{ мс}$, $\tau_{\text{off}} = 190\text{ мс}$; a_2 — $\tau_{\text{on}} = 6\text{ мс}$, $\tau_{\text{off}} = 190\text{ мс}$; a_3 — $\tau_{\text{on}} = 6\text{ мс}$, $\tau_{\text{off}} = 490\text{ мс}$.

Рис. 4. AFM паладієвого осаду, одержаного із 0,01 M PdCl_2 у DMF за $E = 1\text{ V}$ протягом 110 с і $\tau_{\text{on}} = 6\text{ мс}$, $\tau_{\text{off}} = 300\text{ мс}$.

У міру заповнення катодної поверхні осадом процес росту наночастинок домінує над процесом утворення нових зародків. Доказом того є збільшення розмірів частинок протягом електролізу. Так, у 0,01 M PdCl_2 в DMF за $E = 1\text{ V}$ їх середні значення становлять 39, 41 і 53 нм за електроосадження в імпульсному режимі протягом 110, 220 і 440 с відповідно (рис. 5).

Отже, у наведеному випадку одночасно із концентрацією іонів осаджуваного металу і тривалістю імпульсу та паузи тривалість електролізу є також ефективним чинником впливу на геометрію частинок дисперсного металу.

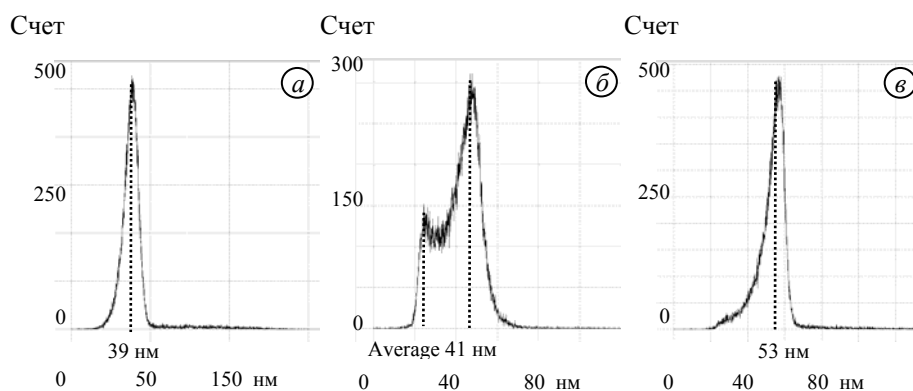


Рис. 5. Розподіл частинок паладію на ІТО-склі, осаджених з 0,01 М PdCl₂ за $\tau_{\text{он}} = 6$ мс, $\tau_{\text{оф}} = 300$ мс ($t = 20$ °С; $E = 1$ V) електроосадженням протягом 110 (а), 220 (б) та 440 с (в).

Висновки

Осадження дисперсних металів в режимі імпульсного струму з водних розчинів і середовища органічних апротонних розчинників дає змогу формувати частинки прогнозованої геометрії.

Головними важелями впливу на геометрію частинок дисперсного осаду є значення катодного потенціалу, тривалість імпульсу паузи та концентрація іонів осаджуваного металу.

Середовище органічних апротонних розчинників дає змогу в імпульсному режимі електролізу формувати дискретні субмікронні і нанорозмірні частинки.

1. Сердюк Г. Г., Свистун Л. И. Технология порошковой металлургии. Часть 1. Порошки. — Краснодар: изд-во ГО УВПО “КубГТУ”, 2005. — 240 с.
2. Кунтий О. И. Электрохимия та морфология дисперсных металлов: (Монография). — Львів: вид-во НУ “ЛП”, 2008. — 208 с.
3. Багрий В. А. Влияние импульсной подачи тока на структуру и магнитные свойства высокодисперсного железа // Порошковая металлургия. — 2000. — № 11/12. — С. 1—5.
4. Popov K. I., Popović Lj. J., Ivanović E. R. The effect of reversing current deposition on the apparent density of electrolytic copper powder // J. Serb. Chem. Soc. — 2002. — **67**, No. 1. — P. 61—67.
5. Maksimović V. M., Pavlović M. G., Pavlović Lj. J. et al. Morphology and growth of electrodeposited silver powder particles // Hydrometallurgy. — 2007. — **86**. — P. 22—26.
6. Gamero M., Alonso C. Deposition of nanostructured gold on n-doped silicon substrate by different electrochemical methods // J. Appl. Electrochem. — 2010. — **40**. — P. 175—190.
7. Pilwon Heo, Ryoichi Ichino, Masazumi Okido. ZnTe electrodeposition from organic solvents // Electrochimica Acta. — 2006. — **51**. — P. 6325—6330.
8. Gandhi T., Raja K. S., Misra M. Templated growth of cadmium zinc telluride (CZT) nanowires using pulsed-potentials in hot non-aqueous solution // Electrochim. Acta. — 2006. — **51**. — P. 5932—5942.
9. Kuntiyi O. I. Morphology of a dispersed tellurium electrochemical deposition in aprotic solvents // Chem. Chem. Technol. — 2007. — **1**, No. 3. — P. 117—120.
10. Кунтий О. И. Электрохимичне осадження дисперсної міді у розчинах системи CuSO₄—ZnSO₄—H₂SO₄ // Эко-технологии и ресурсосбережение. — 2006. — № 4. — С. 43—46.

11. Кунтый О. И. Морфология дисперсного никеля, электрохимически осажденного в растворах системы $\text{NiSO}_4(\text{NiCl}_2)$ — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 2007. — № 1. — С. 20—23.
12. Kalymon Ya. A., Bilan' O. I., Kuntyi O. I. Morphology of tellurium electrolytically deposited in a pulsed mode // Russian J. of Appl. Chem. — 2009. — **82**, No. 7. — P. 1226—1229.
13. Ничипоренко О. С., Помосов А. В., Набойченко С. С. Порошки меди и ее сплавов. — М.: Металлургия, 1988. — 206 с.

Получение дисперсных металлов импульсным электролизом

О. И. Кунтый, О. И. Билань, Е. В. Охремчук, Г. И. Зозуля

Изучено влияние импульсного электролиза на формирование дисперсного осадка цинка в растворах $\text{ZnCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$, серебра и палладия соответственно в растворах AgNO_3 в AN и PdCl_2 в DMF. Установлено, что основными факторами влияния на геометрию частиц дисперсного металла является длительность импульса, паузы и концентрация ионов осаждаемого металла. В среде органических апротонных растворителей (AN, DMF) уменьшение длительности импульса позволяет получать наноразмерные дискретные частицы. Приведены результаты SEM-микроскопии и схемы зависимости геометрии частиц от условий электролиза.

Ключевые слова: дисперсные цинк, серебро, палладий, наночастицы, импульсный электролиз, DMF, AN.

Obtaining of dispersed metals by pulse electrolysis

O. I. Kuntyi, O. I. Bilan', Ye. B. Okhremchuk, H. I. Zozula

The effect of pulsed electrolysis on formation of dispersed zinc in solutions $\text{ZnCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$, palladium and silver respectively in AgNO_3 solutions in AN and PdCl_2 in DMF. Established that the main effects on the geometry of the dispersed metal particles are pulse, pause and the concentration of precipitable metal ions. It is shown, with decreasing duty cycle is observed a tendency to form of spherical particles. In an environment of organic aprotic solvents (AN, DMF) reduction in pulse duration allows to obtain of discrete nanoscale particles. Based on AFM microscopy, the mechanism of the latter formation is offered. The results of SEM microscopy and schemes of particle geometry depends on the conditions of electrolysis are given.

Keywords: disperse zink, silver, palladium, nanoparticles, pulse electrolyses, DMF, AN.