

## ДИНАМИКА КАТОДНОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ НА ПРОТОЧНОМ УГЛЕВОЛОКНИСТОМ ЭЛЕКТРОДЕ

© 2005 М.Д. Батурова, Ю.Н. Ерёмичева, А.А. Веденяпин, Д.Д.Талин<sup>1</sup>, Д. Вайхгребе<sup>2</sup>

Институт органической химии РАН им. Н.Д.Зелинского,

<sup>1</sup>Пермский технологический университет, <sup>2</sup>Ганноверский университет (ФРГ)

Поступила в редакцию 30.11.05

Расчетным путем проведена оценка характера изменения удельной проводимости и удельной поверхности проточных углеволокнистых электродов в процессе катодного осаждения металла. Проведена также оценка влияния такого изменения характеристик катода на параметры процесса, включая равномерность распределения металлического осадка по толще катода и максимальное количество металла, которое может быть осаждено на катод.

### ВВЕДЕНИЕ

Пористые электроды на основе углеродных волокон (ПЭУВ) используются для проведения различных электрохимических процессов, в том числе для катодного осаждения металлов из водных сред. Явные достоинства ПЭУВ при проведении различных целевых процессов, связаны, прежде всего, с большой реакционной поверхностью электрода, состоящего из волокон углерода диаметром примерно 10 мкм. Однако не вся доступная для реагентов поверхность в таком электроде используется обычно с одинаковой эффективностью. Причиной этого является неравномерность распределения потенциала работающего ПЭУВ по толще электрода. В общем случае поляризация его на краях выше, чем в глубине. При этом одним из основных факторов, определяющих распределение потенциала по толще электрода, являются электропроводности электрода и электролита. Если проводимость электролита можно при необходимости регулировать, то электропроводность ПЭУВ является заданной и определяется проводимостью углеродного волокна. В связи с этим представляется закономерным интерес к выяснению возможностей изменения характера распределения поляризации по объему пористого электрода путем придания ему переменной электропроводности по ходу силовых линий электрического поля. Однако очевидно, что

при использовании ПЭУВ в электроосаждении металлов по ходу образования на поверхности углеродных волокон металлической фазы общая электропроводность ПЭУВ должна заметно увеличиваться и первичная величина проводимости катода, а также её распределение по толще катода могут иметь, в конечном счете, небольшое значение. В данной работе была сделана попытка расчетным путем оценить характер изменения удельной проводимости и удельной поверхности ПЭУВ в процессе катодного осаждения металла и оценить влияние такого изменения характеристик катода на параметры процесса, включая равномерность распределения металлического осадка по толще катода и максимальное количество металла, которое может быть осаждено на катод.

### ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПЭУВ

В приведенных ниже расчетах использовали следующую модель структуры ПЭУВ. Принимали, что все углеродные волокна, образующие электрод, имеют длину равную толщине электрода и расположены по его объему регулярно так, что они равноотстоят друг от друга и их оси перпендикулярны фронтальной и тыльной поверхности катода или направлены к ним под равными углами. Принимаем, что металл осаждается на поверхность волокон плотной пленкой, толщина которой является функцией расстоя-



ния  $x$  от фронтальной поверхности ПЭУВ и определяется локальной плотностью тока осаждения  $I(x)$  и длительностью процесса  $t$ . Тогда удельная электропроводность твердой фазы  $\chi_T$  в точке, отстоящей от фронтальной поверхности на  $x$  см, будет определяться уравнением (1):

$$\chi_m(x) = \frac{\chi_y + \chi_m \left( D_m^2(x) - D_y^2 \right) / D_y^2}{1 + \left( D_m^2(x) - D_y^2 \right) / D_y^2} \quad (1)$$

где  $D_m(x,t)$  - диаметр волокна в точке  $x$  с нанесенным на него слоем металла,  $D_y$  - диаметр исходного углеродного волокна,  $\chi_y$  и  $\chi_m$  - электропроводности углеродного материала и осажденного металла соответственно. Величина  $D_m(x,t)$  определяется количеством металла  $\Delta m(x,t)$ , осевшем на волокне на отрезке  $(x + \Delta x)$  ко времени проведения реакции  $t$  в соответствии с уравнением (2):

$$\Delta m(x,t) = \pi \frac{D_m^2(x) - D_y^2}{4} \Delta x d \quad (2)$$

Количество металла, осевшее на всей поверхности волокна, заключенной в слое ПЭУВ  $(x + \Delta x)$  (габаритная локальная масса осадка  $\Delta m_{\text{габ}}(x,t)$ ), равно  $\Delta m(x,t)N$ , где  $N$  - число углеродных волокон в  $1 \text{ см}^3$  ПЭУВ, равное

$$N = \frac{\rho S_0}{\pi D} \quad (3)$$

где  $\rho$  - степень сжатия ПЭУВ, а  $S_0$  - поверхность углеродного волокна в  $1 \text{ см}^3$  электрода до сжатия. Тогда

$$\Delta m_{\text{габ}}(x) = \rho S_0 \frac{D_m^2(x) - D_y^2}{4D_y} \Delta x d \quad (4)$$

где  $d$  - удельный вес металлического осадка. Величина  $\Delta m(x,t)$  возрастает по ходу электроосаждения металла и определяется количеством электричества, затраченного на осаждение этого количества металла, равным интегралу локальной плотности тока осаждения  $i_{\text{лок}}(x,t)$  по времени осаждения  $t$  и по всей поверхности волокна заключенного в слое ПЭУВ  $(x + \Delta x)$ . Считая в интервале времени  $\Delta t$   $S_r(x,t)$  и  $i_{\text{лок}}(x,t)$  постоянными, можно написать:

$$\Delta m_{\text{габ}}(x,t) = \frac{S_p(x,t) i_{\text{лок}}(x,t) \Delta t}{F}, \quad (5)$$

где  $S_r(x,t)$  - реакционная поверхность ПЭУВ, в объеме, заключенном между двумя сечениями его в точках  $x$  и  $\Delta x$ ,  $F$  - число Фарадея. По уравнению (5) можно находить привес осадка металла за интервал времени  $\Delta t$  в интервале  $(x - x + \Delta x)$ , из (4) можно найти прирост величины  $D_m(x)$ , по формуле (1) можно рассчитать локальную удельную электропроводность твердой фазы в ПЭУВ, а по формуле (6) найти локальную реакционную поверхность катода  $S_r$ , заключенную в указанном выше интервале:

$$S_p = \frac{\rho S_0 D_m(x)}{D_y} \quad (6)$$

Таким образом, через каждый интервал времени  $\Delta t$  по приведенным формулам, исходя из заданной габаритной плотности тока осаждения металла  $I_{\text{габ}}$  и предыдущих значений характеристик ПЭУВ в каждой его точке, можно ступенчатым суммированием получить временную зависимость распределения количества металла по толще катода, а также изменение во времени профилей поляризации, электропроводности ПЭУВ и плотности тока осаждения металла.

По мере роста веса осажденного металла происходит заполнение пространства между волокнами катода вплоть до перекрытия протока электролита через электрод. Учитывая неравномерность осаждения металла по толще катода, можно предположить, что такое перекрытие потока должно произойти не одновременно по всему объёму ПЭУВ, а на каком-то определенном расстоянии от фронтальной поверхности, в месте наиболее интенсивного зарастания катода. При этом остальное пространство его оказывается незаполненным металлом. В таком случае можно говорить об определенной эффективности использования ПЭУВ. Можно ввести коэффициент эффективности использования ПЭУВ  $k_{\text{эфф}}$ , равный отношению количества реально осажденного металла в  $1 \text{ см}^3$  объёмного катода к некоторому предельному количеству осадка, которое можно осадить в  $1 \text{ см}^3$  данного



## ДИНАМИКА КАТОДНОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ НА ПРОТОЧНОМ УГЛЕВОЛОКНИСТОМ ЭЛЕКТРОДЕ

ПЭУВ без существенного затруднения его работы как проточного электрода.

По данным электронной микроскопии диаметр углеродных волокон можно принять равным  $5 \cdot 10^{-4}$  см.  $S_0$  может составлять  $100 \text{ см}^2/\text{см}^3$ ,  $\rho$  можно принять равным 2. В дальнейших расчетах принимаем, что  $d=10.7 \text{ г}/\text{см}^3$  и  $\chi_m = 20 \text{ См}/\text{см}$ . Для оценки величины  $k_{эфф.}$  необходимо оценить предельное заполнение межволоконного пространства ПЭУВ, которое еще не создает значительное сопротивление потоку электролита. Мы принимаем за предельное заполнение такую величину осадка в данном сечении ПЭУВ, которое приводит к соприкосновению параллельно расположенных волокон. Большее заполнение катода металлическим осадком вызывает резкое падение как просвета для протока электролита, так и реакционной поверхности катода, что делает дальнейшее проведение электроосаждения металла нецелесообразным. Среднее расстояние между волокнами равно  $1/N^{1/2} = 39.6 \cdot 10^{-4}$  см тогда максимальном принятом нами заполнении ПЭУВ металлом значение  $D_m(x)$  равно как раз  $39 \cdot 10^{-4}$  см. Объем межволоконного пространства в  $1 \text{ см}^3$  исходного ПЭУВ составляет  $0.95 \text{ см}^3$ . При исчерпывающем заполнении этого пространства в  $1 \text{ см}^3$  катода будет находиться  $10.5 \text{ г}$  металла для указанного выше значения  $d$ . Принятое нами максимальное заполнение катода составляет  $77.3 \%$  от этого. То есть принятое нами предельное заполнение катода металлом оставляет еще  $22.7 \%$  объема пор ПЭУВ для протока электролита. Исходя из принятого нами предельного значения  $D_m$ , по приведенным выше уравнениям легко найти предельные значения основных характеристик ПЭУВ:  $\chi_r = 18.8 \text{ См}/\text{см}$  и  $S_r = 792 \text{ см}^2/\text{см}^3$ . Эти предельные значения могут быть достигнуты, если весь осажденный металл находится на углеродном волокне в виде плотного слоя равной толщины по всей длине волокна. В действительности же из-за неравномерности распределения осадка по ПЭУВ следует ожидать, что в эти предельные значения характеристик ПЭУВ не будут достигнуты. Ниже приведены расчеты тех характе-

стик ПЭУВ, которые могут быть достигнуты реально для работающего электрода с учетом неоднородности процесса электроосаждения металла по объему ПЭУВ.

Процесс одновременного электроосаждения нескольких металлов может быть описан уравнениями (7) - (9) [2]:

$$I_i(x) = j_{i0} \times \left( \frac{\exp[\alpha_i z_i F \eta_i(x)/RT]}{1 + j_{i0} \exp[\alpha_i z_i F \eta_i(x)/RT]/c_i(x) z_i F k_i S_r u_i} - \frac{\exp[(\alpha_i - 1) z_i F \eta_i(x)/RT]}{1 + j_{i0} \exp[\alpha_i z_i F \eta_i(x)/RT]/c_i(x) z_i F k_i S_r u_i} \right) \quad (7)$$

где  $\eta_i(x) = E_{ie} - E_i(x)$ , причем  $E_{ie}$  - равновесный потенциал для осаждения  $i$ -того металла,  $E_i(x)$  - текущее значение потенциала в данной точке объемного катода и  $I_i(x)$  - локальная плотность тока осаждения  $i$ -того металла. Другие обозначения имеют следующий смысл:  $j_{i0}$  - локальная плотность тока обмена  $k_i$  - коэффициент массопереноса, коэффициент переноса для реакции восстановления  $i$ -того металла,  $R$  - газовая постоянная,  $T$  - температура опыта.

Накопление в катодном пространстве газообразного водорода описывается уравнением (8):

$$I_H = I_{H,0} [\exp(\eta_H \alpha_H z_H F/RT) - \exp(\eta_H (1 - \alpha_H) z_H F/RT)] \quad (8)$$

где индексы  $H$  относятся к водороду.

Концентрация  $i$ -того металла определяется из следующего:

$$\frac{dc_i(x)}{dx} = \frac{S_r I_i(x)}{u_i z_i F}$$

где  $u_i$  - линейная скорость движения раствора сквозь объемный катод.

Для учета изменения характеристик ПЭУВ в ходе осаждения металла использовалась система дифференциальных уравнений первого порядка [1]:

$$\frac{dE(x,t)}{dx} = \frac{I_S(x,t)}{\chi_S(x,t)} - \frac{I_{gab} - I_S(x,t)}{\chi_I} \quad (10)$$



$$\frac{dI_{\text{sum}}(x,t)}{dx} = I_{\text{sum}}(x,t)S_r(x,t), \quad (11)$$

$$\frac{dc_i(x,t)}{dx} = \frac{I_i(x,t)S_r(x,t)}{u_I z_i F c_i(x)} \quad (12)$$

где  $I_{\text{sum}}(x,t)$  - габаритная плотность тока, протекающего в объемном катоде через сечение ПЭУВ в токе  $x$ ,  $I_s$  - плотность тока, протекающего в твердой фазе объемного катода.

Граничными здесь будут следующие условия: при  $x=0$   $I_s=0$ , при  $x=L$   $I_s=I_{\text{gab}}$ ,  $c_i(x)=c_{i,0}$ .

Система решалась методом установившегося. Краевая задача сводилась к задаче Коши путем нахождения значений переменных  $I_i(x,t)$  и  $c_i(x,t)$  (при заданном значении  $t$ ) при  $x=0$  методом стрельбы из точки  $x=L$  в точку  $x=0$ .

Первый шаг вычислений производили для  $\chi_s(x,t) = \chi_c$  и  $S_r(x,t) = rS_0$ . Для второго шага вычислений по уравнениям (1) - (6) для  $\Delta t = 104$  сек и  $I_{\text{gab}} = 0.01$  А/см<sup>2</sup> численно рассчитывались величины  $m_{\text{gab}}$ ,  $\chi_s(x,t)$ ,  $S_r(x,t)$  и другие величины.

Затем полученные данные аппроксимировались степенными функциями  $\chi_s(x,t) = f_t(x)$  и  $S_r(x,t) = g_t(x)$ , которые подставлялись в уравнения (10) - (12). Затем процедура вычислений повторялась, и находились новые функции  $f_t(x)$  и  $g_t(x)$  и новые значения всех параметров катода для проведения третьего шага вычислений. Расчеты проводили, предполагая тыльную подачу электролита до достижения величиной  $D_M(x,t)$  при каких-то значениях  $x$  и  $t$  предельного значения, равного, как было указано выше,  $3.9 \cdot 10^3$  см. Отсчет толщины катода производился со стороны анода.

### РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Специфической характеристикой объемных электродов является распределение потенциала и токов электрохимических процессов по толще электродного материала. Расчеты профилей этих характеристик, проведенные для электроосаждения металла, для которого  $\eta - \eta_n = 0.5$  В показали (рис.), что профили потенциала и тока осаждения металла для катода толщиной 1 см в начале процесса, то есть при отсутствии осажденного металла, имеют U-образный

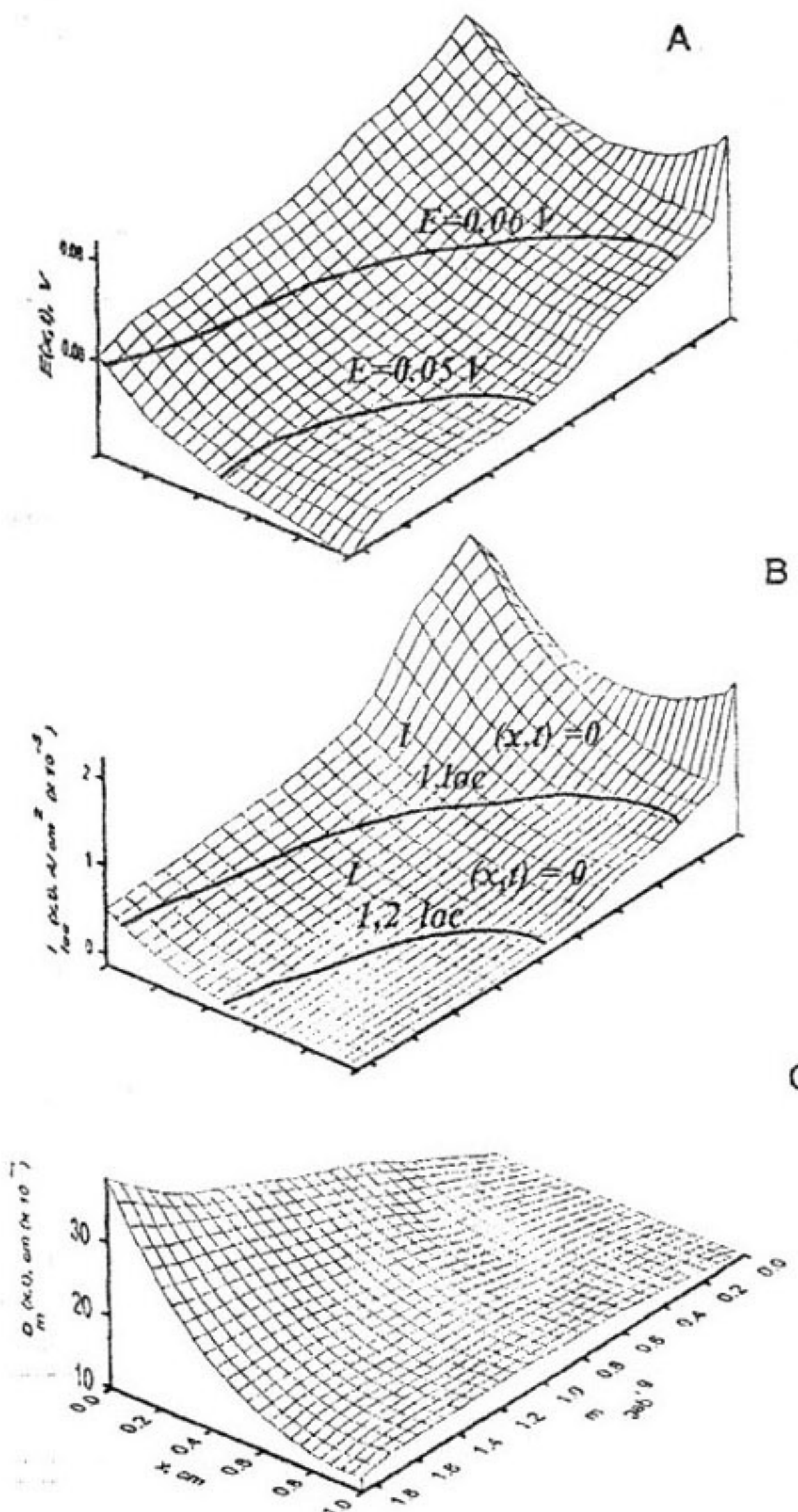


Рис. Изменение по толще катода и во времени потенциала (А), тока осаждения металла (В) и радиуса волокна (С).

характер. Это означает, что осаждение металла вначале происходит преимущественно на тыльной и фронтальной сторонах катода. В толще катода осаждение происходит вначале процесса значительно слабее. С увеличением количества металла, осажденного в 1 см<sup>3</sup> объемного катода  $m_{\text{gab}}$ , существенно изменяется. Процесс осаждения металла перемещается в основном на фронтальную поверхность. При этом сами величины поляризации и плотности тока осаждения уменьшаются. Эти изменения параметров реакции осаждения металла связаны с тем, что с ростом величины  $m_{\text{gab}}$  растет значение



$S_r(x,t)$ , что приводит к падению плотности тока поляризации ПЭУВ и, соответственно, к падению значений  $E$ . При этом, начиная с  $m_{gab} = 1,2 \text{ г/см}^3$ , величина  $E$  на тыльной поверхности катода оказывается ниже  $0.05 \text{ В}$ , и рост металлического осадка на этой стороне ПЭУВ прекращается, а при дальнейшем увеличении  $m_{gab}$  осадок начинает даже растворяться. При этом зона растворения осадка при увеличении  $m_{gab}$  расширяется в сторону фронтальной поверхности. На рис. зона величин  $E$  меньших  $0.05 \text{ В}$  ограничена специальной кривой. На рис. В такой же кривой ограничена область отрицательных токов осаждения (то есть растворения) металла.

Смещение электрохимического процесса к фронтальной поверхности с ростом  $m_{gab}$  объясняется соответствующим увеличением  $\chi_s(x,t)$  которое вызывает нарушение симметрии в решении системы уравнений (10)-(12).

Все указанные особенности процесса электроосаждения металла в объеме ПЭУВ приводят к тому, что наращивание слоя осажденного металла происходит неравномерно. На фронтальной поверхности катода слой металла растет непрерывно, а на тыльной поверхности количество осадка сначала медленно возрастает, а затем, при снижении в этой области ПЭУВ перенапряжения до  $0.05 \text{ В}$ , уменьшается за счет растворения металла. В итоге после осаждения  $2,0 \text{ г}$  металла в объеме ПЭУВ с толщиной  $1 \text{ см}$  и габаритной поверхностью  $1 \text{ см}^2$  осадок по толщине катода распределяется таким образом, что локальная толщина волокна со слоем металла на фронтальной поверхности достигает  $1.98 \cdot 10^{-3} \text{ см}$ . То есть в этом месте общая толщина волокна достигает критической величины, выше которой, согласно принятой физической модели, должно наступить затруднение для протекания электролита через ПЭУВ. В то же время локальная толщина волокна, покрытого металлом, на тыльной поверхности катода не превышает  $0.6 \cdot 10^{-3} \text{ см}$ . Толщина самого металлического покрытия равна в этих точках соответственно  $1.48 \cdot 10^{-3}$  и  $0.1 \cdot 10^{-3} \text{ см}$  (рис. С). Такая неравномерность осаждения металла в объеме ПЭУВ приводит к тому, что в

рассматриваемом случае максимальная реальная емкость катода составляет только около  $25\%$  от максимально возможной.

Еще меньшее количество металла может осесть на ПЭУВ, если принять для него  $\eta = 0.06 \text{ В}$ . В этом случае при сохранении общих закономерностей динамики осаждения металла на ПЭУВ область растворения металла при росте  $m$  наступает раньше и занимает большую область катода. В результате уже при нанесении  $1.2 \text{ г/см}^3$  на фронтальной поверхности наблюдается максимально допустимое перекрытие сечения ПЭУВ. В то же время слой катода толщиной  $0.4 \text{ см}$ , примыкающий к тыльной поверхности, оказывается вообще свободным от металлического осадка. В этом случае реальная ёмкость ПЭУВ составляет менее  $15\%$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные расчеты изменений характеристик объемного катода, которые должны происходить в ходе электролитического осаждения металлов, показывают, что степень неравномерности распределения металла по объему ПЭУВ в ходе его осаждения определяется следующими конкурирующими факторами:

- а) ростом электропроводности ПЭУВ, способствующим увеличению неравномерности распределения осадка металла, и
- б) увеличением реакционной поверхности, нивелирующим это воздействие.

По мере роста массы осадка в объемном катоде могут протекать не только реакции разряда катионов металлов, но и растворения металлической фазы.

Коэффициент использования объема ПЭУВ для извлечения металлов зависит от совокупного воздействия всех указанных выше факторов и определяется неравномерностью нарастания слоя осажденного металла по толщине катода.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.С. Даниель-Бек. Электрохимия. 1967. № 2. С. 672.
2. А.И. Маслий, Н.П. Поддубный. Электрохимия. 1997. № 33. С. 906.