

УДК 544.653.3

МОДЕЛЬНОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ РЫХЛЫХ ОСАДКОВ ЦИНКА В ИМПУЛЬСНЫХ РЕЖИМАХ ЗАДАНИЯ ТОКА

© 2023 г. В. С. Никитин^а, *, Т. Н. Останина^а, **, В. М. Рудой^а, Н. И. Останин^а

^аУрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, химико-технологический институт, Екатеринбург, Россия

*e-mail: nikitin-viacheslav@mail.ru

Поступила в редакцию 23.07.2022 г.

После доработки 28.11.2022 г.

Принята к публикации 06.12.2022 г.

Представлена феноменологическая модель, описывающая изменение структурных характеристик рыхлых осадков цинка, полученных в импульсных гальваностатических режимах задания тока. Со- поставление экспериментальных данных по структурным свойствам осадков с результатами мо- дельных расчетов указывает на адекватность модели. Для описания особенностей роста дендритных осадков и определения продолжительности формирования однородной структуры в импульсных режимах введено понятие критической толщины, при которой происходит резкое изменение плот- ности рыхлого осадка. Установлена зависимость критической толщины осадков цинка от скваж- ности при импульсных режимах задания тока. Повышение скважности приводит к получению более плотных осадков с огрубленными формами дендритов и с меньшим количеством точек роста, по сравнению с осадками, полученными в гальваностатическом режиме.

Ключевые слова: цинк, электролиз, импульсный режим, модель роста, структура осадков

DOI: 10.31857/S0424857023070071, **EDN:** TXLPBU

ВВЕДЕНИЕ

Порошки цинка находят широкое применение в самых различных отраслях промышленности [1–6]. Весьма перспективным направлением является получение возобновляемого водорода с помощью гидролиза цинкового порошка в сол- нечных термохимических циклах разложения во- ды [7–9].

В каждой области применения предъявляются свои требования к размерам и форме частиц по- рошка цинка. Например, порошки с высокой удельной поверхностью необходимы для изготов- ления высокопористых цинковых электродов, обеспечивающих высокие разрядные характери- стики серебряно-цинковых биполярных батарей [10, 11]. При использовании порошков цинка, со- держащих дендритные частицы, становится воз- можным уменьшение содержания пигмента в цинкнаполненных композиционных покрытиях при сохранении их защитных свойств.

К достоинствам электролитического способа получения рыхлых осадков цинка из водных рас- творов относятся высокая степень чистоты ме- талла и возможность регулировать свойства и морфологию осадков путем изменения условий электролиза. Электроосаждение металлов в фор-

ме рыхлых осадков возможно в условиях высоких диффузионных ограничений по доставке разря- жающихся ионов к поверхности электрода [11]. В этих условиях выделение металла происходит преимущественно на вершинах дендритов, обра- зующих фронт роста осадка.

Особенностью импульсных режимов электро- лиза является чередование импульсов поляризу- ющего сигнала (тока или потенциала) и пауз. Им- пульсные режимы [12–27] позволяют регулиро- вать в широком диапазоне морфологию частиц и свойства металлических осадков: от компактных до рыхлых и высокопористых, состоящих из мельчайших дендритных частиц.

Импульсные режимы успешно применяются для синтеза композиционных покрытий [12–14], пленок [15, 16] и катализаторов реакций выделе- ния водорода и кислорода [17]. В качестве мате- риалов в основном используются сплавы никеля [12–14, 18, 19], железа [16, 18], кадмия [15] и ко- бальта [16].

Имеются работы, в которых показано влияние параметров импульсного электролиза на свойства рыхлых осадков меди [20–24] и цинка [25–27]. Как правило, авторы описывают влияние пара- метров нестационарных режимов электролиза на морфологию частиц, полученных после считки

рыхлого осадка с электрода [20–24]. При этом длительность импульсов мала и составляет порядка миллисекунд, т.е. сопоставима со временем заряжения двойного электрического слоя, поэтому существенных изменений концентрации у поверхности осадка не происходит.

Практический интерес представляют импульсные режимы, в которых длительность импульса и паузы превышает время релаксации, которое в условиях замедленной диффузии имеет порядок переходного времени [28]. Такие параметры импульсного режима электролиза позволяют проследить влияние концентрационных изменений на процесс электроосаждения и структурные свойства рыхлых осадков металла.

В режиме задания постоянного или импульсного тока по мере развития поверхности рыхлых осадков металлов происходит уменьшение перенапряжения до значений, соответствующих выделению металла на предельном токе. При этом происходит преимущественное увеличение диаметра ветвей дендритов вплоть до их смыкания друг с другом и образования слоя компактного металла (“скорлупы”) [26, 29]. В связи с этим важную роль приобретает модельное описание процесса электроосаждения, позволяющее прогнозировать свойства электролитических осадков в зависимости от условий электролиза.

Ранее [29] была разработана феноменологическая модель, позволяющая описать изменение структурных характеристик рыхлого осадка в условиях гальваностатического электролиза. Возможность использования данной модели для оценки изменений структурных свойств рыхлых осадков, полученных в импульсных режимах, ранее не оценивали.

Целью работы является адаптация математической модели описания процесса формирования рыхлых осадков цинка для прогнозирования изменения структурных свойств осадков по толщине как в стационарных, так и в импульсных режимах задания тока.

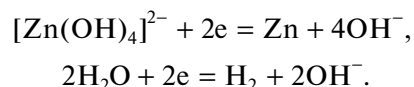
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения электролитических осадков цинка был использован цинкаты раствор, содержащий 0.3 М ZnO и 4 М NaOH.

Поляризационные исследования проводили в электрохимической ячейке с разделенными анодным и катодным пространствами при температуре 25°C. Силу тока задавали с помощью электрохимической станции Solartron 1280C (Solartron Analytical, Англия). Рабочий электрод штырькового типа изготавливали из цинковой проволоки диаметром $d_0 = 0.2$ см. Высота рабочей поверхности составляла $H = 1$ см. Нерабочую поверхность электрода изолировали лентой ФУМ.

Площадь исходной рабочей поверхности гладкого цинкового электрода составляла 0.66 см². Перед каждым опытом рабочий электрод подготавливали одинаковым образом: обезжиривали в растворе Na₂CO₃, травили в разбавленном растворе азотной кислоты, а затем тщательно промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. Вспомогательный электрод из пластины цинка располагали вокруг рабочего электрода, оставляя окно для видеофиксации процесса. Перенапряжение измеряли относительно цинкового электрода сравнения, обратимого относительно ионов [Zn(OH)₄]²⁻ в исследуемом растворе [25].

При токах выше предельного диффузионного на гладком электроде (I_d) цинк восстанавливается из водных щелочных растворов в условиях высоких диффузионных ограничений совместно с водородом по реакциям [1]:



Рыхлые осадки цинка получали в условиях стационарного и импульсного электролиза при токе, превышающем величину предельного диффузионного тока на гладком электроде в 6 раз. Для определения предельного диффузионного тока снимали поляризационную кривую на гладком электроде при скорости развертки потенциала 1 мВ/с, что обеспечивало режим съема, приближенный к стационарному. Предельная диффузионная плотность тока равна 155 А/м². Величина тока была подобрана экспериментально таким образом, чтобы можно было длительное время следить за изменением толщины осадка ($y(t)$) и получать цинк при высоком выходе по току. В гальваностатическом режиме задавали постоянный ток. Амплитуда импульсов соответствовала силе тока гальваностатического режима и была равна 0.0614 А.

Параметры стационарного и импульсных режимов задания тока (импульс/пауза) представлены в табл. 1.

Длительность импульса и паузы изменяли от 5 до 15 с интервалом 5 с (табл. 1). Для характеристики импульсных режимов использовали величину скважности (C): $C = (\tau_{\text{imp}} + \tau_{\text{p}})/\tau_{\text{imp}} = 1 + \tau_{\text{p}}/\tau_{\text{imp}}$. Если $\tau_{\text{p}} \rightarrow 0$, то $C \rightarrow 1$, что соответствует стационарному режиму, поэтому в целях удобства представления результатов было принято считать $C = 1$ для гальваностатического режима (табл. 1).

Для исследования динамики роста осадка использовали установку, позволяющую одновременно с электрохимическими измерениями проводить запись процесса на видеокамеру и осуществлять сбор выделяющегося водорода в бюретку, расположенную над рабочим электродом [25, 29]. По объему собранного водорода

определяли выход водорода по току, а затем рассчитывали выход цинка по току. Рост осадка записывали на видеокамеру Sony DSR-200SE.

Видеозапись процесса развития осадка обрабатывали с помощью компьютерных программ KMPlayer и JRuler. При анализе последовательных кадров видеопленки измеряли во времени диаметр электрода с осадком ($D = d_0 + 2y$) с помощью электронной линейки JRuler. Замеры проводили в трех местах по высоте электрода, затем с учетом увеличения видеокамеры находили среднее значение толщины рыхлого осадка (длины дендритов) (y) в любой момент времени (t) как половину прироста диаметра электрода с осадком (рис. 1, уравнение (1)):

$$y(t) = \frac{D(t) - d_0}{2}. \quad (1)$$

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

$$V_{\text{H}_2, \text{stp}} = V_{\text{H}_2} \frac{T_0(P - P_{\text{H}_2\text{O}})}{TP_0}, \quad (2)$$

где V_{H_2} — объем выделившегося газа, л; P — атмосферное давление, мм рт. ст.; $P_{\text{H}_2\text{O}}$ — давление насыщенного водяного пара (мм рт. ст.) при температуре эксперимента T .

Таблица 1. Условия электроосаждения рыхлых осадков цинка

Режим поляризации	$\tau_{\text{imp}}, \text{с}$	C	$\tau_p = \tau_{\text{imp}}(C - 1), \text{с}$
Импульсный	5	4.0	15
	10	2.5	15
	15	2.0	15
	15	1.7	10
	15	1.3	5
Постоянный	—	1.0	0

По объему выделившегося газа ΔV_{H_2} за интервал времени Δt определяли дифференциальный выход водорода по току $Se_{\text{H}_2}^d$, а затем рассчитывали Se_{Zn}^d . Дифференциальный выход по току соответствует выходу по току в конкретный промежуток времени:

$$Se_{\text{Zn}}^d(t) = 1 - Se_{\text{H}_2}^d(t) = 1 - \frac{2F\Delta V_{\text{H}_2}}{v_g \Delta Q}, \quad (3)$$

где $v_g = 22.4 \text{ л/моль}$ — мольный объем газа; Q — количество электричества, пропущенное за период Δt электролиза, Кл.

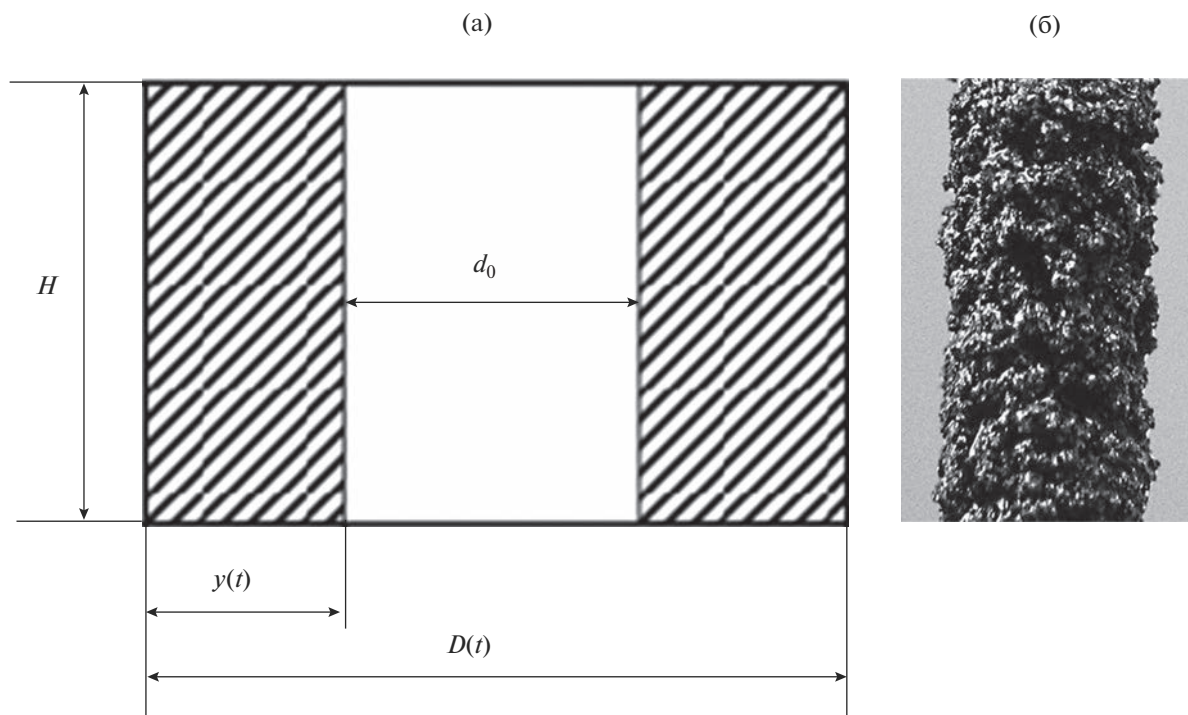


Рис. 1. Схема (а) и фото (б) цилиндрического электрода высотой H со слоем рыхлого осадка толщиной $y(t)$; d_0 — начальный диаметр электрода; $D(t)$ — диаметр электрода с осадком в момент времени t .

Массу рыхлого осадка цинка к моменту времени t рассчитывали по закону Фарадея с учетом выхода по току:

$$m_{Zn}(t) = \frac{A_{Zn}}{zF} It Ce_{Zn}(t), \quad (4)$$

где A_{Zn} — атомная масса цинка.

Исследования морфологии отдельных частиц рыхлых осадков цинка были проведены на сканирующем микроскопе Mira 3 LMU (Teskan, Чехия). По окончании электролиза электрод с осадком извлекали из рабочего раствора и тщательно промывали дистиллированной водой, затем осадок счищали с электрода и сушили при комнатной температуре.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В условиях высоких диффузионных ограничений разряд ионов протекает на вершинах ветвей дендритов [28] при предельной плотности тока сферической диффузии:

$$i_{tips}(t) = \frac{zFD_iC_0}{r_{tips}(t)}, \quad (5)$$

где z — число электронов, F — постоянная Фарадея, D_i — коэффициент диффузии разряжающихся ионов, C_0 — концентрация разряжающихся ионов, r_{tips} — средний радиус вершин дендритов.

Плотность тока на вершинах определяет скорость роста осадка [30]:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{V_{Zn}}{zF} i_{tips}(t), \quad (6)$$

где V_{Zn} — мольный объем цинка.

Совместное решение уравнений (5) и (6) позволяет найти средний радиус вершин дендритов, если известен вид зависимости изменения толщины осадка во времени $y(t)$:

$$r_{tips}(t) = \frac{D_i C_0 V_{Zn}}{dy/dt}. \quad (7)$$

Скорость осаждения цинка в любой момент времени зависит от величины тока (I) и дифференциального выхода цинка по току:

$$\frac{dm_{Zn}}{dt} = \frac{A_{Zn}}{zF} ICe_{Zn}^d(t). \quad (8)$$

С учетом количества (N) и средней площади вершины дендрита (S_{tips}) можно записать:

$$\frac{dm_{Zn}}{dt} = \rho_{Zn} N S_{tips} \frac{dy}{dt}, \quad (9)$$

где ρ_{Zn} — плотность металлического цинка, равная 7.14 г/см³ [31].

Совместное решение уравнений (8) и (9) позволяет определить, как меняется во времени число растущих вершин:

$$N(t) = \frac{A_{Zn}}{zF\rho_{Zn} 2\pi r_{tips}^2 dy/dt} ICe_{Zn}^d(t). \quad (10)$$

Таким образом, для моделирования процесса электроосаждения рыхлого осадка цинка необходимо знать зависимости $y(t)$, $Ce_{Zn}^d(t)$ для режимов постоянного и импульсного тока.

Осаждение рыхлых осадков цинка в токовых режимах характеризуется периодом активного роста, после которого наблюдается плавный спад скорости роста из-за увеличения поверхности осадка. Ранее для аппроксимации изменения толщины осадка цинка в гальваностатическом режиме использовали эмпирическую зависимость вида [29]:

$$y(t) = y_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \right], \quad (11)$$

где y_0 и τ_0 — эмпирические коэффициенты, характеризующие динамику роста рыхлых осадков, которые рассчитывали по экспериментальным данным с помощью метода наименьших квадратов.

Уравнение (11) адекватно описывает рост осадка в период активного увеличения длины дендритов. При длительном осаждении происходит укрупнение вершин дендритов вплоть до образования слоя компактного цинка, после чего осадок растет за счет движения плоского фронта роста. Для описания увеличения толщины осадка с учетом его роста в условиях диффузии к плоской поверхности использовали следующее уравнение:

$$y(t) = v_n t + y_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \right], \quad (12)$$

где v_n — скорость нормального роста осадка. Определить величину v_n на начальном этапе по экспериментальной зависимости $y(t)$ невозможно.

В качестве оценки этой величины можно использовать предельную диффузионную плотность тока к плоскому электроду, при которой реализуется скорость роста v_n :

$$v_n = \frac{A_{Zn} i_d Ce_{Zn}}{zF\rho_{Zn}} \quad (13)$$

или с учетом $i_d = zFD_i C_0 / \delta$:

$$v_n = \frac{A_{Zn} D_i C_0 Ce_{Zn}}{\delta \rho_{Zn}}, \quad (14)$$

где δ — толщина диффузионного слоя на плоском электроде.

Выход цинка по току в стационарных условиях при $I/I_d = 6$ и достаточно длительном времени осаждения в исследуемом растворе равен 0.96 [32].

Расчет по уравнению (13) с использованием экспериментального значения $i_d = 155 \text{ А/м}^2$ для восстановления цинкатоных ионов из исследуемого раствора дает $v_n = 7.05 \times 10^{-9} \text{ м/с}$. Если производить расчет по уравнению (14) при $D_{\text{Zn}^{2+}} = 7 \times 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ [25] и $\delta = 10^{-4} \text{ м}$, то получаем $v_n = 1.84 \times 10^{-8} \text{ м/с}$. Различие в значениях скорости нормального роста осадка связано со сложностью оценки толщины диффузионного слоя.

Как видно, значения нормальной скорости, полученные различными способами, не совпадают между собой, но в целом находятся в пределах одного порядка. Такое внимание оценке скорости нормального роста связано с возможностью на ее основе определить границы применимости развитых модельных представлений в части перехода от роста дендритов к росту компактного осадка.

Нормальную скорость роста можно также представить в виде функциональной зависимости от площади фронта роста:

$$v_n = \frac{dm_{\text{Zn}}}{dt} \frac{1}{\rho_{\text{Zn}} S(t)}. \quad (15)$$

Здесь $\frac{dm_{\text{Zn}}}{dt}$ определяется по закону Фарадея (уравнение (8)), а $S(t)$ — величина поверхности электрода:

$$S(t) = \pi H [d_0 + 2y(t)]. \quad (16)$$

В соответствии с предлагаемым уравнением (12) изменение толщины осадка от времени осаждения при $t \rightarrow \infty$ вырождается в линейную зависимость:

$$y(t)|_{t \rightarrow \infty} = v_n t + y_0. \quad (17)$$

Дифференцированием уравнения (12) получаем зависимость скорости роста осадка от времени:

$$\frac{dy}{dt} = v_n + \frac{y_0}{\tau_0} \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right), \quad (18)$$

где y_0/τ_0 — скорость роста дендритов в начальный момент времени ($t = 0$), поскольку v_n с учетом представленных ниже экспериментальных данных составляет не более 5% от начальной скорости роста дендритов при всех исследованных режимах осаждения.

Габаритный объем рыхлого осадка (V_{dep}) определяли как разницу объемов электрода с осадком и исходного электрода:

$$V_{\text{dep}}(t) = \left[\frac{\pi(d_0 + 2y(t))^2}{4} - \frac{\pi d_0^2}{4} \right] = \pi H (d_0 + y(t)) y(t) = S(t) y(t). \quad (19)$$

Как показали экспериментальные исследования [25], в процессе электроосаждения рыхлых осадков их плотность изменяется. Для расчетов плотности рыхлого осадка по экспериментальным данным необходимо знать изменение объема за определенные промежутки времени. С этой целью запишем изменение объема в соответствии с уравнением (19) в дискретном виде:

$$\Delta V_{\text{dep}} = \pi H [(y_i - y_{i-1})(d_0 + y_i + y_{i-1})], \quad (20)$$

где y_i и y_{i-1} — экспериментальные значения толщины осадков в моменты времени t_i и t_{i-1} соответственно; $i = 1 \dots n$ — порядковый номер измерения.

Значение плотности осадка на момент времени t_i можно рассчитать по экспериментальным данным как отношение приращений массы и объема осадка за интервал времени $t_i - t_{i-1}$:

$$\rho_{\text{dep}}^d(t_i) = \frac{\Delta m_{\text{dep}}(t)}{\Delta V_{\text{dep}}(t)} = \frac{A_{\text{Zn}} I (t_i - t_{i-1}) C e_{\text{Zn}}^d(t_i)}{z F \pi H (y_i - y_{i-1})(d_0 + y_i + y_{i-1})}. \quad (21)$$

Величину ρ_{dep}^d можно назвать дифференциальной плотностью осадка. С учетом зависимости $y(t)$ по уравнению (21) можно получить экспериментальные значения плотности рыхлого осадка по его толщине.

Для модельного расчета плотности осадка воспользуемся другим представлением:

$$\rho_{\text{dep}} = \rho_{\text{Zn}} \frac{V_{\text{Zn}}}{V_{\text{dep}}}. \quad (22)$$

Тогда дифференциальная плотность осадка составит:

$$\rho_{\text{dep}}^d = \rho_{\text{Zn}} \frac{dV_{\text{Zn}}}{dt} \bigg/ \frac{dV_{\text{dep}}}{dt}. \quad (23)$$

Поскольку $V_{\text{Zn}} = m_{\text{Zn}}/\rho_{\text{Zn}}$, а m_{Zn} определяется по уравнению (4), то производную в числителе уравнения (23) можно записать следующим образом:

$$\frac{dV_{\text{Zn}}}{dt} = \frac{1}{\rho_{\text{Zn}}} \frac{dm_{\text{Zn}}}{dt} = \frac{A_{\text{Zn}} I C e_{\text{Zn}}^d(t_i)}{z F \rho_{\text{Zn}}}. \quad (24)$$

Производную в знаменателе уравнения (23) можно получить, продифференцировав уравне-

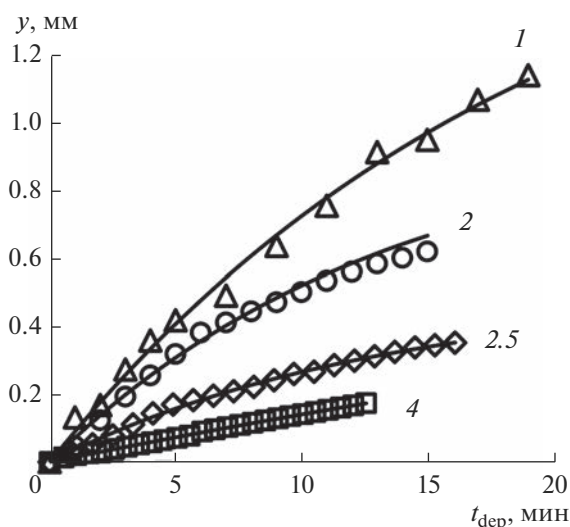


Рис. 2. Изменение толщины рыхлых осадков цинка от времени осаждения. Цифрами на графиках указаны значения скважности. Маркеры – экспериментальные данные; линия – расчет по эмпирическому уравнению (11).

ние (19). Тогда с учетом уравнения (18) можно записать:

$$\frac{dV_{\text{dep}}}{dt} = S(t) \frac{dy}{dt} = S(t) \left[v_n + \frac{y_0}{\tau_0} \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \right]. \quad (25)$$

Выражение для производной dm_{Zn}/dt (уравнение (8)) подставляем в уравнение (15) для нормальной скорости роста:

$$v_n = \frac{A_{\text{Zn}} I C e_{\text{Zn}}^d(t_i)}{z F \rho_{\text{Zn}} S(t)} \quad (26)$$

и с учетом этой величины окончательно получаем для ρ_{dep}^d :

$$\rho_{\text{dep}}^d = \frac{A_{\text{Zn}} I C e_{\text{Zn}}^d(t)}{z F S(t)} \left/ \left[\frac{A_{\text{Zn}} I C e_{\text{Zn}}^d(t)}{z F S(t)} \frac{1}{\rho_{\text{Zn}}} + \frac{y_0}{\tau_0} \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \right] \right. \quad (27)$$

Таблица 2. Коэффициенты уравнений, аппроксимирующих зависимости толщины и дифференциального выхода по току от времени

Скважность, C	y_0 , м	τ_0 , с	y_0/τ_0 , м/с	$\frac{dy}{dt}(t \rightarrow 0)$, м/с	a/c
4.0	1.67×10^{-4}	707	2.36×10^{-7}	2.74×10^{-7}	0.84
2.5	5.01×10^{-4}	794	6.31×10^{-7}	5.21×10^{-7}	0.76
2.0	9.89×10^{-4}	803	1.23×10^{-6}	1.02×10^{-6}	0.50
1.7	1.19×10^{-3}	849	1.40×10^{-6}	1.05×10^{-6}	0.53
1.3	1.57×10^{-3}	1080	1.46×10^{-6}	1.08×10^{-6}	0.54
1.0	1.83×10^{-3}	1187	1.54×10^{-6}	1.40×10^{-6}	0.76

В дальнейшем уравнение (27) использовали для аппроксимации экспериментальных значений ρ_{dep}^d , рассчитанных по уравнению (21). При расчетах $S(t)$ определяли по уравнению (16).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изменение толщины осадков и дифференциального выхода цинка по току во времени

Экспериментальные данные по изменению толщины рыхлых осадков цинка от времени осаждения в стационарном и импульсных режимах задания тока представлены на рис. 2. При импульсных режимах учитывали время осаждения t_{dep} , которое рассчитывали как сумму длительности импульсов тока, т.е. время пауз не учитывалось: $t_{\text{dep}} = t - \sum \tau_p$. Экспериментальные значения скорости роста осадка в начальный период электролиза $\frac{dy}{dt}(t \rightarrow 0)$ представлены в табл. 2. Видно,

что скорость роста рыхлого осадка почти на 2 порядка больше, чем скорость нормального роста v_n . Поскольку влияние нормальной скорости в начальный момент электролиза несущественно, то при аппроксимации зависимости $y-t$ использовали уравнение (11).

Различие в изменении толщины осадка от времени осаждения по уравнениям (11) и (12) показано на рис. 3.

Как видно (рис. 3), на начальном этапе различие незаметно, однако при увеличении времени зависимости расходятся. Это связано с достаточно малой стационарной скоростью роста в условиях диффузии к плоскости.

Во всех исследованных импульсных режимах были получены осадки меньшей толщины, чем в стационарном режиме. Это объясняется частичным выравниванием концентрации цинкатоных ионов в слое осадка за время пауз и снижением уровня диффузионных ограничений, вследствие чего уменьшается скорость удлинения дендри-

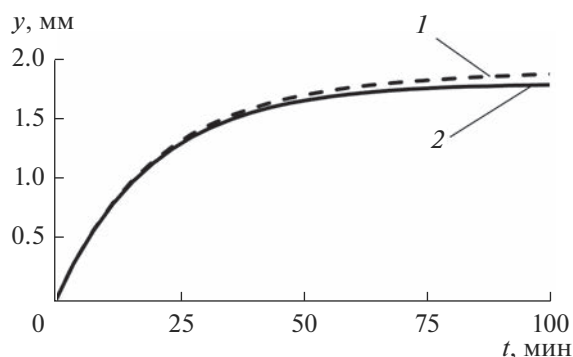


Рис. 3. Прогнозирование изменения толщины осадка в условиях стационарного гальваностатического режима ($C = 1$) с учетом v_n (1) и без учета v_n (2) при длительном электролизе.

тов, но происходит увеличение диаметра их ветвей [26]. Понижение скважности приводит к увеличению периода активного роста и скорости роста осадка в начальный момент времени (y_0/τ_0), а

условия осаждения приближаются к таковым в стационарном режиме (табл. 2). Увеличение τ_{imp} при постоянном τ_p в большей степени повышает скорость роста осадков, чем уменьшение τ_p при постоянном τ_{imp} .

Дифференциальный выход цинка по току растет в ходе электролиза как в стационарном, так и в импульсных режимах задания тока, стремясь к предельному значению, близкому к 0.96 (рис. 4). При этом переход от стационарного режима к импульсному, а также варьирование скважности практически не влияют на изменение дифференциального выхода по току со временем осаждения.

Экспериментальные зависимости дифференциального выхода по току от времени осаждения в импульсных режимах задания тока удалось аппроксимировать эмпирическим уравнением, ранее использованным для гальваностатического режима [32]:

$$Ce_{Zn}^d(t) = \frac{a + kbt}{c + bt}, \quad (28)$$

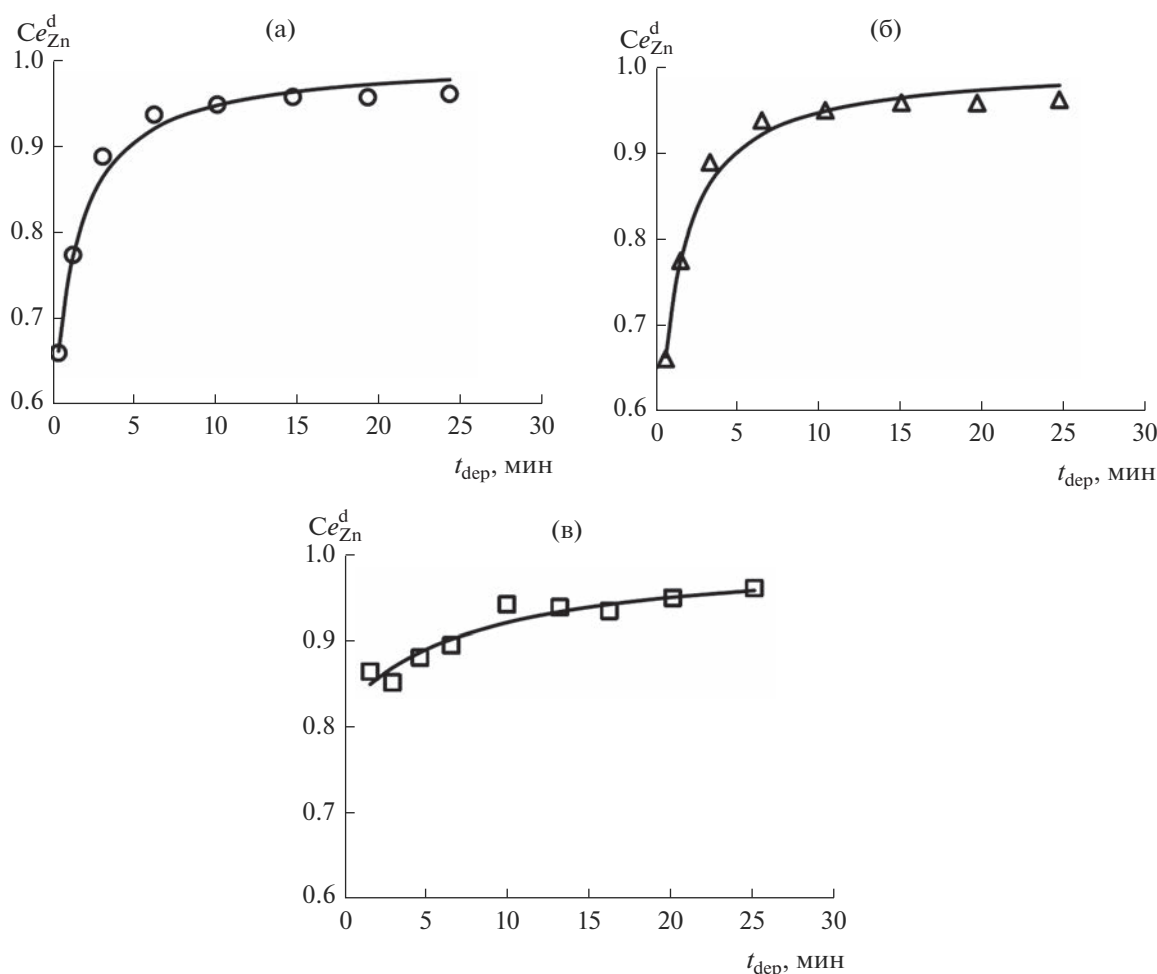


Рис. 4. Изменение дифференциального выхода цинка по току от времени осаждения при различных скважностях C : а – 1, б – 2, в – 4. Маркеры – экспериментальные данные; линия – расчет по эмпирическому уравнению (28).

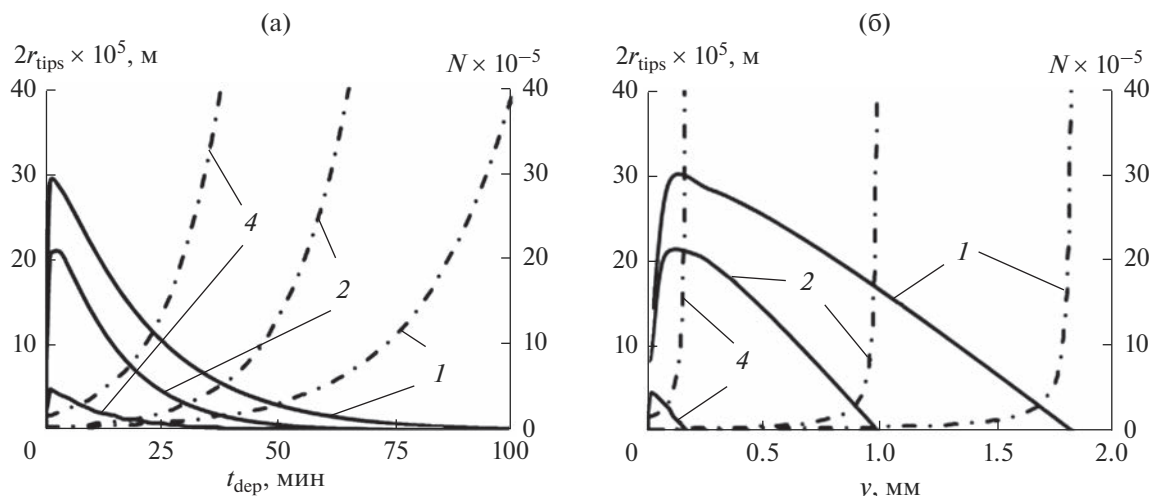


Рис. 5. Рассчитанные по модели кривые изменения количества (N , сплошные линии) и диаметра вершин ($2r_{\text{tips}}$, штрихпунктирные линии) дендритов от времени осаждения (а) и толщины осадка (б). Цифрами на графиках указаны значения скважности.

где k — параметр, соответствующий стационарному выходу по току, для Zn в условиях эксперимента $k = 0.96$; a, b, c — эмпирические коэффициенты, которые определяли методом наименьших квадратов.

Для аппроксимации зависимостей выхода по току для импульсных режимов было использовано время осаждения t_{dep} .

На рис. 4 видно, что аппроксимирующие кривые хорошо описывают экспериментальные данные дифференциального выхода по току. Отклонения экспериментальных данных от аппроксимирующих зависимостей связаны главным образом с тем, что процессы образования и отрыва пузырьков водорода носят стохастический характер. Некоторые пузырьки могут задерживаться на поверхности и в глубине рыхлого осадка, что приводит к скачкам скорости выделения водорода.

Значимое различие в величинах выходов по току при различных режимах электролиза наблюдается только на начальном этапе осаждения. Этим условиям соответствуют отношения a/c при $t \rightarrow 0$ (табл. 2). Выход цинка по току должен быть высок и близок к единице в течение переходного времени, когда происходит уменьшение концентрации разряжающихся ионов у границы раздела фаз до нуля и интенсивность выделения водорода ничтожно мала. После достижения переходного времени наряду с разрядом цинкатных ионов протекает побочный процесс выделения водорода. Поэтому чем ближе продолжительность импульса к величине переходного времени, тем на начальном этапе электролиза оказывается выше выход по току. Со временем поверхность элек-

трода увеличивается и эффект влияния переходного времени пропадает.

Феноменологическая модель роста осадка в режиме импульсного гальваностатического электроосаждения

По феноменологической модели на основе зависимостей толщины осадка (уравнение (11)) и выхода по току (уравнение (28)) от времени удалось рассчитать диаметр ветвей дендритов, их количество и дифференциальную плотность осадка в стационарном и импульсных режимах задания тока. Число вершин в импульсных режимах рассчитывали по уравнению (10) за время осаждения t_{dep} , поскольку ток во время пауз был равен нулю и новых дендритов не образовывалось.

На расчетных кривых при задании импульсного и стационарного тока наблюдается уменьшение числа образующихся дендритов и увеличение радиуса их вершин со временем (рис. 5а) и по толщине рыхлого слоя (рис. 5б). Повышение скважности приводит к тому, что со временем, а также по толщине рыхлого слоя образуется меньше дендритов, а резкое увеличение их диаметра происходит раньше (рис. 5а) или при меньшей толщине осадка (рис. 5б). Это можно объяснить тем, что концентрация цинкатных ионов в глубине осадка выравнивается все в большей степени за время пауз, поэтому происходит не только удлинение дендритов, но и увеличение диаметра их вершин. В результате формируются осадки, состоящие из малого числа дендритов, но с ветвями большего диаметра.

Параметры эмпирических уравнений (табл. 2) для зависимостей толщины осадков (уравнение (12))

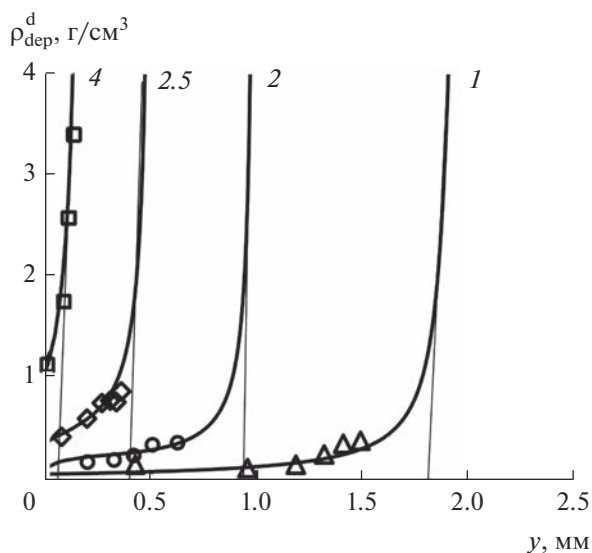


Рис. 6. Изменение плотности осадка по его толщине. Цифрами на графиках указаны значения скважности. Маркеры — экспериментальные значения (по уравнению (21)), линии — расчет по уравнению (27), по касательным определяли толщину осадка, при которой образуется слой сплошного металла.

и выхода по току (уравнение (28)) от времени осаждения были использованы для расчета плотности осадков по модели (уравнение (27), линии на рис. 6). С использованием опытных значений $y(t)$ и $Se_{Zn}^d(t)$ была определена экспериментальная плотность осадков по уравнению (21) (маркеры

на рис. 6). Как видно на рис. 6, расчетные и экспериментальные значения плотности достаточно близки.

Повышение скважности приводит к тому, что образование “скорлупы” происходит при меньшей толщине осадка. При этом осадки наибольшей толщины, обладающие одинаковой плотностью и однородной структурой, могут быть получены при $C \rightarrow 1$, т.е. в гальваностатическом режиме.

С помощью уравнения (27) можно рассчитать изменение плотности осадка за пределами реального эксперимента как в процессе его роста в дендритной, так и в компактной форме. Такой расчет выполнен для гальваностатического режима ($C = 1$) вплоть до достижения плотности компактного цинка. Расчет показал, что во временной области увеличение дифференциальной плотности происходит плавно (рис. 7а), но в координатах $\rho_{dep}^d - y$ (рис. 7б) наблюдается очень крутой подъем перед выходом на постоянное значение $\rho_{dep}^d(t)|_{t \rightarrow \infty} = \rho_{Zn}$.

Поскольку переход от изменяющейся плотности к постоянному значению происходит в очень узкой области изменения толщины осадка, можно ввести понятие критической толщины осадка (y_{cr}). Эти величины для разных значений скважности находят по пересечению касательных на рис. 6 с осью абсцисс. Оказалось, что критическую толщину осадка y_{cr} можно представить в виде линейной зависимости в билогарифмических

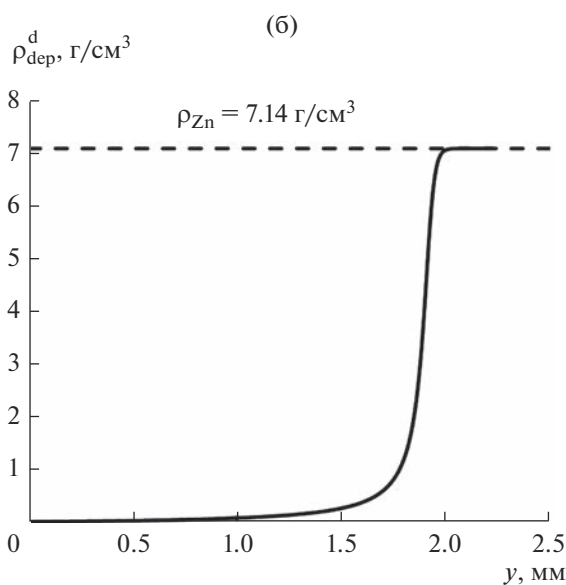
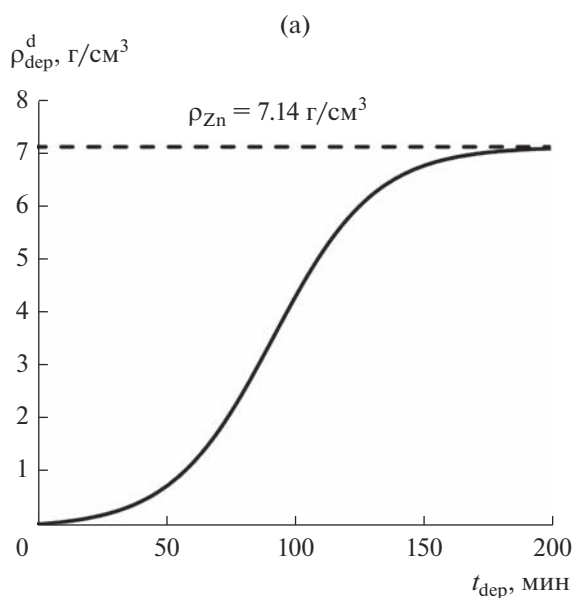


Рис. 7. Изменение плотности осадка цинка от времени осаждения (а) и по толщине осадка (б) при $C = 1$, расчет по уравнению (27). При образовании компактного осадка дифференциальная плотность осадка достигает плотности металлического цинка (7.14 г/см^3).

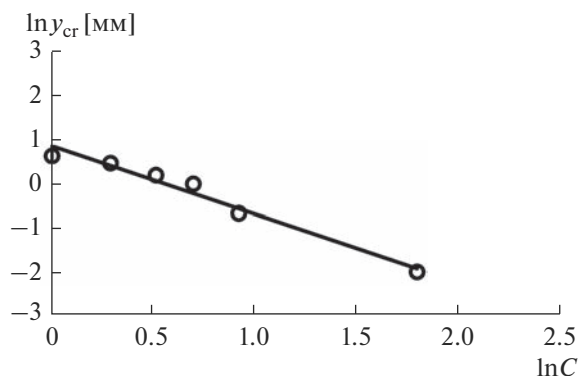


Рис. 8. Зависимость критической толщины, при которой происходит резкое изменение структуры осадка, от скважности.

координатах от скважности импульсного режима задания тока (рис. 8). Зная значение y_{cr} и параметры уравнения (11), описывающего экспериментальную зависимость $y(t)$, можно определить продолжительность формирования осадка с однородной структурой как в стационарных, так и импульсных режимах задания тока.

При стационарном гальваностатическом режиме электролиза концентрация цинкатоных ионов у поверхности осадка и в его глубине остается близкой к нулю в течение всего процесса осаждения. При этом разряжающиеся ионы подводятся к вершинам дендритов за счет сферической диффузии, что обуславливает их рост, но не способствует укрупнению вершин ветвей дендритов.

При импульсном задании тока в период пауз происходит выравнивание концентрации разря-

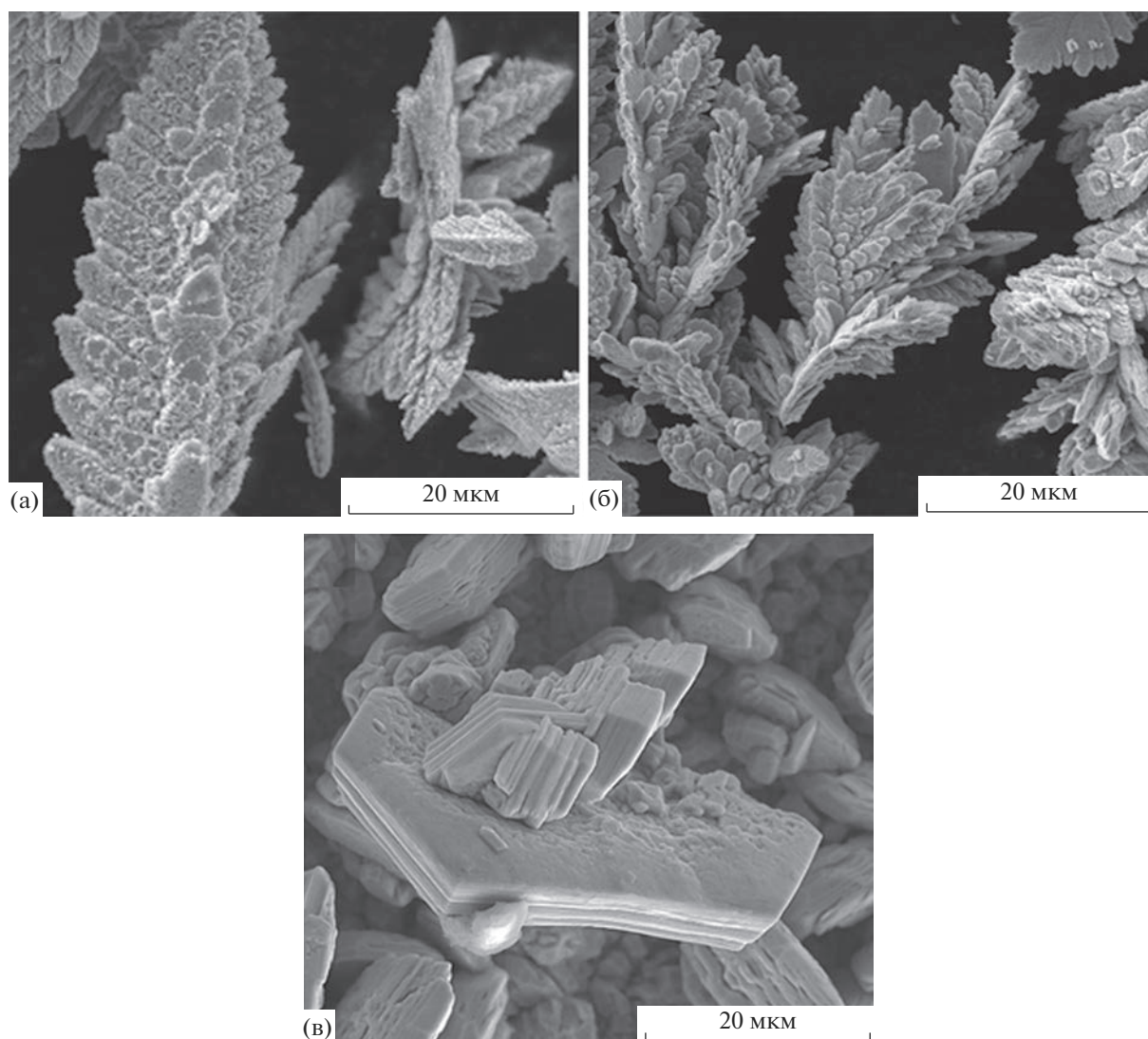


Рис. 9. Микрофотографии рыхлых осадков цинка, полученных при разных скважностях C : а — 1 (стационарный гальваностатический режим), б — 2, в — 4. Время осаждения 10 мин.

жающихся ионов вследствие подвода их из объема раствора в глубину рыхлого осадка за счет диффузии. Концентрация на фронте роста осадка становится достаточной для того, чтобы разряд происходил не только на вершинах, но и на боковой поверхности дендритов, поэтому после паузы происходит увеличение диаметров ветвей дендритов. В этом случае местами роста являются не только вершины дендритов, но и другие участки поверхности осадка.

Таким образом, сформулированное ранее понятие количества вершин в модели импульсного электролиза можно интерпретировать как число точек роста, в том числе на поверхностях кристаллов. Увеличение диаметра вершин в импульсном режиме приводит к перерождению дендритов в сростки кристаллов. Изложенные представления о росте осадков согласуются с морфологией частиц, полученных в стационарном и импульсных режимах электролиза (рис. 9). При гальваностатическом осаждении ($C = 1$) в течение первых 10 мин, когда плотность тока сохраняется высокой, образовывались вытянутые дендриты с многочисленными ветвями (рис. 9а). При использовании импульсного режима 15 с/15 с ($C = 2$) формировались более грубые дендриты с массивными вершинами (рис. 9б). В импульсном режиме с малой продолжительностью импульса (5 с/15 с, $C = 4$) получался осадок, лишь отдаленно напоминавший по форме дендриты и состоявший из пакетов пластин, расположенных под углом друг к другу (рис. 9в). При такой структуре плотность осадка растет стремительно, поскольку резко уменьшается объем пустот (рис. 6, $C = 4$).

Таким образом, использование представления о нормальной скорости роста осадка позволило адаптировать разработанную ранее феноменологическую модель [29] к описанию изменения плотности осадков при переходе от дендритной морфологии к компактной в процессе стационарного и импульсного режима задания тока.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. С помощью модифицированной феноменологической модели рассчитаны структурные характеристики (плотность, количество и диаметр вершин) рыхлых осадков цинка, полученных в импульсных режимах задания тока.

2. Для описания особенностей роста дендритных осадков в импульсном режиме введено понятие критической толщины рыхлого осадка, при которой происходит резкое изменение его структуры (плотности и размера вершин дендритов). Установлена линейная зависимость логарифма критической толщины осадков цинка от логарифма скважности при импульсных гальваностатических условиях электролиза.

3. Повышение скважности приводит к получению более плотных осадков с крупными вершинами дендритов, но с меньшим их количеством, по сравнению с осадками, полученными в гальваностатическом режиме.

4. Показатель критической толщины осадка позволяет определить продолжительность формирования однородной структуры при различных импульсных режимах задания тока.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект Уральского федерального университета в рамках программы “Приоритет-2030”).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sharifi, B., Mojtahedi, M., Goodarzi, M., and Vahdati, K.J., Effect of alkaline electrolysis conditions on current efficiency and morphology of zinc powder, *Hydrometallurgy*, 2009, vol. 99, p. 72.
2. Коровин, Н.В., Скундин, А.М. *Химические источники тока: Справочник*, М.: Изд-во МЭИ, 2003. 740 с. [Korovin, N.V. and Skundin, A.M., *Chemical sources of current: Handbook* (in Russian), Moscow: Publ. House of MEI, 2003. 740 p.]
3. Кромптон, Т.Р. *Первичные источники тока* (пер. с англ.), М.: Мир, 1986. 328 с. [Crompton, T.R., *Small Batteries: Primary Cells*, London, Basingstoke: The Macmillan Press Ltd., 1982. 241 p.]
4. Толстошеева, С.И., Степин, С.Н., Давыдова, М.С., Вахин, А.В. Влияние наноразмерного цинкового порошка на защитные свойства протекторных покрытий. *Вестник КТУ*. 2012. Т. 15. С. 98. [Tolstosheeva, S.I., Stepin, S.N., Davydova, M.S., and Vakhin, A.V., The effect of nanoscale zinc powder on the protective properties of tread coatings, *Vestnik Kazanskogo Tekhnologicheskogo Universiteta* (in Russian), 2012, vol. 15, p. 98.]
5. Таныгина, Е.Д., Пономарева, М.В., Прусаков, А.В., Урядников, А.А. Модифицированные порошком цинка и графита антикоррозионные составы на основе продуктов рафинирования низкоэрукового рапсового масла. *Вестник ТГУ*. 2009. Т. 14. С. 100. [Tanygina, E.D., Ponomareva, M.V., Prusakov, A.V., and Uryadnikov, A.A., Anticorrosive compositions modified with zinc and graphite powder based on refining products of low-grade rapeseed oil, *Vestnik Tomskogo Gosudarstvennogo Universiteta* (in Russian), 2009, vol. 14, p. 100.]
6. Алкацев, М.И. *Процессы цементации в цветной металлургии*, М.: Металлургия, 1981. 116 с. [Alkatsev, M.I.,

- Cementation processes in non-ferrous metallurgy* (in Russian), Moscow: Metallurgy, 1981. 116 p.]
7. Steinfeld, A., Solar thermochemical production of hydrogen – a review, *Sol. Energy*, 2005, vol. 78, p. 603.
 8. Villasmil, W., Meier, A., and Steinfeld, A., Dynamic modeling of a solar reactor for zinc oxide thermal dissociation and experimental validation using IR thermography, *J. Sol. Energy Eng.*, 2014, vol. 136, p. 010901.
 9. Bhosale, R.R., Solar hydrogen production via ZnO/Zn based thermochemical water splitting cycle: Effect of partial reduction of ZnO, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2020, vol. 46, p. 4739.
 10. Ullah, S., Badshah, A., Ahmed, F., Raza, R., Altaf, A.A., and Hussain, R., Electrodeposited zinc electrodes for high current Zn/AgO Bipolar Batteries, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2011, p. 3801.
 11. Neikov, O.D., Nabojchenko, S.S., Murashova, I.B., Gopienko, V.G., Frishberg, I.V., and Lotsko, D.V., *Handbook of Non-ferrous Metal Powders: Technologies and applications*, London, N.Y., Amsterdam: Elsevier, 2009. 634 p.
 12. Wang, P., Wang, C., Wang, Y., Zhang, S., and Li, W., Effect of pulse reverse electrodeposition parameters on the microstructure of the Ni/NiO composite coating, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2020, vol. 15, p. 241.
 13. Liu, H., Wang, H., Ying, W., Liu, W., Wang, Y., and Li, Q., Influences of duty cycle and pulse frequency on properties of Ni–SiC nanocomposites fabricated by pulse electrodeposition, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2020, vol. 15, p. 10550.
 14. Xia, F., Li, Q., Ma, C., Zhao, D., and Ma, Z., Design and properties of Ni–TiN/SiC nanocoatings prepared by pulse current electrodeposition, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2020, vol. 15, p. 1813.
 15. Zhang, X., Shen, S., Howell, P., Cheng, W., Mubeen, S., and Stickney, J., Potential pulse ALD for room temperature fabrication of stoichiometric CdTe nanofilms, *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166, p. H3249.
 16. del Carmen Aguirre, M. and Urreta, S.E., Effect of an external magnetic field orthogonal to the electrode surface on the electrocrystallization mechanism of Co–Fe films under pulsed applied potential, *J. Alloy. Compd.*, 2021, vol. 878, p. 160347.
 17. Devendra, B.K., Praveen, B.M., Tripathi, V.S., Nagaraju, D.H., and Nayana, K.O., Pt–Rh alloy catalysts for hydrogen generation developed by direct current/pulse current method, *J. Iran. Chem. Soc.*, 2022, vol. 19, p. 1913.
 18. Dehestani, M., Sharafi, S., and Khayati, G.R., The effect of pulse current density on the microstructure, magnetic, mechanical, and corrosion properties of high-entropy alloy coating Fe–Co–Ni–Mo–W, achieved through electro co-deposition, *Intermetallics*, vol. 147, 2022, p. 107610.
 19. Ramaprakash, M., Mohan, S., and Rajasekaran, N., Pulse and pulse reverse electrodeposition of cubic, tetragonal and its mixed phase of Ni–W alloys for corrosion applications, *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166, p. D145.
 20. Nikolić, N.D., Branković, G., Maksimović, V.M., Pavlović, M.G., and Popov, K.I., Influence of potential pulse conditions on the formation of honeycomb-like copper electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 2009, vol. 635, p. 111.
 21. Nikolić, N.D., Branković, G., and Popov, K.I., Optimization of electrolytic process of formation of open and porous copper electrodes by the pulsating current (PC) regime, *Mater. Chem. and Phys.*, 2011, vol. 125, p. 587.
 22. Nikolić, N.D., Branković, G., and Pavlović, M.G., Correlate between morphology of powder particles obtained by the different regimes of electrolysis and the quantity of evolved hydrogen, *Powder Technol.*, 2012, vol. 221, p. 271.
 23. Nikolić, N.D. and Branković, G., Effect of parameters of square-wave pulsating current on copper electrodeposition in the hydrogen co-deposition range, *Electrochem. Commun.*, 2010, vol. 12, p. 740.
 24. Karimi Tabar Shafiei, F., Jafarzadeh, K., Madram, A.R., and Nikolić, N.D., A novel route for electrolytic production of very branchy copper dendrites under extreme conditions, *J. Electrochem. Soc.*, 2021, vol. 168, p. 043502.
 25. Ostanina, T.N., Rudoy, V.M., Nikitin, V.S., Darintseva, A.B., and Demakov S.L., Change in the physical characteristics of the dendritic zinc deposits in the stationary and pulsating electrolysis, *J. Electroanal. Chem.*, 2017, vol. 784, p. 13.
 26. Останина, Т.Н., Рудой, В.М., Никитин, В.С., Даринцева, А.Б., Останин, Н.И. Влияние параметров импульсного электролиза на концентрационные изменения в объеме рыхлого осадка цинка и его свойства. *Изв. Академии наук. Сер. хим.* 2017. Т. 66. С. 1433. [Ostanina, T.N., Rudoi, V.M., Nikitin, V.S., Darintseva, A.B., and Ostanin, N.I., Effect of parameters of pulse electrolysis on concentration changes in the loose zinc deposit and deposit properties, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2017, vol. 66, p. 1433.]
 27. Никитин, В.С., Останина, Т.Н., Рудой, В.М. Влияние параметров режима импульсного потенциала на концентрационные изменения в объеме рыхлого осадка цинка и его свойства. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 767. [Nikitin, V.S., Ostanina, T.N., and Rudoi, V.M., Effect of parameters of pulsed potential mode on concentration changes in the bulk loose zinc deposit and its properties, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 665.]
 28. Гамбург, Ю.Д., Зангари, Дж. *Теория и практика электроосаждения металлов* (пер. с англ.), М.: Бинном. Лаборатория знаний, 2015. 439 с. [Gamburg, Y.D. and Zangari, G., *Theory and practice of metal electrodeposition*, N.Y.: Springer Science & Business Media, 2011. 378 p.]
 29. Ostanina, T.N., Rudoi, V.M., Patrushev, A.V., Darintseva, A.B., and Farlenkov, A.S., Modelling the dynamic growth of copper and zinc dendritic deposits under the galvanostatic electrolysis conditions, *J. Electroanal. Chem.*, 2015, vol. 750, p. 9.

30. Diggle, J.W., Despić, A.R., and Bockrić, J.O'M., The mechanism of the dendritic electrocrystallization of zinc, *J. Electrochem. Soc.*, 1969, vol. 116, p. 1503.
31. де Векки, Д.А., Москвин, А.В., Петров, М.Л., Резников, А.Н., Скворцов, Н.К., Тришин, Ю.Г. *Новый справочник химика и технолога. Основные свойства неорганических, органических и элементоорганических соединений*, С.-Пб.: Мир и Семья, 2002. С. 348. [de Vecchi, D.A., Moskvina, A.V., Petrov, M.L., Reznikov, A.N., Skvortsov, N.K., and Trishin, Yu.G., *New handbook of chemist and technologist. Basic properties of inorganic, organic and elementoorganic compounds* (in Russian), Saint-Petersburg: "Mir i Sem'ya", 2002. p. 348.]
32. Никитин, В.С., Останина, Т.Н., Кумков, С.И., Рудой, В.М., Останин, Н.И. Определение периода наращивания рыхлого осадка цинка с использованием методов интервального анализа. *Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. № 1. С. 11. [Nikitin, V.S., Ostanina, T.N., Kumkov, S.I., Rudoy, V.M., and Ostanin, N.I., Determination of the growth time period of loose zinc deposit using interval analysis methods, *Russ. J. Non-Ferrous Met.*, 2020, vol. 61, p. 540.]