

УДК 621.357.77:001.57

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ
НА ПОРИСТЫХ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ОСНОВАХ**© 2010 г. *Е.С. Фадеева, Е.М. Борискова, Ю.Л. Гунько, О.Л. Козина, М.Г. Михаленко*

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексева

esfadeeva@list.ru

Поступила в редакцию 16.03.2010

Предложена математическая модель гальванического осаждения металлов на волокна пористой основы, позволяющая выявить условия получения равномерных осадков по глубине данной основы. В модели учитывается распределение тока и концентрации компонентов электролита в порах основы. Представлены необходимые уравнения для реализации модели.

Ключевые слова: математическое моделирование, пористые основы, гальваническая металлизация.

К перспективным щелочным источникам тока относятся аккумуляторы с электродами на основе металлизированных полимерных волокон [1]. Такие электроды изготавливаются путем механического или химического заполнения металлизированной полимерной матрицы активным веществом. В этом случае отпадает необходимость применения графита как электропроводящей добавки и наблюдается сравнительно невысокий расход металла на единицу емкости. Данная технология позволяет получать аккумуляторы, имеющие высокие удельные характеристики при больших разрядных плотностях тока и низких температурах. В литературе предлагаются два типа подобных электродов: на графитированных волокнах и на химически металлизированных волокнах с последующим гальваническим формированием слоя металла. Одним из недостатков такой технологии является крайняя неравномерность распределения металла по толщине основы в ходе ее гальванической металлизации. Выявить причины неравномерности осаждения металла позволит математическая модель данного процесса. В ряде работ [2, 3] предложены математические модели извлечения благородных и цветных металлов из растворов в гальванотехнике и гидрометаллургии. Однако в данных моделях делается упор на максимальное количество извлеченного металла, а не на равномерность его осаждения. Кроме того, в данных моделях не учитывается профиль концентрации металла в основе. Учет концентрационных изменений в различных зонах пористой основы в процессе гальванического осаждения металла поможет более

точно вычислить распределение тока и выявить условия получения равномерных осадков.

Математический анализ электрохимического процесса, протекающего на пористом электроде, связан со значительными трудностями. Основы таких электродов не эквипотенциальны по глубине. Характер распределения потенциала и плотности тока зависит от количества и структуры пор, природы электродных реакций, условий поляризации, от физико-химических свойств электродного материала и электролита. В предлагаемой модели пористый электрод представлен неэлектропроводным полимерным материалом, состоящим из пересекающихся полимерных нитей. Химическим или иным способом на нити данной основы предварительно нанесен электропроводный слой. Далее гальванически осаждается металл.

В случае использования простых электролитов процесс электрокристаллизации характеризуется возникновением твердой фазы на нитях пористого электрода по схеме 1:



Данный процесс может сопровождаться параллельным процессом выделения водорода. Однако в простых электролитах катодный выход по току обычно близок к 100% и процессом выделения водорода можно пренебречь.

Полимерная основа представляет из себя систему пересекающихся в хаотическом порядке пор. Для упрощения представления осаждения на пористую основу была положена одна из наиболее распространенных в настоящее время моделей единичной цилиндрической поры [4]. Согласно этой модели, электрод аппроксимируется системой параллельных цилиндрических

пор постоянного радиуса, пронизывающих электрод на всю его толщину. Электрохимический процесс происходит на поверхности этих пор.

Обычно электролит гальванического осаждения содержит в своем составе соль металла, буферные и выравнивающие добавки. При составлении математической модели применялись следующие допущения:

1. Ток в электролите переносится ионами металла и анионами.
2. Все поры принимаются цилиндрическими. Для приближения модельных представлений о структуре основы к реальной пористой основе в расчеты вводится коэффициент извилистости пор.
3. Числа переноса отдельных ионов не зависят от концентрации электролита и температуры.
4. Отсутствуют градиенты концентрации ионов по сечению поры.
5. Движение ионов в электролите происходит независимо друг от друга.

Градиент потенциала в многокомпонентном электролите при прохождении электрического тока может быть описан модифицированным законом Ома (уравнение (1)) и учитывает омическое падение напряжения в электролите (первое слагаемое в уравнении (1)) и возникновение диффузионного потенциала $E_{диф}$ (второе слагаемое в уравнении

$$\frac{dE_p}{dx} = -\frac{1}{\chi_p^{эфф}} \times i_p - \frac{RT}{F} \sum_{k=1}^M \frac{t_k}{z_k} \times \frac{d \ln C_k}{dx}, \quad (1)$$

где i_p – ток, протекающий по раствору в жидкой фазе; t_k – число переноса k -ого иона; z_k – заряд k -ого иона; C_k – концентрация k -ого иона; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К; F – число Фарадея; $\chi_p^{эфф}$ – эффективная электропроводность электролита.

Эффективная электропроводность электролита зависит от коэффициента извилистости пор электрода и рассчитывается по формуле

$$\chi_p^{эфф} = \chi_p \times \frac{\Pi_{осн}}{\beta^2}, \quad (2)$$

где χ_p – удельная электрическая проводимость электролита, $См \cdot см^{-1}$; $\Pi_{осн}$ – пористость основы; β – коэффициент извилистости пор.

Пористость основы определяется по формуле

$$\Pi_{осн} = 1 - V_{никеля} - V_{осн}, \quad (3)$$

где $V_{никеля}$ – удельное объемное содержание никеля на нитях основы, $см^3/см^3$; $V_{осн}$ –

удельное объемное содержание полимера, $см^3/см^3$.

Удельное объемное содержание никеля на нитях основы рассчитывается по формуле

$$\frac{dV_{никеля}}{dt} = \frac{V_{никеля}^{уд}}{zF} \times \frac{di_{тв}}{dx}, \quad (4)$$

где $V_{никеля}^{уд}$ – удельный мольный объем никеля, $см^3/см^3$.

Удельная электрическая проводимость электролита рассчитывается по формуле [5]

$$\chi = \sum_i \chi_i, \quad (5)$$

где χ_i – электропроводности компонентов в электролите.

Градиент потенциала в твердой фазе электрода описывается законом Ома

$$\frac{dE_{тв}}{dx} = -\frac{1}{\chi_{тв}^{эфф}} \times i_{тв}, \quad (6)$$

где $i_{тв}$ – ток, протекающий по твердой фазе электрода; $\chi_{тв}^{эфф}$ – эффективное значение удельной электрической проводимости твердой фазы.

Сопротивление твердой фазы $R_{тв}$ для электрода можно представить в виде схемы (рис. 1) [6].



Рис. 1. Схематичное представление сопротивления твердой фазы

Согласно рис. 1, общее сопротивление $R_{общ}$ можно определить по формуле

$$\frac{1}{R_{общ}} = \frac{1}{R_{подслоя}} + \frac{1}{R_{никеля}}. \quad (7)$$

Эффективное значение удельной электрической проводимости твердой фазы $\chi_{тв}^{эфф}$ рассчитывается по уравнению

$$\chi_{тв}^{эфф} = \frac{1}{S \times R_{общ}}, \quad (8)$$

где l – длина проводника, м; S – площадь сечения проводника, $м^2$.

Для пористого электрода токи в твердой фазе и в электролите при тыльном расположении токоподводов связаны между собой соотношением

$$i_{\text{тв}} + i_{\text{р}} = I_{\text{катод}}. \quad (9)$$

Под воздействием возникающей разности потенциалов между жидкой и твердой фазами на границе металл–электролит протекает электрохимический процесс, приводящий к восстановлению ионов металла по приведенной на схеме (1) реакции. Плотность тока для электрохимического процесса на границе раздела фаз может быть выражена через изменение тока в жидкой или твердой фазе

$$j = \frac{di_{\text{тв}}}{dx} \times \frac{1}{S_{\text{уд}}}, \quad (10)$$

где $S_{\text{уд}}$ – удельная электрохимически активная поверхность электрода, $\text{см}^2/\text{см}^3$.

Удельная поверхность пористого электрода может быть приблизительно оценена как

$$S_{\text{уд}} = \frac{2(V_{\text{осн}} + V_{\text{никеля}})}{r_{\text{осн}} + r_{\text{никеля}}}, \quad (11)$$

где $r_{\text{осн}}$ и $r_{\text{никеля}}$ – радиус нити основы и слоя никеля соответственно, см.

В общем виде рассмотрение процесса прохождения тока через пористый электрод приводит к системе дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dE_{\text{р}}}{dx} = -\frac{1}{\chi_{\text{р}}^{\text{эфф}}} \times i_{\text{р}} + \frac{dE_{\text{дифф}}}{dx}, \\ \frac{dE_{\text{тв}}}{dx} = -\frac{1}{\chi_{\text{тв}}^{\text{эфф}}} \times i_{\text{тв}}, \\ E_{\text{р}} - E_{\text{тв}} + E_{\text{н}} = -f(j), \\ j = \frac{1}{S_{\text{уд}}} \times \frac{di_{\text{тв}}}{dx}, \\ i_{\text{тв}} = I_{\text{катод}} - i_{\text{р}}, \end{cases} \quad (12)$$

где $E_{\text{н}}$ – градиенты концентрации ионов по сечению поры; $f(j)$ – поляризация катодного процесса.

При большой поверхности пористого электрода истинные плотности тока малы. В этом случае наблюдается линейная зависимость между поляризацией и током:

$$f(j) = -R_{\text{Фарад}} \times j, \quad (13)$$

где $R_{\text{Фарад}}$ – фарадеевское сопротивление (сопротивление переносу заряда), Ом – определяется по формуле

$$R_{\text{Фарад}} = \frac{RT}{zF} \times \frac{1}{j_0}, \quad (14)$$

где j_0 – плотность тока обмена, $\text{А}/\text{см}^2$.

Величины проводимости электролита, токи обмена, отклонения потенциала от равновесного значения зависят от состава электролита. Поэтому решение системы уравнений (12) может быть произведено лишь после определения распределения концентраций всех присутствующих в растворе ионов.

В уравнение для расчета концентрации соли по макропоре включались составляющие, учитывающие диффузию, конвекцию, миграцию, электрохимическую реакцию:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{\text{k}}}{\partial \tau} = & \frac{D}{\beta^2} \times \frac{\partial^2 C_{\text{k}}}{\partial x^2} - \frac{v}{\Pi_{\text{осн}}} \times \frac{\partial C_{\text{k}}}{\partial x} + \\ & + \frac{t_{\text{k}}}{z_{\text{k}} \text{FP}_{\text{осн}}} \times \frac{\partial i_{\text{тв}}}{\partial x} + \frac{S_{\text{k}}}{n \text{FP}_{\text{осн}}} \times \frac{\partial i_{\text{тв}}}{\partial x}, \end{aligned} \quad (15)$$

где C_{k} – концентрация k-ого компонента в порах электрода, г-ион/л; τ – время, с; D – эффективный коэффициент диффузии компонентов; v – конвективный поток электролита; S_{k} – стехиометрический коэффициент веществ, участвующих в электрохимической реакции.

Влияние температуры на электропроводность электролита и коэффициенты диффузии учитывалось исходя из справочных данных [7]. Возникновение конвективного потока (v) по длине поры связано с изменением пористости электрода, такой поток может быть рассчитан по уравнению

$$\frac{\partial v}{\partial x} = -\frac{\partial \Pi_{\text{осн}}}{\partial \tau}. \quad (16)$$

Сформулированная математическая модель пористого электрода аналитически неразрешима. Численное решение уравнений может быть найдено в несколько этапов:

– расчет распределения тока по толщине пористого электрода в определенный момент времени. Для этого в третье уравнение системы (12) подставляются первое и второе уравнения из системы (12), затем оно сводится к дифференциальному уравнению второго порядка, а решение полученного уравнения проходит при следующих граничных условиях:

$$\begin{aligned} i_{\text{ТВ}} \Big|_{x=0} &= 0, \\ i_{\text{ТВ}} \Big|_{x=L} &= I_{\text{катод}}, \\ \frac{di_{\text{ТВ}}}{dx} \Big|_{x=L} &= 0; \end{aligned}$$

– пересчет текущего состояния твердой фазы в зависимости от количества протекшего электричества;

– нахождение распределения концентрации компонентов электролита по поре по уравнению (15) со следующими граничными и начальными условиями:

начальные условия: $C = C_{\text{об}}$; $v = v_0$;

граничные условия:

$x = 0$ $C = C_{\text{нач}}$;

$x = L$ $x = \frac{dC_k}{dx} \Big|_{x=L} = 0$.

Указанные этапы повторялись до достижения заданной конечной толщины покрытия слоя металла (минимальная толщина 5 мкм).

Приведенные уравнения позволяют рассчитать распределение осажденного металла по глубине электрода и выявить факторы, влияющие на этот процесс (концентрации компонентов, плотности тока, температура

электролита, скорость протока электролита и т.д.).

Список литературы

1. Волынский В.В. Улучшение электрохимических характеристик никель-кадмиевого аккумулятора с намазными электродами волокновой структуры // Прикладная химия. 1999. Т. 72. № 5. С. 785–789;
2. Кошев А.Н. Математическое моделирование и расчет циркуляционных режимов работы аппаратов для извлечения металлов из растворов электролитов // Электрохимия. 1998. Т. 34. № 4. С. 373–377.
3. Маслий А.И. Динамика осаждения металла на пористый электрод // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 10. С. 1237–1244.
4. Winsel A. Распределение тока в пористых электродах // J. Electrochem. Soc. 1962. V. 66. № 4. P. 287–304.
5. Сборник задач по прикладной электрохимии / Под ред. В.Н. Флерова. М.: Высшая школа, 1987. 318 с.
6. Гунько Ю.Л. Физико-химические закономерности процессов в пористых электродах щелочных источников тока. Дис. ... д-ра техн. наук. Н. Новгород: НГТУ, 2004. 421 с.
7. Свойства электролитов химических источников тока / Под ред. И.Н. Максимовой, В.А. Никольского, С.В. Сергеева. Л.: Энергия, 1975. 79 с.

MATHEMATICAL SIMULATION OF GALVANIC METAL DEPOSITION ON POROUS ELECTROCONDUCTIVE SUBSTRATES

E.S. Fadeeva, E.M. Boriskova, Yu.L. Gun'ko, O.L. Kozina, M.G. Mikhailenko

A mathematical model of galvanic metal deposition on the porous substrate fibers has been proposed. The model allows one to define the conditions of depth-uniform deposition on the substrate and it takes into account the distribution of the current and electrolyte compound concentrations in the substrate pores. Necessary formulas for the model simulation have been presented.

Keywords: mathematical simulation, porous substrates, galvanic metallization.