

6. Maurice D., Courtney T. H. // Ibid. 1995. Vol. 26A, № 9. P. 2431–2435.
7. Maurice D., Courtney T. H. // Ibid. P. 2437–2444.
8. Шелехов Е. В., Приписнов О. Н., Рупасов С. И. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2001. № 1. С. 29–33.
9. Шелехов Е. В., Приписнов О. Н., Рупасов С. И. // Там же. № 6. С. 66–71.
10. Шелехов Е. В., Свиридова Т. А. // Металловедение и терм. обраб. металлов. 2000. № 8. С. 16–19.
11. Свиридова Т. А., Шевчуков А. П., Шелехов Е. В., Борисова П. А. // Физика металлов и металлостроение. 2011. Т. 112, № 4. С. 378–392.
12. Шелехов Е. В., Свиридова Т. А. // Материаловедение. 2007. № 10. С. 13–22.

УДК 544.654.2

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ДЕНДРИТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ЦИНКА И ОЦЕНКА ЕЕ ФРАКТАЛЬНОЙ РАЗМЕРНОСТИ

© 2014 г. **Т. Н. Останина, В. М. Рудой, В. С. Никитин,  
А. Б. Даринцева, О. Л. Залесова, Н. М. Поротникова**

Уральский федеральный университет (УрФУ) им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург  
Институт высокотемпературной электрохимии (ИВТЭ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 14.11.13 г., подписана в печать 09.12.13 г.

**Т. Н. Останина** – докт. хим. наук, профессор кафедры технологии электрохимических производств УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). Тел.: (343) 375-44-63, 375-46-76. E-mail: ostni@mail.ru.

**В. М. Рудой** – докт. хим. наук, профессор той же кафедры. E-mail: VLMX@rambler.ru.

**В. С. Никитин** – студент той же кафедры. E-mail: nikitin-viachieslav@mail.ru.

**А. Б. Даринцева** – канд. хим. наук, доцент той же кафедры. E-mail: a.b.darintseva@ustu.ru.

**О. Л. Залесова** – инженер-исследователь ЗАО «НПХ ВМП»

(620016, г. Екатеринбург, ул. Амудсена, 105), аспирант той же кафедры. Тел.: (343) 375-44-63.

**Н. М. Поротникова** – инженер ИВТЭ УрО РАН

(620219, г. Екатеринбург, ГСП-146, ул. С. Ковалевской, 22). Тел.: (343) 362-34-84. E-mail: n.porotnikova@mail.ru.

Определена площадь дендритных осадков цинка, полученных электролизом из цинкатного электролита, содержащего 0,3 моль/дм<sup>3</sup> ZnO и 4 моль/дм<sup>3</sup> NaOH. Применение электрохимических методов позволило измерить поверхность *in situ* без удаления дендритного осадка с катода. Удельная поверхность осадка, найденная с помощью метода хронопотенциометрии, составила 0,144 ± 0,002 м<sup>2</sup>/г, а по результатам импедансной спектроскопии – 11,61 ± 0,14 м<sup>2</sup>/г. Поверхность порошков, полученных из дендритных осадков, по данным метода БЭТ равна 21,26 ± 0,62 м<sup>2</sup>/г. Показано, что различие в этих значениях связано с разрешающей способностью применяемых методов. Установлено, что поверхность дендритных осадков обладает фрактальными свойствами. Вычислена фрактальная размерность удельной поверхности и с помощью скейлингового соотношения проведено сравнение результатов измерений, выполненных различными методами.

**Ключевые слова:** дендриты, цинк, удельная поверхность, фрактальная размерность, хронопотенциометрия, импедансная спектроскопия.

There was determined square area of dendritic zinc deposits obtained by means of electrolysis from zincate electrolyte with 0,3 mole/dm<sup>3</sup> of ZnO and 4 mole/dm<sup>3</sup> of NaOH. The application of electrochemical methods allows to measure square area *in situ* without removal of dendritic deposit from cathode. Deposit specific surface area determined with the aid of chronopotentiometry method makes up 0,144 ± 0,002 m<sup>2</sup>/g, and 11,61 ± 0,14 m<sup>2</sup>/g in accordance with impedance spectroscopy. The square area of powders obtained from dendritic deposits was equal to 21,26 ± 0,62 m<sup>2</sup>/g in accordance with data of BET method. There was demonstrated that surface of dendritic deposits have fractal properties. There was computed fractal dimension of specific surface area, and with the aid of scaling ratio was made comparison of measurement findings, obtained by means of different methods.

**Key words:** dendrites, zinc, specific surface area, fractal dimension, chronopotentiometry, impedance spectroscopy.

### ВВЕДЕНИЕ

Электролитические порошки металлов, которые получают из водных растворов, обладают высокоразвитой дендритной структурой. Большинство способов определения площади поверхности включают различные методы адсорбции

и допускают проведение измерений после удаления осадка с электрода, в процессе которого структура претерпевает изменения. Однако для получения электролитических порошков с заданными свойствами необходимо знать, как влияют режимы осаждения на величину удельной поверхности осадка непосредственно в процессе

его формирования. В этом случае на выбор метода накладываются ограничения, связанные с возможностью применения его *in situ*. Результат измерения площади поверхности зависит от природы процесса (адсорбция, гетерогенная реакция или диффузия реагента), который лежит в основе используемого метода определения. Особенно существенно он влияет на величину поверхности дендритных электролитических осадков металла.

Несомненный интерес для оценки поверхности дендритных электролитических осадков цинка непосредственно на электроде представляет использование электрохимических способов – хронопотенциометрии при постоянном токе и импедансной спектроскопии.

Целями настоящей работы были измерение площади поверхности нанокристаллических электролитических дендритных осадков цинка с помощью методов, основанных на различных физико-химических процессах, и разработка подхода, позволяющего сопоставлять результаты, полученные разными способами.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования служили дендритные осадки цинка, полученные электролизом из цинкатного электролита, содержащего 0,3 моль/дм<sup>3</sup> оксида цинка и 4 моль/дм<sup>3</sup> гидроксида натрия. Электролиз проводили при комнатной температуре в гальваностатических условиях. С помощью потенциостата Solartron 1280С задавали ток, превышающий стационарный предельный ток диффузии в 6 раз. Кратность превышения принято называть коэффициентом истощения ( $K_{и}$ ) [1]. В качестве катода использовали цинковую проволоку диаметром 2 мм. Поверхность рабочего электрода перед каждым опытом зачищали наждачной бумагой, промывали дистиллированной водой и сушили. Анодом служил цилиндр из цинка. Осадки получали в течение 5 и 10 мин.

Массу осадка цинка рассчитывали по закону Фарадея:

$$m_{oc} = \frac{A_{Zn}}{2F} ItV_{tZn}, \quad (1)$$

где  $A_{Zn}$  – атомная масса цинка, г/моль;  $I$  – задаваемый ток, А;  $t$  – время электролиза, с;  $F$  – постоянная Фарадея, А · с/моль.

Для определения выхода по току цинка ( $V_{tZn} = 1 - V_{tH_2}$ ) в ходе экспериментов измеряли объем выделившегося водорода [2].

Электрохимические исследования проводили в ячейке, включенной по трехэлектродной схеме. Для оценки площади поверхности дендритного осадка цинка с помощью метода хронопотенциометрии использовали потенциостаты Solartron 1280С и Zive SP5. В качестве электрода сравнения служил цинковый электрод в растворе, из которого происходило электроосаждение.

Измерения импеданса осуществляли с помощью электрохимической станции ИМ-6 в диапазоне частот 1–250 000 Гц. По окончании электролиза дендритный осадок, не отделяя от электрода, отмывали дистиллированной водой и перенесли в ячейку с раствором 0,5 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> для определения импеданса. В качестве электрода сравнения применяли насыщенный хлорсеребряный электрод, а вспомогательным служила платиновая пластина.

Для сравнения различных методов в качестве количественной характеристики поверхности использовали удельную величину ее площади:

$$S_m = \frac{S_{oc}}{m_{oc}} [m^2/g]. \quad (2)$$

Микроструктурные исследования цинкового осадка проводили на электронном сканирующем микроскопе Auriga в Центре коллективного пользования УрФУ.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Определение поверхности дендритного осадка цинка методом хронопотенциометрии (ХПМ)

Анализ хронопотенциограмм, полученных на гладком цинковом электроде [3], показал, что продолжительность переходного времени ( $\tau$ ) при восстановлении ионов цинка из цинкатного раствора связана с плотностью тока ( $i$ ) по уравнению Гирста и Жюльярда:

$$i\sqrt{\tau} = B - Ai, \quad (3)$$

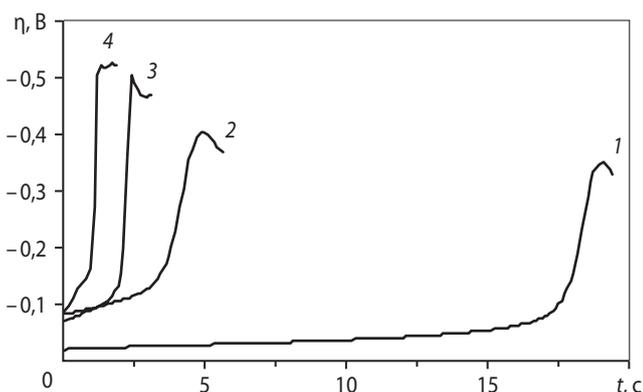
где  $A = 0,217 \text{ с}^{1/2}$  и  $B = 0,116 \text{ А} \cdot \text{с}^{1/2}/\text{см}^2$  – параметры, которые зависят от концентрации и коэффициента диффузии разряжающихся ионов металла

в растворе, а также от скорости химической реакции, предшествующей разряду. Они были использованы для определения площади поверхности дендритного осадка цинка по величине переходного времени и заданному току ( $I$ ):

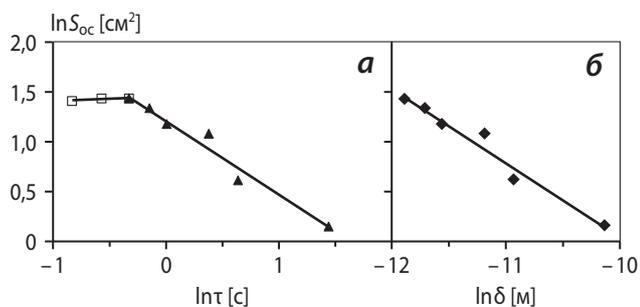
$$S_{oc} = \frac{I\sqrt{\tau} + AI}{B}. \quad (4)$$

В ходе эксперимента электрод после электролиза выдерживали в той же ячейке без тока в течение 10 мин до восстановления концентрации ионов цинка в растворе по всей толщине рыхлого слоя. Затем снимали хронопотенциограммы для определения  $S_{oc}$  при значениях  $K_{и} = 6, 20, 40, 60, 80, 100, 120$  и  $140$  (рис. 1).

В результате были получены зависимости площади поверхности цинковых дендритных осадков от переходного времени (рис. 2, а). В логарифмических координатах заметны 2 характерных участка: линейное изменение  $S_{oc}$  при больших зна-



**Рис. 1.** Примеры хронопотенциограмм, снятых на дендритном осадке цинка, полученном за 5 мин электролиза  
1 –  $K_{и} = 6$ , 2 – 20, 3 – 40 и 4 – 60



**Рис. 2.** Зависимость измеренной площади дендритного осадка цинка от переходного времени (а) и эффективной толщины диффузионного слоя (б)  
Время получения осадка 5 мин

чениях  $\tau$  (малые токи) и практически постоянная величина площади при использовании высоких плотностей тока.

Рост площади дендритного осадка, определяемой методом ХПМ, с увеличением силы тока или уменьшением переходного времени может быть связан с фрактальными свойствами его поверхности. В этом случае величина  $S_{oc}$  как мера фрактального множества зависит от масштаба измерения [4]:

$$S_{oc}(\delta) = N(\delta)\delta^d. \quad (5)$$

Здесь  $N(\delta)$  – количество клеток размером  $\delta \times \delta$ , покрывающих поверхность;  $d$  – топологическая размерность масштабного объекта (для поверхности это квадрат,  $d = 2$ ). Число клеток зависит от масштаба измерения ( $\delta$ ) и фрактальной размерности ( $D$ ) по соотношению  $N(\delta) \sim \text{Const}/\delta^D$ . Окончательно выражение для поверхности дендритов выглядит следующим образом:

$$S_{oc}(\delta) = \frac{\text{Const}}{\delta^D} \delta^d \sim \delta^{d-D}. \quad (6)$$

В качестве масштабного отрезка удобно использовать эффективную толщину диффузионного слоя, которая в нестационарных гальваностатических условиях зависит от времени [5]. Тогда для момента переходного времени можно записать

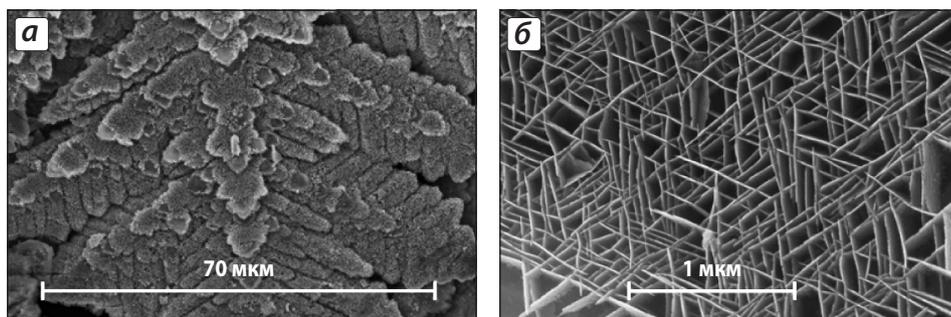
$$\delta = 2\sqrt{\frac{\tau D_i}{\pi}}, \quad (7)$$

где  $D_i = 0,7 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  – коэффициент диффузии ионов цинка.

После логарифмирования (6) получаем скейлинговое соотношение

$$\ln S_{oc} = \ln \text{Const} + (d - D) \ln \delta. \quad (8)$$

Для линейного участка зависимости  $\ln S_{oc} - \ln \delta$  (см. рис. 2, б), соответствующего росту  $S_{oc}$ , свободный член уравнения (8) равен  $-7,445 \pm 0,794$ , а угловой коэффициент  $d - D = -0,748 \pm 0,07$ . При  $d = 2$  фрактальная размерность составила  $2,75 \pm 0,07$ . Высокое значение  $D$  указывает на чрезвычайно развитую поверхность, которая почти полностью заполняет 3-мерное пространство. Этот вывод подтверждают микрофотографии дендритного осадка цинка (рис. 3).



**Рис. 3.** Микрофотографии осадка цинка  
**а** – форма дендритов,  
**б** – микроструктура их поверхности

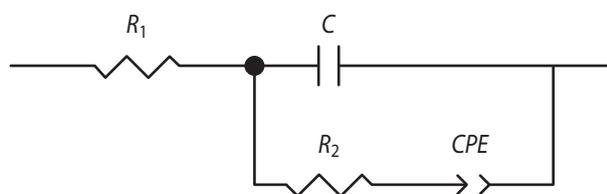
В рамках фрактальной концепции строения поверхности дендритов находит объяснение тот факт, что методом ХПМ даже при очень малых значениях  $\delta$  не удается измерить мелкие детали поверхности, поскольку при больших токах количество осажденного за переходное время металла увеличивается и их покрывает. Можно заключить, что разрешение линейных деталей рельефа, доступных для этого способа, имеет величину  $\sim 6,8$  мкм (точка пересечения двух участков на рис. 2, а). По данным ХПМ удельная поверхность дендритного осадка цинка, полученного за 5 мин электролиза, составила  $S_m = 0,144 \pm 0,002$  м<sup>2</sup>/г.

### Определение поверхности дендритного осадка цинка методом импедансной спектроскопии (ИС)

Для моделирования пористого электрода в индифферентном электролите принята эквивалентная схема (рис. 4), в которой используется элемент постоянной фазы *CPE* для учета распределения емкости двойного слоя на фрактальной поверхности электрода:

$$CPE = T^{-1}(j\omega)^{-p}, \quad (9)$$

где  $T$  – емкостной параметр,  $\Phi \cdot c^{p-1}$ ;  $j = \sqrt{-1}$  – мнимая единица;  $\omega$  – угловая частота переменного тока,  $c^{-1}$ ;  $p$  – экспоненциальный показатель.



**Рис. 4.** Эквивалентная схема импеданса пористого электрода [6]  
 $R_1$  – сопротивление раствора в ячейке;  $C$  – емкость двойного электрического слоя на фронтальной поверхности;  $R_2$  и *CPE* соответствуют элементам импеданса внутри пор

По результатам измерения импеданса гладкого электрода, который наряду с емкостью двойного слоя гладкой поверхности включает реактивную составляющую, обусловленную реакцией, находили емкость его двойного слоя ( $C_{г\text{л}}$ ) и с учетом площади ( $S_{г\text{л}}$ ) определяли удельную емкость [6, 7]:

$$C_{уд} = C_{г\text{л}}/S_{г\text{л}}, \quad (10)$$

которая составила  $7,5 \pm 0,11$  мкФ/см<sup>2</sup>.

После измерения импеданса осадка рассчитывали его общую емкость [6]:

$$\bar{C}_{ДЭС} = T^{1/p}/R_{общ}^{1-1/p}, \quad (11)$$

где  $R_{общ} = R_1$  для гладкого электрода и  $R_{общ} = R_1 + R_2$  для дендритного осадка, причем по результатам измерений  $R_1 \sim 0$ .

Значение  $S_{ос}$  определяли по соотношению емкости дендритного осадка и удельной емкости двойного электрического слоя на гладкой поверхности электрода:

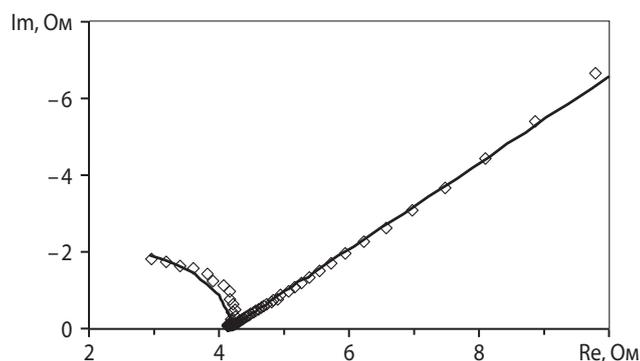
$$S_{ос} = \bar{C}_{ДЭС}/C_{уд}. \quad (12)$$

Параметры эквивалентной схемы (см. рис. 4) подбирали с помощью программного обеспечения приборов Solartron и EC-Lab. Сравнение экспериментальных и расчетных годографов (рис. 5) свидетельствует о хорошей аппроксимации.

Результаты расчетов:

$\bar{C}_{ДЭС}$ , мкФ	..... 9135 ± 263
$R_2$ , Ом	..... 4,17 ± 0,14
$T$ , $\Phi \cdot c^{p-1}$	..... 0,042 ± 0,004
$p$	..... 0,54 ± 0,01
$S_{ос}$ , см <sup>2</sup>	..... 1218 ± 39
$S_m$ , м <sup>2</sup> /г	..... 11,61 ± 0,14

показывают, что величина площади поверхности, доступная для измерения методом ИС, значительно больше, чем при определении путем хронопотенциометрии. Это полностью укладывается в концепцию о влиянии масштабного фактора –



**Рис. 5.** Годограф импеданса цинкового дендритного осадка, полученного за 10 мин электролиза

Метки – экспериментальные данные,  
линия – аппроксимация по принятой эквивалентной схеме

эффективной толщины диффузионного слоя – на разрешающую способность применяемого метода. Действительно, величина  $\delta = \sqrt{D_i/\omega}$ , соответствующая максимальной частоте 250 кГц, составляет  $2,1 \cdot 10^{-8}$  м [8].

В работе С. Лиу с сотр. [9] показано, что фрактальная размерность ( $D$ ) связана с экспоненциальным показателем ( $p$ ) соотношением:  $D = 3 - p$ , отсюда  $D = 2,46 \pm 0,01$ . Найденное ее значение в пределах ошибки опыта отличается от полученного с помощью ХПМ. Это может быть обусловлено как различием методов измерения, так и реальными изменениями в структуре осадков. В целом обе величины указывают на высокую плотность заполнения пространства (см. рис. 3).

### Определение поверхности дендритного осадка цинка методом смачивания

Метод маслосмачиваемости (МЕ) [10], который используют для оценки допустимой концентрации пигмента-наполнителя в связующем композиционного покрытия, дает сравнительную оценку поверхности порошков, полученных разными способами. Измеряемой величиной в этом случае является масса масла, поглощенного определенным количеством порошка. Если поверхность одного типа порошка известна, то при сопоставлении значений МЕ можно определить площадь другого порошка.

Оценку маслосмачиваемости проводили на партии порошка, полученного при 10-минутном электролизе. Индустриальное масло смешивали с навеской порошка на стеклянной пластине посредством перетирания с помощью шпателя.

По данным лаборатории ЗАО «НПХ ВМП» (г. Екатеринбург) цинковый порошок, приготовленный методом испарения–конденсации, имеет значения  $ME = 12,6$  г/100 г и  $S_m = 0,4 \pm 0,1$  м<sup>2</sup>/г. Маслосмачиваемость электролитического дендритного порошка, измеренная в той же организации, составила 65,8 г/100 г и, исходя из этого, его  $S_m = 2 \pm 0,2$  м<sup>2</sup>/г. Очевидно, что при высокоразвитой дендритной поверхности порошка масло не может смочить все детали рельефа, поэтому по величине МЕ нельзя судить обо всей площади поверхности.

### Определение поверхности дендритного осадка цинка методом адсорбции

Широко известен метод БЭТ [11], позволяющий оценивать удельную поверхность пористого твердого тела на основе математического анализа изотермы адсорбции азота. Измерение  $S_m$  цинкового порошка, приготовленного из электроосажденного дендритного цинка методом сухого перетирания, было выполнено на анализаторе Сорби 4.1 в лаборатории физико-химических методов исследования состава вещества ИВТЭ УрО РАН, и ее величина составила  $21,26 \pm 0,62$  м<sup>2</sup>/г.

\* \* \*

Таким образом, значения удельной поверхности дендритных осадков цинка (время электролиза 10 мин), найденные разными способами, существенно отличаются между собой:  $S_m = 0,144 \pm 0,002$  м<sup>2</sup>/г (ХПМ<sup>1</sup>),  $11,61 \pm 0,14$  м<sup>2</sup>/г (ИС),  $2,0 \pm 0,2$  м<sup>2</sup>/г (МЕ) и  $21,26 \pm 0,62$  м<sup>2</sup>/г (БЭТ). Причиной этого является разрешающая способность метода, зависящая от физико-химического процесса, лежащего в его основе. Можно предположить, что ХПМ позволяет определять только электрохимически активную поверхность, доступную для диффузии при эффективной толщине диффузионного слоя  $\sim 7$  мкм. Наибольшую величину  $S_m$  дает метод БЭТ, обладающий разрешением на молекулярном уровне.

Если воспользоваться уравнением (8) с учетом численных значений коэффициентов, соответствующих прямой на рис. 2, б, и подставить в качестве масштабного фактора эффективную толщину диффузионного слоя при частоте 250 кГц

<sup>1</sup> Результат измерений на порошке, полученном при электролизе в течение 5 мин.

( $\delta = 2,1 \cdot 10^{-8}$  м), то получаем  $S_{oc} = 3,23 \cdot 10^{-2}$  м<sup>2</sup>. С учетом массы осадка прогнозируемая удельная поверхность составляет  $13,15 \pm 0,17$  м<sup>2</sup>/г, что достаточно близко к значению, определенному импедансным методом. Величину поверхности, которая примерно соответствует результату измерения по методу БЭТ, можно получить, используя масштабный размер  $\delta = 1 \cdot 10^{-8}$  м, тогда в соответствии с уравнением (8)  $S_m = 22,53$  м<sup>2</sup>/г. Это означает, что поверхность дендритного осадка сохраняет фрактальные свойства вплоть до масштаба 10 нм. На рис. 3, б хорошо различима микроструктура фрагментов, толщина которых  $\sim 15$  нм.

Полученные результаты показывают, что при известной фрактальной размерности поверхности порошка можно оценить рабочую площадь, доступную для контакта со средой при диффузии, адсорбции или механическом смешивании компонентов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе с помощью хронопотенциометрии и импедансной спектроскопии *in situ* измерена поверхность нанокристаллических электролитических дендритных осадков цинка. Удельная поверхность порошка цинка определена также по маслосемкости и методом БЭТ.

Установлено, что поверхность изучаемых порошков обладает фрактальными свойствами, найдена ее фрактальная размерность и получено уравнение, связывающее меру площади поверхности с масштабным фактором.

Получены согласованные результаты между значениями удельной поверхности, измеренной

разными способами, основанные на представлении о масштабном факторе, определяющем решающую способность метода.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ,  
проект № 11-03-00226.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ничипоренко О. С., Помосов А. В., Набойченко С. С. Порошки меди и ее сплавов. М.: Metallurgy, 1988.
2. Патрушев А. В., Останина Т. Н., Рудой В. М. и др. // Тез. докл. 10-й Междунар. науч.-практ. конф. «Покрывается и обработка поверхности» (г. Москва, 26–28 мар. 2013 г.) М.: Изд-во РХТУ, 2015. С. 68.
3. Чертаева А. О., Останина Т. Н., Рудой В. М., Никитин В. С. // Тез. докл. VI Всерос. конф. молодых ученых, аспирантов и студентов «Менделеев 2012» (г. Санкт-Петербург, 3–7 апр. 2012 г.). СПб: Соло, 2012. С. 122.
4. Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991.
5. Багоцкий В. С. Основы электрохимии. М.: Химия, 1988.
6. Tremblay M.-L., Martin M. H., Lebouin C. et al. // Electrochim. Acta. 2010. Vol. 55, № 21. P. 6283.
7. Jurczakowski R., Hitz C., Lasia A. // J. Electroanal. Chem. 2004. Vol. 572. P. 355.
8. Barsoukov E., Macdonald J. R. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications. New Jersey: John Wiley and Sons Inc., 2005.
9. Фракталы в физике: Тр. VI Междунар. симп. по фракталам в физике (г. Триест, Италия, 9–12 июля, 1985 г.) / Под ред. Л. Пьетронеро, Э. Тозатти. М.: Мир, 1988. С. 543–552.
10. Брок Т., Гротэклаус М., Мишке П. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям. М.: Пэйнт-Медиа, 2007.
11. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.