

**ELEKTROHEMIJSKO DOBIJANJE I MORFOLOGIJA ČESTICA
BAKARNOG PRAHA DOBIJENOG PRI RAZLIČITIM REŽIMIMA
ELEKTROLIZE**

**ELECTRODEPOSITION AND MORPHOLOGY OF COPPER POWDER
PARTICLES OBTAINED AT DIFFERENT CURRENT REGIMES**

M. G. Pavlović¹, M. V. Tomić¹, Lj. Pavlović², V. Maksimović³, N. D. Nikolić²

¹Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet, Zvornik, Republika Srpska

²Univerzitet u Beogradu, IHTM-Centar za elektrohemiju, Beograd, Srbija

³Institut za nuklearne nauke, "Vinča", Vinča, Srbija

Izvod

Ispitivan je uticaj različitih režima elektrolize (konstantna i reversna struja) na morfologiju bakarnog praha. Morfologija istaloženog bakarnog praha je proučavana pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM). Diskutovan je efekat katodne i anodne amplitudne gustine struje, odnos katodnog i anodnog vremena kao i vremena katodnog taloženja i anodnog rastvaranja. Pokazano je da parametri koji određuju oblik talasa reversne struje određuju i mikromorfologiju čestica istaloženog bakarnog praha.

Ključne riječi: bakar, elektroliza, morfologija čestica.

Abstract

The effect different deposition regimes (constant and reversing currents), on the powdered copper electrodeposits morphology were investigated. The morphology of electrodeposited copper powder was investigated using a scanning electron microscope (SEM). The effect of the current amplitude, cathodic to anodic time ratio and period of the current wave are discussed. It is shown that the parameters determining the reversing current wave determine the micro-morphology of the copper powder particles deposited.

Key words: copper, electrolysis, morphology of particles.

1. UVOD

Većina zaključaka koji su značajni za prah mogu se proceniti iz veličine (dimenzija) i oblika čestica. Osnova za analizu može biti bilo koja od očiglednih geometrijskih veličina kao što su: realna površina, projektovana površina, maksimalna dimenzija, minimalni poprečni presek ili zapremina. Dimenzije sferne čestice se lako određuju za razliku od dimenzija kod izduženih globularnih, nepravilnih i drugih. Znajući da je elektrolitički dobijeni prah uglavnom nepravilnog (dendritičnog) oblika, jasno je zašto je teško definisati izraz "veličina", jer se jedino sferne (okrugle

čestice) mogu definisati samo prečnikom. Elektrolizom je moguće uspešno proizvesti prahove oko 60 metala. Danas se elektrolizom vodenih rastvora i rastopa dobijaju prahovi bakra, srebra, železa, cinka, nikla, kadmijuma, olova, kalaja, antimona, titana, cirkonijuma, vanadijuma, tantalata, urana, torijuma i dr. Većina metala se dobija primenom rastopljenih elektrolita a oko 20 metala može da se istaloži iz rastvora [1,2]. Kao što je već naglašeno, elektrolitički proizvedeni prahovi imaju visoku čistoću i vrlo su "aktivni" tokom sinterovanja. Međutim, imaju sledeće nedostatke:

- proces zahteva prečišćavanje da bi se izdvojile rezidualne nečistoće iz elektrolita, posebno rezidui soli posle elektrolize rastopljene soli;
- cena elektrolize koja je često visoka;
- proces se ograničava na proizvodnju metalnih prahova u čistom obliku, jer ovom metodom nije moguće proizvesti legirane prahove.

Rezultujući oblik čestica taloga uglavnom je određen brzinom nukleacije i koncentracijom atoma metala koji se taloži. Velike brzine nukleacije i visoke koncentracije metala uobičajeno dovode do glatkih i gustih taloga. Elektroliti kao npr.: rastopljene soli, teže da oblikuju krupne dendritne forme. Da bi se osiguralo direktno taloženje praha na katodi pri visokim strujnim iskorišćenjima treba da budu zadovoljeni određeni uslovi. U zavisnosti od uslova elektrolize, a takođe od prirode metala koji se taloži, mogu se dobiti tri vrste katodnih taloga [3]:

- 1) Čvrsti krti talozi u vidu gustih slojeva, krljušti ili razgranatih kristala, koji se mrve u prah;
- 2) Meki sunderasti talozi (konglomerati sitnih kristala) koji se lako usitnjavaju trljanjem;
- 3) Rastresiti (crni) talozi, koji predstavljaju visoko-disperzne prahove.

Bakar je proučavan daleko više od bilo kog drugog metala i sa teoretske i sa praktične tačke proizvodnje praha. Takođe je industrijska proizvodnja bakarnog praha elektrolitičkim putem daleko veća od proizvodnje bilo kog drugog metalnog praha [3,4]. Bakarni prahovi proizvedeni elektrolizom su visoke čistoće a moguće ih je proizvesti u širokom opsegu osobina tako da mogu da zadovolje mnoge zahteve. Čestice elektrolitičkog bakarnog praha imaju prvenstveno dendritični oblik. Specifična površina prahova je velika ($800-2500 \text{ cm}^2/\text{g}$) a nasipna masa se kreće u opsegu ($0.4-4.7 \text{ g/cm}^3$) [5]. Generalno uzevši, bakarni prahovi se dele na "teške" [nasipne mase ($2.1-2.6 \text{ g/cm}^3$)] i "lake" [nasipne mase ($0.9-1.95 \text{ g/cm}^3$)]. Oblik čestica ima direktan uticaj na nasipnu masu. Laki prahovi su bogato dendritični, nežni i vrlo razgranati, dok su teški jedva dendritični, više globularni, zaokrugljeni sa više-manje grubim površinama. Šta više, nasipna masa značajno utiče na karakteristike finalnih produkata. Glavni parametri pri proizvodnji bakarnog praha elektrolitičkim putem su:

- katodna gustina struje
- sadržaj bakra i sumporne kiseline u elektrolitu
- temperatura elektrolita
- brzina cirkulacije elektrolita
- trajanje perioda rasta praha.

Značajno menjajući ove parametre moguće je dobiti prahove bakra različitih morfoloških oblika, dimenzija i nasipnih masa. Elektrolitički dobijeni bakarni prahovi su okarakterisani

dendritičnom strukturom, visokom čistoćom, niskim sadržajem kiseonika, dobrom otpornošću na oksidaciju i dobrom sinterabilnošću. Cilj ovog rada je dobijanje bakarnog praha određenih morfoloških karakteristika primenom različitih strujno-naponskih režima, odnosno ispitivanje uticaja različitih režima elektrolize (konstantna i reversna struja), na nastajanje i mikromorfologiju čestica bakarnog praha, skenirajućom elektronskom mikroskopijom.

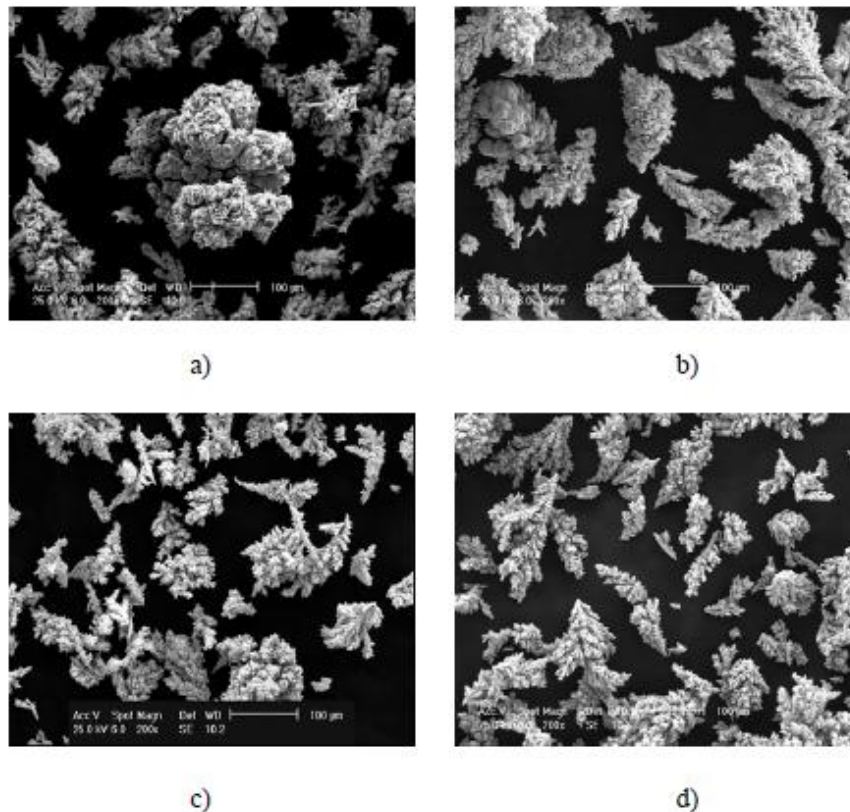
2. EKSPERIMENTALNI DEO

Elektrolit sastava $145 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ i $18 \text{ g/dm}^3 \text{ Cu}^{2+}$ se iz sabirnog rezervoara zapremine 100 dm^3 , pomoću kiselo-otporne pumpe, prebacivao u napojni rezervoar, zapremine 25 dm^3 , iz koga je slobodnim padom punio elektrolitičku ćeliju. Brzina cirkulacije elektrolita iz napojnog rezervoara u elektrolitičku ćeliju se kontrolisala pomoću digitalnog protokomera i iznosila je 2 izmene zapremine ćelije na sat. Iz elektrolitičke ćelije elektrolit se slobodnim padom preko prelivne cevi ponovo vraćao u sabirni rezervoar. Radna temperatura elektrolita se održavala u granicama $48 \pm 2^\circ\text{C}$, pomoću grejača i automatskog termoregulatora [6]. Kao anodni materijal korišćen je katodni bakar iz pogona rafinacije bakra (Bor), prosečnog sastava 99,97% Cu. Broj anoda u ćeliji je 5, dimenzija: (120 x 120 x 10) mm. Međuelektrodno osno rastojanje istoimenih elektroda je iznosilo 60 mm. Kao katodni materijal je korišćen vučeni bakar tipa češlja, sa 4 šipke po katodi; broj katoda 4 a osno rastojanje između šipki 30 mm. Dužina šipke 120 mm, prečnik $\phi = 8 \text{ mm}$. Međuelektrodno osno rastojanje raznoimenih elektroda je iznosilo 30 mm. Po završetku taloženja prah je skidan sa elektroda četkom svakih 30 min. Zatim je dobijen prah ispiran, zaštićen od oksidacije i izvršen je proces stabilizacije i sušenja sa benzoevom kiselinom [39]. Svi elektroliti su spravljani od tehničkih hemikalija i demineralizovane vode. Pri radu sa konstantnom strujom, jednosmerna struja je obezbeđivana iz izvora struje 600 A/12 V i rađeno je pri gustinama struje 7.71, 15.42, 30 i 36 A/dm^2 . Pri radu sa reversnom strujom korišćen je ispravljач od 200 A/15 V, sa mogućnošću rada u milisekundnoj i sekundnoj oblasti. Da bi se ispitaio uticaj strujnog talasa reversne struje na nasipnu masu i morfologiju bakarnog praha, elektrohemijsko taloženje praha izvedeno je u sekundnom području. Amplitudna gustina struje je imala vrednost 18, 24, 30 i 36 A/dm^2 . U svim slučajevima vreme katodnog taloženja je iznosilo 1s, a vreme anodnog rastvaranja 0.4 s. Vreme narastanja praha je u svim eksperimentima iznosilo 30 min, a svi drugi parametri su bili isti kao u slučaju rada sa konstantnom strujom. Nakon procesa stabilizacije i sušenja praha ispitivana je morfologija svih dobijenih taloga pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) JEOL 6460LV pri 25kV.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Poznato je da se metalni prahovi mogu dobiti pri gustinama struje većim od granične difuzione vrednosti [8,9]. U tom slučaju prenapetost taloženja je određena kodepozicijom vodonika. Dakle, što je veća razlika između aktuelne gustine struje i granične difuzione gustine struje za

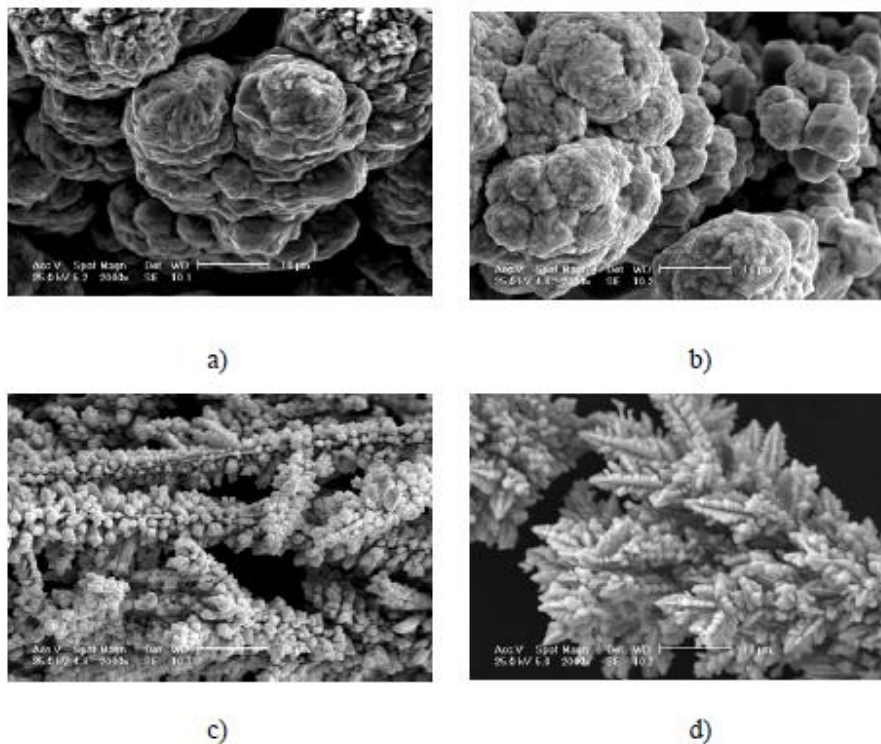
taloženje bakra, veća je i prenapetost taloženja. S druge strane, povećanje prenapetosti ili gustine struje dovodi do povećanja brzine nukleacije [10], kao i do broja mesta koja su pogodna za početak trenutnog dendritičnog rasta [11]. Broj mesta za nukleaciju na početnoj površini je očigledno ograničen, dok nukleacija na zrnima koja rastu može da teče kontinualno. Pretpostavljajući da su zrna praha kao i subčestice zrna produkt daljeg dendritičnog rasta na nukleusima koji su se formirali na početnoj površini i na samim zrnima, respektivno, lako je objasniti dobro poznatu činjenicu da se veličina zrna čestica praha smanjuje sa povećanjem gustine struje [12], kao i veličina subčestica (kao što je pokazano na slikama 1 i 2).



Slika 1. SEM mikrofotografije čestica bakarnog praha dobijenih pri konstantnoj gustini struje. Gustina struje: a) 7.71 A/dm^2 , b) 15.42 A/dm^2 , c) 30 A/dm^2 i c) 36 A/dm^2 . X200.

Poznato je da se na udeo praškastog taloga metala u ukupnoj količini taloga, kao i na veličinu čestica u praškastom talogu može uticati s jedne strane promenom sastava elektrolita, njegove temperature, viskoznosti i hidrodinamike, a sa druge strane izborom režima taloženja (galvanostatski ili potenciostatski). Ukoliko se metal, umesto konstantnom brzinom, taloži periodično promenljivom brzinom, otvaraju se nove mogućnosti za podešavanje veličine i morfologije čestica, varijacijom oblika talasa periodično promenljive prenapetosti ili struje [13]. Sa teorijske tačke gledišta od posebnog je značaja režim pulsirajuće prenapetosti, ali za širu primenu u praksi pogodno je koristiti reversnu struju pravougaonog oblika. Mikrofotografije čestica bakarnog praha dobijene u konstantnom režimu elektrolize, ali pri uveličanju od 2000 puta, prikazane su na

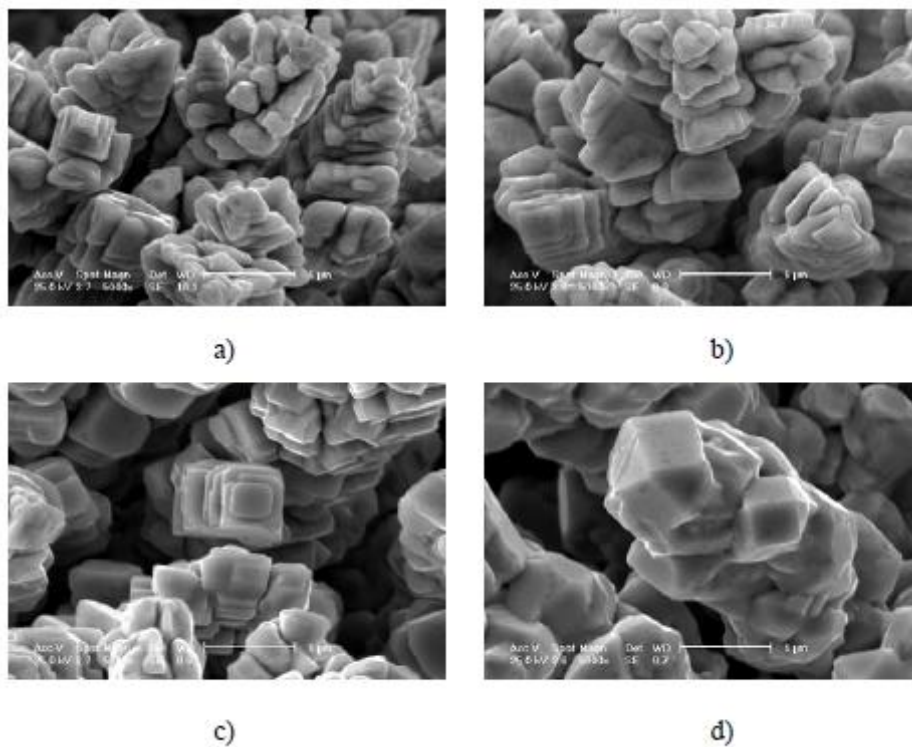
slici 2. Očigledno je da povećanje gustine struje vodi do nastajanja disperznijeg taloga i strukture čestica praha, kao što se i očekuje [12].



Slika 2. SEM mikrofotografije čestica bakarnog praha dobijenih pri konstantnoj gustini struje. Gustina struje: a) 7.71 A/dm², b) 15.42 A/dm², c) 30 A/dm² i d) 36 A/dm². X2000.

Indukciono vreme za početak dendritičnog rasta je jednako prelaznom vremenu u galvanostatskom taloženju pri gustinama struje koje su veće od granične difuzione struje [8,9]. Nesumnjivo, na samom početku taloženja dolazi do formiranja dendrita, dovodeći do velikog povećanja realne površine elektrode, što dovodi do toga da se realna gustina struje taloženja kao i prenapetost taloženja naglo smanjuju. Pri prenapetostima koje su niže od neke kritične vrednosti samo se taloži kompaktan metal na početnoj dendritičnoj strukturi. Usled ovoga čestice praha nemaju dendritičnu strukturu nego strukturu kukuruza. Pri gustinama struje od 7.71 A/dm² i 15.42 A/dm² (slike 2a i 2b), zapaža se da su polikristalne površine veoma rapave, sa puno neravnina tako da postoje idealni uslovi za stvaranje novih nukleusa i rast kristala (mešovita aktivaciono-difuziona kontrola). Sa povećanjem gustine struje na 30 A/dm² i 36 A/dm² (slike 2c i 2d), posmatrano na mikronivou (uvećanje x2000), povećava se udeo difuzione kontrole, čestice postaju dendritičnije, značajno sitnije sa strukturom koja liči na kukuruz. Morfologija bakarnih prahova, koji su formirani u uslovima taloženja reversnim režimom elektrolize, držeći sve ostale uslove elektrolize nepromenjenim, prikazana je na slici 3. Uočljivo je sa slika 2 i 3 da je mikrostruktura zrna taloga, koja su dobijena reversnom i konstantnom strujom, potpuno različita. Čak su i subčestice istaložene istom katodnom gustinom struje (Slike 2c, 2d, 3c i 3d), različite po veličini i strukturi. Subčestice

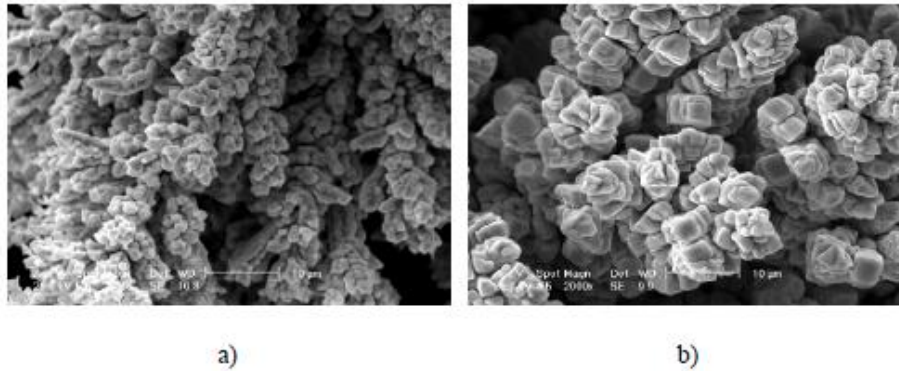
istaložene konstantnom strujom su manje i polkristalinične dok su u slučaju reversne struje one veće i karakterišu ih definisane kristalne pljosni.



Slika 3. SEM mikrofotografije čestica bakarnog praha dobijenih reversnim režimom elektrolize. Odnos katodnog i anodnog vremena 2.5. Vreme katodnog taloženja 1s. Vreme anodnog rastvaranja 0.4s. Katodne (anodne) amplitudne gustine struje i srednje gustine struje: a) $j_k=j_a= 18 \text{ A/dm}^2$, $j_{sr}=7.71\text{A/dm}^2$, b) $j_k=j_a= 24 \text{ A/dm}^2$, $j_{sr}=10.28 \text{ A/dm}^2$, c) $j_k=j_a= 30 \text{ A/dm}^2$, $j_{sr}=12.85 \text{ A/dm}^2$, d) $j_k=j_a= 36 \text{ A/dm}^2$, $j_{sr}=15.42 \text{ A/dm}^2$. X5000.

Poznato je da se [14] izrasline (vrhovi), koje karakteriše mali radijus zakrivljenosti (koje se rastvaraju brže od ravnih delova površina ili tačaka sa većim radijusom), rastvaraju brže za vreme anodnog pulsa rastvaranja, nego one sa većim radijusom zakrivljenosti, zbog uticaja poluprečnika vrha dendrita na reverzibilni elektrodni potencijal [15]. Za vreme taloženja u režimu konstantne struje svi stabilni nukleusi oformljeni na početku, rastu za vreme daljeg (produženog) taloženja; u uslovima režima reversne struje mnogi nukleusi se rastvaraju za vreme anodnih pulseva, omogućavajući dalji rast pri značajno manjem broju mesta rasta. Na ovaj način može se očekivati povećanje u veličini subčestica, u režimu taloženja praha reversnom strujom u poređenju sa taloženjem praha konstantnom strujom. Što je veća amplitudna gustina struje to je i uniformnije rastvaranje elektrodne površine i stvaranje kompaktnije čestice. Polikristalni bakarni talozi se dobijaju pri prenapetostima koje su niže od kritične prenapetosti za početak dendritičnog rasta, ali još uvek u difuziono-kontrolisanom taloženju [16]. Dakle, ova vrsta taloga se može očekivati u produženom taloženju čestica praha zbog smanjenja prenapetosti, usled povećanja realne površine. U režimu taloženja čestica praha reversnom strujom, anodna gustina struje je aktivaciono kontrolisana. Poznato je da j_0 (gustina struje izmene), jako zavisi od orijentacije kristala [17], i

različita je od tačke do tačke na elektrodnoj površini. Budući da se selektivno rastvaranje odigrava za vreme trajanja anodnih pulseva ono proizvodi taloge (zrna) sa definisanim kristalnim pljosnima. Uticaj vremena trajanja reversne struje je ilustrovan na slici 4. Ustanovljeno je da povećanje efektivnog („neto“) vremena dendritičnog rasta odnosno, povećanje perioda talasa reversne struje, dovodi do stvaranja disperznijeg taloga praha [18,19].



Slika 4. SEM mikrofotografije čestica bakarnog praha dobijenih reversnim režimom elektrolize. Odnos katodnog i anodnog vremena 5. Katodna (anodna) amplitudna gustine struje: a) $j_k=j_a=18$ A/dm², $j_{sr}=12$ A/dm². Vreme katodnog taloženja: a) 10s i b) 0.5s. X2000.

Smanjenje anodne amplitudne struje ispoljava se u izrazitom efektu na strukturu subčestica. Kao što se može očekivati iz ranije diskusije, smanjenje anodne amplitudne struje dovodi do formiranja disperznije strukture subčestica [18,19]. Takođe treba naglasiti da smanjenje anodne količine elektriciteta, za vreme jednog ciklusa pri taloženju reversnom strujom, dovodi do promene strukture subčestica, koje su karakterizovane promenom od dobro definisanih kristalnih pljosni do polikristaliničnog taloga.

4. ZAKLJUČAK

Pokazano je da se može uticati na mikromorfologiju subčestica promenom talasa reversne struje, uključujući i promenu u kristalnoj strukturi istaloženih čestica praha.

LITERATURA

- [1] Randall M.German, "Powder Metallurgy Science", Metal Powder Industries Federation, 2nd ed., Princeton, New Jersey, 1994, str. 16-122.
- [2] M.G.Pavlović, K.I.Popov, "Metal Powder Production by Electrolysis", Electrochemistry Encyclopedia, <http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/>, 2005.
- [3] A.Calusaru, "Electrodeposition of Metal Powders", Materials Science Monographs, 3, Elsevier, Amsterdam - Oxford - New York, 1979, 333-342.
- [4] T.A.Novikova, "Mednye poroshki", Izd. Metallurgizdat, Moskva, 1962, str. 21-64.

- [5] E.Peissker, *International Journal of Powdered Metallurgy and Powder Technology*, 20 (1984) 87.
- [6] M.G.Pavlović, Lj.J.Pavlović, E.R.Ivanović, V.Radmilović, K.I.Popov, *J. Serb. Chem. Soc.*, 66(2001)923.
- [7] M.G.Pavlović, Lj.J.Pavlović, I.D.Doroslovački, N.D.Nikolić, *Hydrometallurgy*, 73(2004)155.
- [8] K.I.Popov, M.G.Pavlović, M.D.Maksimović, *J.Appl.Electrochem.*, 12 (1982) 525.
- [9] O.Kudra, M.E.Lerner, *Ukrain. Khim. Zh.*, 17(1951)890.
- [10] I.Gucov, *Izv. Inst. Fizickochim. Bulg. Akad. Nauk*, 4(1964)69.
- [11] K.I.Popov, M.G.Pavlović, "Electrodeposition of metal Powders with Controlled Particle Grain Size and Morphology", in "Modern Aspects of Electrochemistry", Vol. 24, (Eds. R.E.White, B.E.Conway and J.O'M.Bockris), Plenum Press, New York, 1993, str. 299-391.
- [12] N. Ibl, "The Formation of Powdered Metal Deposits", in "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", (Eds. P.Delahay and C.W.Tobias), Vol. 2, Interscience, New York, 1962, str. 50-68.
- [13] K.I.Popov, M.D.Maksimović, in "Modern Aspects of Electrochemistry", Vol. 19 (Eds. B.E.Conway, J.O'M. Bockris and R.E.White), Plenum Press, New York, 1989, str. 193.
- [14] K.I.Popov, M.G.Pavlović, G.Ž.Remović, *J.Appl.Electrochem.*,21 (1991) 743.
- [15] J.L.Barton, J.O'M.Bockris, *Proc. Roy. Soc., London*, A 268 (1962) 485.
- [16] K.I.Popov, Lj.J.Pavlović, M.G.Pavlović, M.I.Čekerevac, *Surf. Coat. Tehnol.*, 35(1988) 39.
- [17] A.Damjanović, *Plating*, 52(1965)1017.
- [18] M. G . Pavlović, K. I. Popov, G. Ž. Remović, V. P . Komnenić, Ž. V. Štrbački, *Hydrometallurgy*, 35 (1994) 267.
- [19] M. G . Pavlović, K. I. Popov, Lj.J.Pavlović, E.R.Ivanović, V.D.Jović, *Mat. Sci. Forum*, 453-454(2004)393.