

سینتیک فرآیند الکترووینینگ کبالت از حمام سولفاتی

محمد نوشه^۱ و حسین یوزباشی زاده^۲

۱- دانشجوی دکتری، دانشگاه صنعتی شریف و هیأت علمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد زنجان

۲- استاد، دانشگاه صنعتی شریف

nusheh@mehr.sharif.edu

چکیده

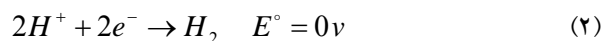
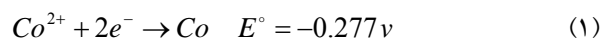
امروزه فلز کبالت عمدتاً از طریق فرآیند الکترووینینگ محلول سولفاتی آن تولید می‌شود. با توجه به رقابت موجود بین رسوب‌دهی فلز کبالت و تصاعد گاز هیدروژن در کاتد در حین فرآیند احیا در حمام سولفاتی، بررسی مکانیزم رسوب‌دهی و سینتیک فرآیند از اهمیت به‌سزایی برخوردار است. در این پژوهش، مطالعه‌ای اجمالی بر سینتیک فرآیند الکترووینینگ کبالت و مکانیزم واکنش‌های درگیر در حین رسوب‌دهی انجام شده است. نتایج حاکی از آن است که رسوب‌دهی کبالت از طریق احیای هیدروکسیدها که ترکیبات میانی محسوب می‌شوند، انجام می‌گیرد. اثر پارامترهایی نظیر دما و نرخ روبش پتانسیل بر فرآیند الکترووینینگ کبالت با استفاده از روش ولتامتری سیکلی مورد بررسی و پژوهش قرار گرفته است. همچنین با استفاده از نتایج حاصل از آزمایشات، مقادیر ضریب نفوذ و ثابت سرعت واکنش اندازه‌گیری و محاسبه شده‌اند.

واژه‌های کلیدی:

کبالت، الکترووینینگ، سینتیک، مکانیزم، ولتامتری سیکلی.

۱- مقدمه

الکتروولیت اصلی در الکترووینینگ کبالت، محلول سولفاتی یا کلریدی آن می‌باشد. در الکترووینینگ کبالت از یک محلول سولفاتی، استفاده از برخی افزودنی‌ها نظیر اسید بوریک ضروری می‌باشد [۱ و ۲]. در طی فرآیند، کبالت بر روی کاتد رسوب داده می‌شود که همزمان با آن گاز اکسیژن در آند آزاد می‌گردد. در این محلول‌ها واکنش‌های اصلی زیر در کاتد اتفاق می‌افتد:



به دلیل نجیب‌تر بودن کبالت نسبت به یون هیدروژن (دارا بودن پتانسیل احیایی استاندارد منفی‌تر)، تصاعد گاز هیدروژن بر رسوب‌دهی کبالت مقدم می‌شود. تصاعد هیدروژن واکنش (۲)، در رقابت با فرآیند رسوب‌دهی کبالت واکنش (۱) بوده که مطلوب نمی‌باشد و سبب اتلاف جریان شده و بایستی به حداقل میزان خود برسد. همچنین تصاعد هیدروژن، سبب تشکیل یون‌های OH^{-} بر سطح کاتد شده و منجر به افزایش pH به صورت موضعی در لایه نفوذی می‌شود [۳].

مختلفی تشکیل شده و منجر به افزایش pH در سطح کاتد می‌شوند [۳].

همان‌طور که در قبل اشاره شد، احیای هیدروژن بر رسوب‌دهی کبالت مقدم می‌باشد. بنابراین مطالعه مکانیزم فرآیند بسیار حائز اهمیت است. علی‌رغم تحقیقات وسیع انجام شده در زمینه الکترووینینگ کبالت از حمام‌های سولفاتی [۱۳-۶]، اطلاعات محدودی در زمینه مکانیزم و سینتیک فرآیند در دست می‌باشد. در این پژوهش، مطالعه‌ای جامع بر فرآیند الکترووینینگ کبالت از حمام سولفاتی صورت پذیرفته است. همچنین پارامترهای سینتیکی با استفاده از روش‌های مطمئن و مناسب نظیر روش ولتامتری سیکلی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته‌اند.

۲- روش تحقیق

تجهیزات به کار رفته در انجام آزمایشات عملی به شرح زیر می‌باشند:

۱- دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات مدل EG&G A ۲۳۷ ساخت مؤسسه پرینستون که با استفاده از نرم‌افزار آنالیز خوردگی مدل ۳۵۲ کنترل می‌شود (شکل ۱).

۲- الکتروود مرجع کالومل (SCE) ساخت فیشر

۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل XL30 ساخت شرکت فیلیپس، مجهز به آنالیز EDX

جهت آماده‌سازی الکتروولیت، نسبت مشخصی از سولفات کبالت و اسید بوریک با غلظت‌های به ترتیب ۶۰ و ۳۰ گرم بر لیتر مصرف گردیدند. جهت محلول‌سازی از آب سه بار تقطیر و مواد شیمیایی با درجه خلوص آزمایشگاهی استفاده گردید.

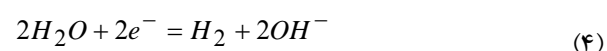
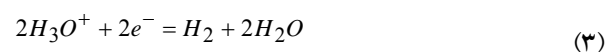
pH محلول توسط pH متر EDT اندازه‌گیری شده و با افزودن میزان کافی از اسید سولفوریک (H_2SO_4) بر روی عدد ۴ تنظیم گردید.

آزمایشات ولتامتری سیکلی با استفاده از یک سل سه الکتروودی رایج در این زمینه انجام شدند (شکل ۱). الکتروود کاری در این سیستم (زیر لایه) از جنس سیم پلاتینی با سطح ظاهری ۰/۱۷

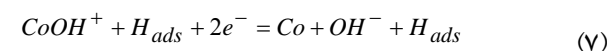
با توجه به اینکه کبالت و نیکل هر دو به یک گروه تعلق داشته و از پتانسیل استاندارد مشابهی برخوردار می‌باشند، انتظار می‌رود از مکانیزم مشابهی نیز در حین رسوب‌دهی الکتروشیمیایی تبعیت نمایند. در مطالعات انجام شده توسط پژوهشگران، رسوب‌دهی الکتروشیمیایی نیکل از طریق تشکیل یون‌های $NiOH^+$ گزارش گردیده است.

هویسلر^۱ [۴]، اسکویر^۲ و ویناند^۳ [۵]، مکانیزم مشابهی را برای رسوب‌دهی کبالت پیشنهاد داده‌اند، که طبق آن فرآیند از طریق تشکیل یون $CoOH^+$ به تنهایی و یا تشکیل یون $CoOH^+$ و ترکیب $Co(OH)_2$ به‌طور همزمان، پیشرفت خواهد کرد.

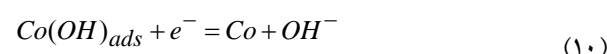
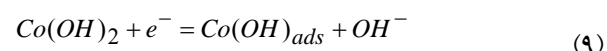
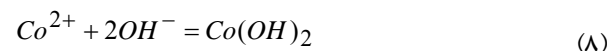
تغییرات pH در مجاورت کاتد و رسوب‌دهی کبالت از طریق مکانیزم هیدروکسیدها طی انجام واکنش‌های سری زیر توجه می‌شود:



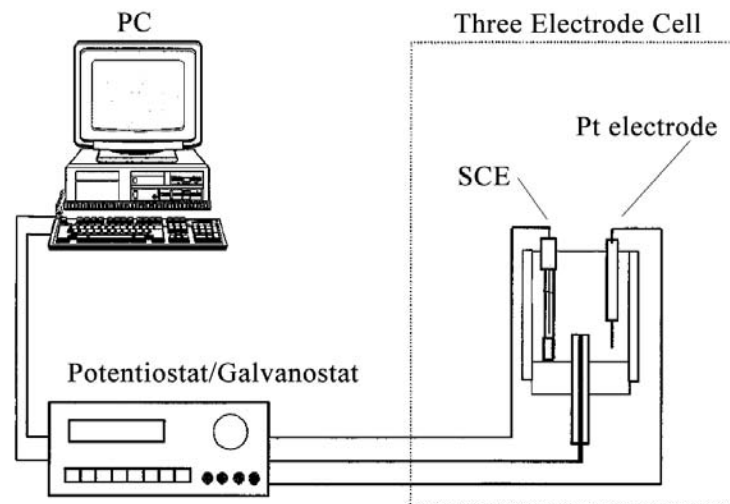
در pH کمتر، سطح کاتد از هیدروژن پوشیده شده و واکنش به‌صورت زیر پیشرفت می‌کند:



یون‌های Co^{2+} از طریق واکنش (۵) هیدرولیز می‌شوند. در pHهای بیشتر (۴ الی ۴/۵)، واکنش‌ها طبق مراحل زیر پیشروی می‌کنند:



با توجه به واکنش‌های فوق، فرضیه رسوب‌دهی کبالت از طریق ترکیبات هیدروکسیدی آن محتمل به نظر می‌رسد. واکنش‌های (۳ الی ۱۰) نشان می‌دهند که یون‌های OH^- از طریق واکنش‌های



شکل (۱): سیستم به کار رفته جهت انجام آزمایشات (سل سه الکترودی).

نمودار نماینده ولتاموگرام‌های سیکیلی نسبت به SCE، در محلول‌های سولفات کبالت با غلظت ۶۰ گرم بر لیتر در نرخ‌های روبش ۲۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه تحت دمای محیط در شکل (۲) نمایش داده شده است. در حین روبش در جهت منفی، جریان یک‌بار به تندی با شروع جوانه‌زنی کبالت افزایش می‌یابد.

منحنی‌ها حاکی از آن می‌باشند که احیای کبالت بر SCE برای نرخ روبش‌های ۲۰ و ۲۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه به ترتیب در پتانسیل‌های ۷۵۰- و ۸۰۰- میلی‌ولت شروع می‌شوند. به دلیل تصاعد هیدروژن، یک افزایش در میزان دانسیته جریان در پتانسیل‌های کاتدی تر مشاهده می‌شود و هیچگونه محدودیتی در دانسیته جریان به چشم نمی‌خورد.

تعدادی از آزمایشات نیز در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام پذیرفت که نتایج به دست آمده، مشابه با نتایج حاصل در دمای محیط بودند و تغییر قابل ملاحظه‌ای در منحنی‌ها به وقوع نپیوست. انتظار می‌رود که با افزایش دمای الکترولیت، واکنش رسوب‌دهی بهبود یابد.

سانتی‌متر مربع و آند از جنس ورق پلاتینی با سطحی در حدود ۱۰ برابر بزرگتر از سطح کاتد، به کار گرفته شدند.

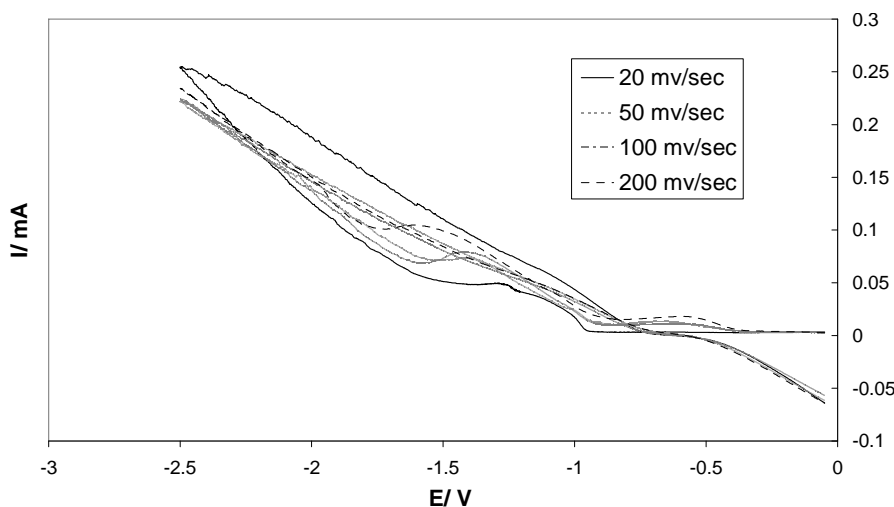
کلیه مقادیر پتانسیل نسبت به مرجع الکتروکاتالیز کالومل اشباع (SCE) اندازه‌گیری و گزارش شده‌اند. سیستم الکترودی مذکور به دستگاه EG&G متصل شده که برای انجام آزمایشات ولتامتری بر روی محلول سولفات کبالت تنظیم گردیده است. نتایج با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات ثبت می‌گردند. مقادیر جریان و ولتاژ به صورت منظم در یک رایانه ذخیره می‌شوند.

تمامی آزمایشات در دمای محیط انجام پذیرفته‌اند، به استثنای آزمایشاتی که در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به منظور بررسی اثر دما بر نحوه انجام واکنش‌ها صورت پذیرفته‌اند.

۳- نتایج و مباحث

۳-۱- ولتامتری سیکیلی

در ابتدا رسوب‌دهی کبالت با استفاده از ولتامتری سیکیلی مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. اثر پارامترهای الکترولیز بر پلاریزاسیون به صورت تک سیکیلی در شکل (۲) نشان داده شده است.



شکل (۲): ولتاموگرام‌های سیکلی برای رسوب‌دهی کبالت بر سطح پلاتین از محلول سولفاتی - بوراتی، در نرخ روبش‌های ۲۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه در دمای محیط.

نشان داده شده‌است، ولتاژ در نرخ ۲۰ میلی‌ولت بر ثانیه بین صفر الی ۲/۵- ولت در مقابل SCE روبش می‌شود. جریان کاتدی نیز در سیکل پیش‌رو (صفر الی ۲/۵- ولت) نشان‌دهنده رسوب Co^+ بر سطح پلاتین می‌باشد. همچنین مشاهده می‌شود که افزایش نرخ روبش پتانسیل، سبب جابجایی پیک‌های احیای کبالت به سمت پتانسیل‌های منفی‌تر و مصرف جریان بیشتر می‌شود. این رفتار را می‌توان به احیای برگشت‌ناپذیر کبالت از حمام سولفات - بورات نسبت داد.

پارامترهای الکتروکرومینگ در سیستم سولفاتی (جدول ۱)، با استفاده از تئوری الکتروکرومینگ برگشت‌ناپذیر تعیین گردیده است که توسط نیکلسون^۵ و شین^۶ [۱۴]، مطرح شده و به شرح زیر می‌باشد:

$$|E_p - E_{p/2}| = \frac{48}{\alpha_C n_\alpha} \text{ mV} \quad (11)$$

$$i_p = - (2.99 \times 10^5) n (\alpha_C n_\alpha)^{1/2} C_o^\infty D_o^{1/2} \nu^{1/2} \quad (12)$$

$$E_p^C = K - \frac{2.3RT}{2\alpha_C n_\alpha F} \log \nu \quad (13)$$

$$K = E_c^\theta - \frac{RT}{\alpha_C n_\alpha F} \left(0.78 - \frac{2.3}{2} \log \left(\frac{\alpha_C n_\alpha F D}{k^{\theta 2} RT} \right) \right) \quad (14)$$

با این وجود، اثبات گردید که واکنش تصاعد هیدروژن نیز در دماهای بیشتر، آسان‌تر اتفاق خواهد افتاد. جهت تعیین اینکه اثر مذکور بر میزان حصول در واکنش رسوب‌دهی کبالت غلبه خواهد کرد یا خیر، می‌بایست بازده جریان را در دماهای مختلف محاسبه نمود. این چنین فرض می‌شود که کبالت و هیدروژن در ابتدا هر دو به صورت کاتدی لایه‌گذاری شده و سپس تنها کبالت است که به صورت آندی حل می‌شود.

به محض معکوس نمودن جهت روبش، جریان کاهش یافته و به صفر می‌رسد. سپس جریان با توجه به انحلال کبالت راسب شده آندی می‌شود. در طی معکوس‌سازی جهت روبش، در نرخ روبش‌های ۲۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه، دو پیک آندی در منحنی‌ها مشاهده می‌شود، درحالی‌که در منحنی مرتبط با نرخ روبش ۲۰ میلی‌ولت بر ثانیه تنها یک پیک جریان آندی به چشم می‌خورد. برخی پژوهشگران [۶]، دو پیک آندی مشاهده شده در منحنی‌ها را به انحلال کبالت از دو فاز هیدروکسیدی مختلف که در قبل به آنها اشاره گردید، نسبت داده‌اند.

همچنین پیک‌های چندتایی مشابهی در این زمینه توسط الشریف^۴ مشاهده گردیده‌است [۶]. همان‌طور که در شکل (۲)

که E_p مقدار پتانسیل پیک و $E_{p/2}$ مقدار پتانسیل در مکانی است که $i=i_{p/2}$ در LSV می‌باشد. همچنین، i_p جریان در نقطه پیک، αn_c ضریب انتقال، n_α تعداد الکترون‌های درگیر در مرحله تعیین واکنش، C_0^∞ غلظت بالک، v نرخ روبش پتانسیل، D ضریب نفوذ و k^0 ثابت سرعت غیرهمگن استاندارد می‌باشند. همان‌طور که در شکل (۳) نشان داده شده، در نرخ روبش‌های پتانسیل کم، یک ولتاموگرام سیکلی برگشت‌پذیر به‌ثبت می‌رسد.

بنابراین، نرخ انتقال الکترون از انتقال جرم بیشتر می‌باشد. همان‌طور که بر نرخ روبش افزوده می‌شود، در همین حین نرخ انتقال جرم افزایش یافته و به‌رقمی قابل مقایسه با نرخ انتقال الکترون می‌رسد و یک ولتاموگرام سیکلی برگشت‌ناپذیر به‌ثبت می‌رسد. با توجه به شکل (۲) و با استفاده از رابطه (۱۱)، αn_c برای احیای برگشت‌ناپذیر کاتیون‌های کبالت از محلول سولفاتی - بوراتی محاسبه می‌شود. با رسم i_p برحسب $(v)^{1/2}$ در شکل (۴)، پارامترهای سینتیک الکترووینینگ با توجه به روابط (۱۲) الی (۱۴) محاسبه می‌شوند.

سرانجام، مقادیر محاسبه شده ثابت سرعت واکنش غیرهمگن استاندارد و ضریب نفوذ کاتیون‌های کبالت در حین الکترووینینگ در جدول (۱) محاسبه و نمایش داده شده‌اند. بر اساس این یافته‌ها، می‌توان نتیجه گرفت که در نرخ‌های روبش پایین و یا پتانسیل‌های اضافی کم، الکترووینینگ کبالت تحت فرآیند کنترل انتقال الکترونی انجام می‌شود.

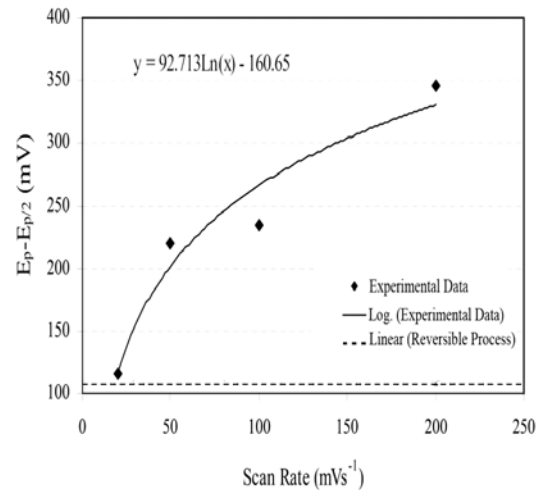
درحالی‌که در نرخ‌های روبش بالاتر و یا پتانسیل‌های اضافی بیشتر، الکترووینینگ کبالت تحت فرآیند کنترل نفوذی پیشروی می‌نماید. اگر چه، مطالعه دقیق‌تر فرآیند الکتروکریستالیزاسیون کبالت از محلول سولفاتی - بوراتی نیازمند به‌انجام آنالیز کروماتوگرافی می‌باشد.

۳-۲- مورفولوژی

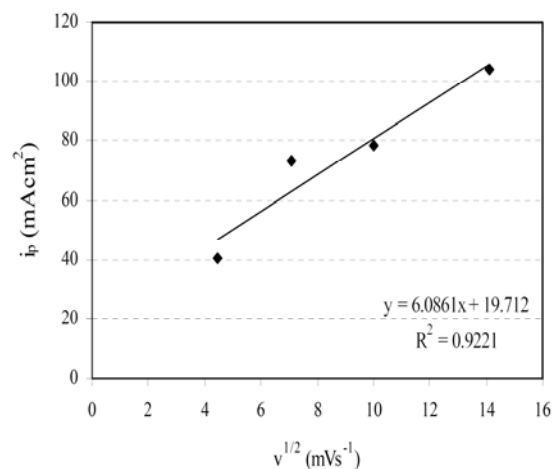
مورفولوژی‌های متفاوتی از الکترووینینگ کبالت از محلول‌های سولفاتی به‌دست آمده‌است. دمای الکترولیت اثر قابل توجهی بر شکل رسوبات به‌جا خواهد گذاشت. مورفولوژی نامرغوب و

جدول (۱): پارامترهای سینتیک حاصل از پیک‌های منحنی احیای کبالت در محلول سولفات - بورات.

پارامترهای سینتیک	
۰/۱۵	αn_α
$6/7 \times 10^{-6}$	ضریب نفوذ، $D(\text{cm}^2/\text{s})$
$9/05 \times 10^{-3}$	ثابت سرعت، $k_s(\text{cm/s})$



شکل (۳): نمودار $E_p - E_{p/2}$ بر حسب نرخ روبش (v) برای رسوب‌دهی کبالت از محلول سولفات - بورات تحت نرخ‌های مختلف از ۲۰ الی ۲۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه.



شکل (۴): نمودار i_p بر حسب $v^{1/2}$ حاصل از منحنی‌های رسوب‌دهی کبالت از محلول سولفاتی - بوراتی تحت نرخ‌های روبش ۲۰ الی ۲۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه.

آنالیز EDX از رسوب خالص فلزی (۹۹/۹ درصد) تشکیل شده بر سطح کاتد در شکل (۶) نمایش داده شده است.

۴- نتیجه گیری

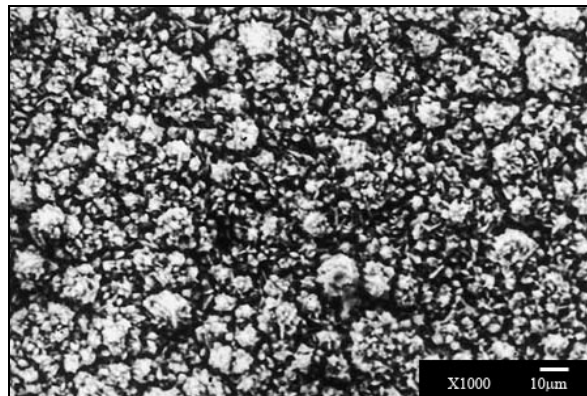
در این پژوهش الکترووینینگ کبالت از محلول‌های سولفاتی مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. می‌توان نتیجه گرفت که دما اثر ناچیزی بر مکانیزم فرآیند دارد. اگر چه، به کارگیری دماهای بیشتر اثر نامطلوبی بر مورفولوژی خواهد گذاشت.

در نرخ‌های روبش پایین و یا پتانسیل‌های اضافی کم، الکترووینینگ کبالت تحت فرآیند کنترل انتقال الکترونی انجام می‌شود. درحالی‌که در نرخ‌های روبش بالاتر و یا پتانسیل‌های اضافی بیشتر، الکترووینینگ کبالت تحت فرآیند کنترل نفوذی پیشروی می‌نماید.

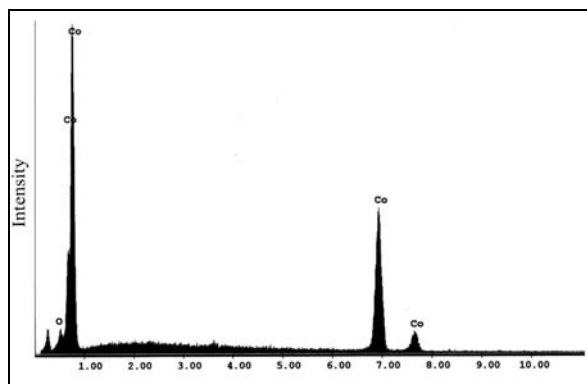
همچنین مقادیر ثابت سرعت غیرهمگن استاندارد و ضریب نفوذ کاتیون‌های کبالت در حین فرآیند الکترووینینگ به ترتیب معادل $۹/۰۵ \times ۱۰^{-۳}$ سانتی‌متر بر ثانیه و $۶/۷ \times ۱۰^{-۶}$ سانتی‌متر مربع بر ثانیه توسط روش ولتامتری سیکلی محاسبه و گزارش گردیدند.

۵- مراجع

- [1] J. Yahalom, O. Zadok and J. Mat, Sci 22, pp. 499-503, 1987.
- [2] Yahalom et al., US Patent, No. 4, pp. 652-348.
- [3] F. Lantelme, A. Seghioier and A. Derja, J. Appl. Electrochem, No. 28, pp. 907, 1998.
- [4] K. E. Heusler, Ber. Bunsen-Ges, No. 71, pp. 620, 1967.
- [5] J. Scoyer and R. Winand, "Symp. Proceedings, Chloride Hydrometall", Proc., Int. Symp. Benelux Metall, Brussels, Belgium, No. 26-28, pp. 294-318, Sept, 1977.
- [6] N. Pradhan, U. N. Dash and S. C. Das, Hydrometallurgy, No. 62, pp. 1-10, 2001.
- [7] P. Louis, B. Kalala and T. Shungu, "Extractive Metallurgy of Ni and Co", (Edited by G. P. Tyroler and C. A. Landolt) The Metallurgical Society Inc, pp. 531, 1988.
- [8] N. Pradhan, T. S. Subbaiah and C. Das, "Journal of Applied Electrochemistry", No. 27, pp. 713-719, 1997.
- [9] A. E. Elsherief, Journal of Applied Electrochemistry, No. 33, pp. 43-49, 2003.



شکل (۵): تصویر SEM از رسوب کبالت حاصل از محلول ۶۰ g/l تحت جریان ۵۰ میلی‌آمپر و دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد.



شکل (۶): آنالیز EDX از رسوب کبالت حاصل از محلول ۶۰ g/l تحت جریان ۵۰ میلی‌آمپر و دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد.

رسوبات شکننده در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد و به‌ویژه در دانسیته جریان‌های کمتر حاصل می‌گردد. الکترووینینگ کبالت از محلول‌های با غلظت ۶۰ گرم بر لیتر تحت دانسیته جریان ۱۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع و دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد نامرغوب، شکننده و بی‌کیفیت محسوب می‌شوند. میزان پوشش زیر لایه بسیار سطحی بوده و رسوبات به آسانی از سطح زیر لایه جدا می‌شوند.

در دانسیته جریان ۵۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع، رسوبات همواری به‌دست خواهد آمد (شکل ۵). رسوب حاصل، شامل دانه‌های رشد یافته با کریستال‌های مجزا و بدون بافتی مشخص می‌باشند.

۶- پی نوشت

- 1- Heusler
- 2- Scoyer
- 3- Winand
- 4- Elsherief
- 5- Nicholson
- 6- Shain

- [10] B. C. Tripathy, P. Singh and D. M. Muir, Materials Transactions, Vol. 32, No. 3, pp. 395-399, June, 2001.
- [11] N. Pradhan, P. Singh, B. C. Tripathy and S. C. Das, Minerals Engineering, No. 14, pp. 775-783, 2001.
- [12] K. G. Mishra, P. Singh and D. M. Muir, Hydrometallurgy, No. 65, pp. 97-102, 2002.
- [13] C. Lupi and D. Pilone, Minerals Engineering, No. 14, pp. 1403-1410, 2001.
- [14] R. S. Nicholson and I. Shain, Analyt. Chem, Vol. 36, No. 4, pp. 706-723, 1964.

