

Lidia BURZYŃSKA*, Piotr ŻABIŃSKI*, Andrzej KOWAL**

ZASTOSOWANIE MIKROSKOPII AFM W ANALIZIE TOPOGRAFII POWIERZCHNI PODCZAS ANODOWEGO ROZTWARZANIA SIARCZKU MIEDZI (I)

Elektrolityczne roztwarzanie anod z siarczku miedzi (I) (Cu_2S) prowadzi do zmian składu fazowego warstw powierzchniowych elektrody. W trakcie przebiegu reakcji na anodzie pojawia się siarczek miedzi (II) (CuS) a następnie siarka elementarna. Roztwarzanie Cu_2S i CuS biegnie przy innych parametrach elektrolizy. Zmiany składu fazowego powodują zmiany wyglądu powierzchni elektrody. Zmiany te badano w zależności od stosowanej anodowej gęstości prądowej stosując mikroskop AFM. Stwierdzono, że stopień rozwinięcia powierzchni charakteryzowany przez jej szorstkość zmniejsza się wraz z obniżaniem anodowej gęstości prądowej. Dla tego heterogenicznego w obrębie fazy stałej układu spowodowane jest to prawdopodobnie różnicami szybkości biegu równoległych reakcji anodowego roztwarzania Cu_2S i CuS w zależności od stosowanej anodowej gęstości prądu. Przy niskich gęstościach prądu szybkości roztwarzania obu siarczków są porównywalne. W wyniku stosowania wysokich gęstości prądu następuje zatrzymanie biegu reakcji w momencie pojawienia się na powierzchni warstewki CuS . Bardzo niska szybkość jej roztwarzania w tych warunkach powoduje skok potencjału elektrody.

WSTĘP

Elektrolityczne otrzymywanie niklu bezpośrednio z siarczków od wielu lat jest stosowane na skalę przemysłową (Renzoni i in., 1958; Spence i in., 1964; Goble i in., 1986). Prowadzone są badania nad przeniesieniem tego procesu do elektrorafinacji miedzi, to znaczy prowadzenie elektrolizy z zastosowaniem anod siarczkowych.

Pomysł elektrolitycznego roztwarzania siarczków metali zaproponował Marchese (1882). W trakcie elektrolizy jon metalu przechodzi do roztworu a siarka siarczkowa utlenia się do siarki elementarnej i pozostaje na anodzie w postaci szlamu. Badania jednak wykazały, że siarczek miedziawy, półprodukt pirometalurgicznej obróbki minerałów miedzionośnych, nie roztwarza się anodowo bezpośrednio do siarki elementarnej i jonów miedzi jak zakładał Marchese. Brennet i in., (1974) stwierdzili, że roztwarzanie Cu_2S biegnie przez szereg faz stopniowo zubożanych w miedź. Po

*Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Metali Nieżelaznych, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków.

**Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, ul. Niezapominajek 1, 30-239 Kraków.

roztworzeniu około 50% masy miedzi z warstw powierzchniowych i przypowierzchniowych całą powierzchnię elektrody pokrywa warstewka kowelinu (CuS) (Mao i in., 1983). Jego roztwarzanie biegnie przy innych parametrach elektrolizy. Hipoteza taka wynika pośrednio z pracy Mao i in. Roztwarzali oni anody proszkowe z siarczku miedzi (I). W ich układzie pomiarowym anody były zawieszane pionowo. Aby zapobiec przemieszczaniu się proszku zastosowali diafragmę z materiału włókienniczego. Autorzy ci w badaniach stosowali duże naważki (ok. 500 g) proszku. Gęstości prądowe przeliczali na powierzchnię diafragmy. Pracowali oni przy anodowych gęstościach prądu około 400 A/m^2 . Rzeczywista gęstość prądu ze względu na masę i rozwinięcie powierzchni próbki była nieporównywalnie mniejsza. Uzyskiwali wówczas około 87% miedzi roztworzonej z materiału anody. Uzyskanie takiego wyniku byłoby niemożliwe gdyby faza CuS nie roztwarzała się, była pasywną. Roztwarzanie CuS przy wysokich anodowych gęstościach prądu powoduje szybki skok potencjału w kierunku wartości elektrododatnich. Wystąpienie skoku potencjału jest w literaturze przypisywane niskiej szybkości jego roztwarzania. Teorie wyjaśniające przyczyny wolnego roztwarzania CuS zakładają jego odmienną budowę krystaliczną (Crundwell, 1988), powstanie cienkiej warstewki tlenkowej (Hillrichs i in., 1983) lub blokowanie powierzchni reakcji przez siarkę elementarną (Ghali i in., 1982). Hipoteza o blokowaniu powierzchni reakcji przez warstewkę tlenkową wydaje się bardzo mało prawdopodobna, gdyż tlenki miedzi są dobrze roztwarzalne w elektrolitach stosowanych w elektorafinacji miedzi.

Prezentowana praca opisuje wyniki badań zmian struktury powierzchni elektrody siarczkowej roztwarzanej prądem o różnej anodowej gęstości w stałej temperaturze 60°C .

METODYKA POMIARÓW

Siarczek miedziawy syntetyzowano przez prażenie proszku miedzi i siarki elementarnej cz.d.a. w tyglu grafitowym. Proszek miedzi i siarkę zmieszano z 25% nadmiarem siarki w stosunku do stechiometrii siarczku (Cu_2S). Tak sporządzoną mieszaninę wprowadzano porcjami do tygla nagrzanego do 1250°C . Następową syntezą i topieniem siarczku. Następnie tygiel schładzano w atmosferze azotu. Uzyskany wlewek oczyszczano od zgarów i cięto mechanicznie. W celu uniknięcia deformacji powierzchni siarczku związanej z ich mechaniczną obróbką sporządzano przełomy próbek. Tak przygotowane próbki roztwarzano anodowo. Wykonano dyfrakcyjną analizę rentgenowską siarczku. Uzyskany materiał nie był jednorodny. Stwierdzono obecność dwóch faz: Cu_2S i $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$.

Elektrolit o składzie 30 g/l Cu^{2+} i $150 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$ sporządzono z $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ cz.d.a., stężonego H_2SO_4 cz.d.a. i wody destylowanej. Anodę umieszczono pionowo, równolegle pomiędzy dwiema katodami z cienkiej blachy miedzianej w naczyniu szklanym zawierającym $0,5 \text{ dm}^3$ elektrolitu. Odległości pomiędzy anodą i katodami wynosiły po 30mm. Katody były jednostronnie izolowane. Sumaryczna powierzchnia

czynna katod była równa powierzchni anody. Mieszanie realizowano przez przepompowywanie elektrolitu przy użyciu pompy perystaltycznej. Zastosowana szybkość przepływu (9 l/godz.) zapewniała osiemnastokrotną wymianę elektrolitu w ciągu 1 godziny. Do pomiaru potencjału anody w układzie wprowadzono kapilarę Ługina. Jako elektrodę odniesienia stosowano nasyconą elektrodę kalomelową. Różnicę potencjałów anody i elektrody odniesienia mierzono przy użyciu miliwoltomierza cyfrowego połączonego z rejestratorem (drukarką). Kulometr miedziowy był połączony szeregowo z układem pomiarowym w celu określenia wielkości ładunku, który przepłynął przez układ. Elektrolizy prowadzono w temperaturze 60 °C przy różnych anodowych gęstościach prądu. Anodowe gęstości prądu liczono względem geometrycznej powierzchni próbki. Temperaturę utrzymywano za pomocą termostatu z dokładnością do $\pm 0,2$ °C. Po wystąpieniu skoku potencjału elektrolizę przerywano. Anody wyciągano z elektrolitu, przemywano wodą destylowaną i pozostawiano do wyschnięcia.

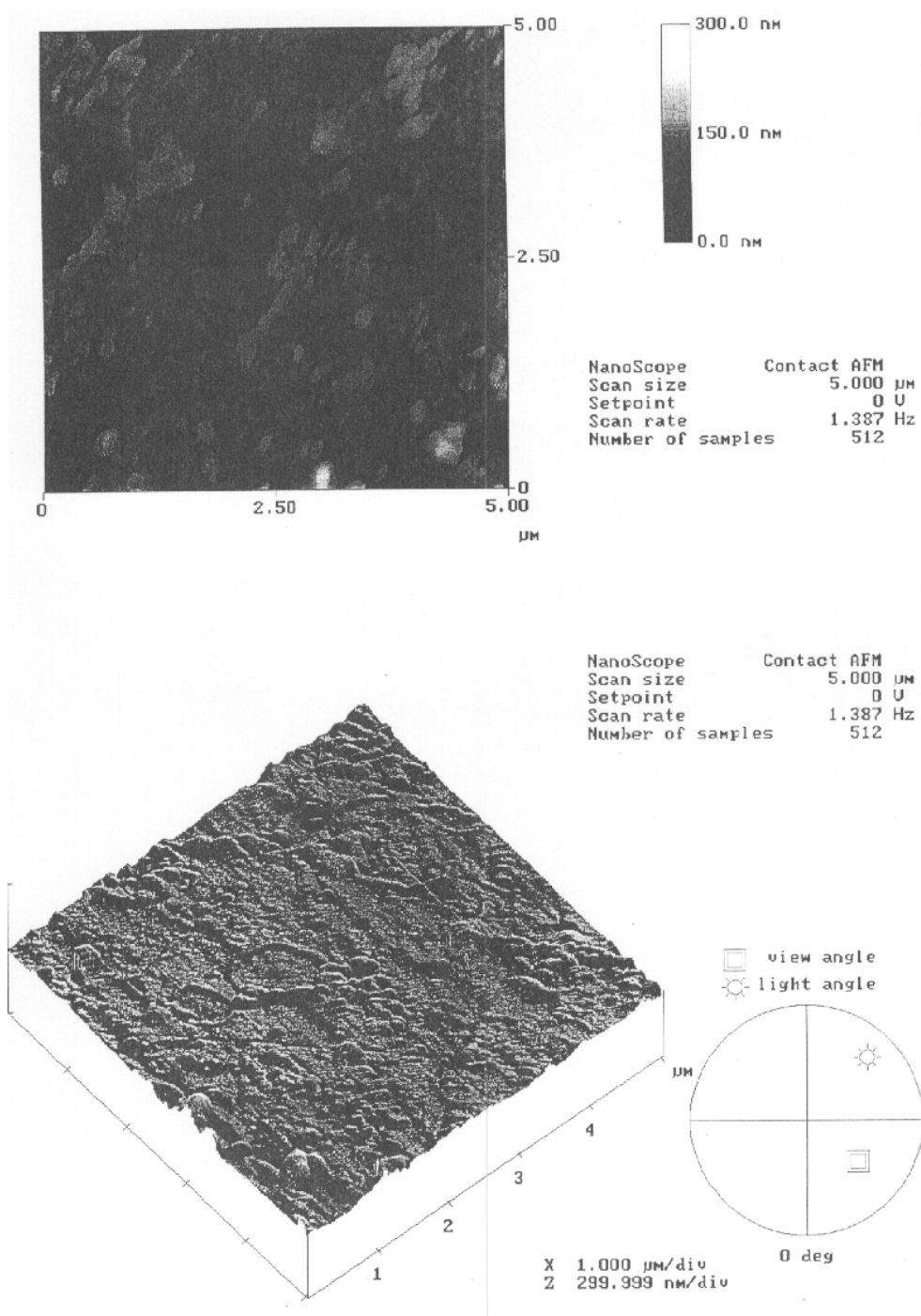
Zmiany topografii powierzchni w zależności od anodowej gęstości prądowej badano za pomocą mikroskopu AFM (atomic force microscope) (Bonnell, 1993, Sarid, 1994) Nanoscope E firmy Digital Instruments Inc. Do pomiarów stosowano tip (końcówkę) Si_3N_4 o stałej siłowej 0,12 N/m. Mikroskopia AFM jest jedyną dotychczas znaną techniką, która pozwala odwzorować topografię powierzchni próbki (mikroskop mierzy trzy składowe punktu pomiarowego w przestrzeni x , y i z). Zastosowanie tej techniki umożliwia też w sposób automatyczny liczenie szorstkości powierzchni charakteryzowanej przez wielkość RMS. Ponieważ obraz próbki zapisany jest cyfrowo, umożliwia to łatwe wyznaczanie wielkości ziaren, odległości i przekrojów poprzecznych pomiędzy dowolnymi punktami na obrazie. Nadaje się w związku z tym w szczególności do analizy próbek o zmiennym uziarnieniu i topografii (geologia i mineralogia).

WYNIKI

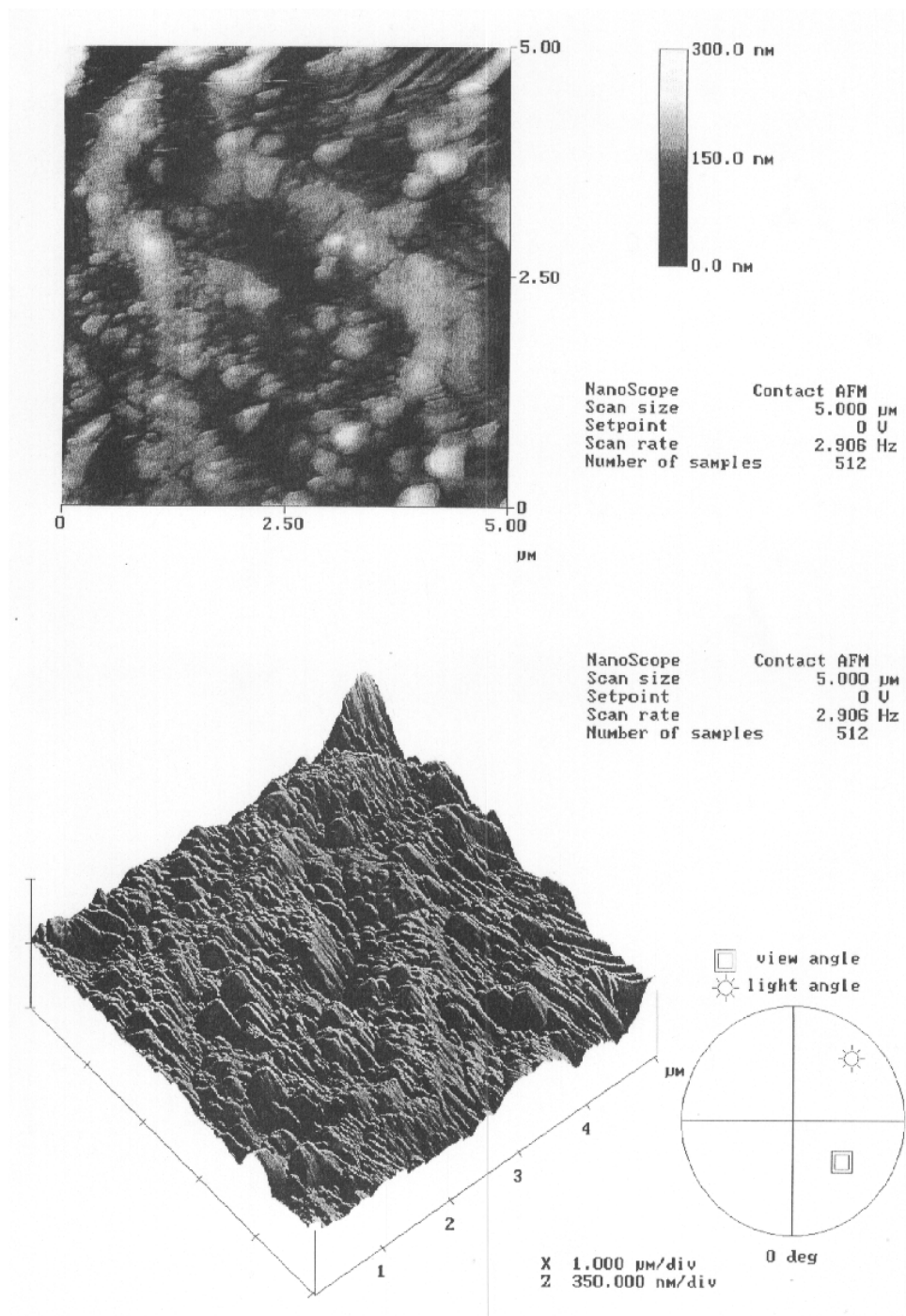
Na rysunkach 1–4 przedstawiono topografię powierzchni przełomów próbek siarczku miedziawego. Rysunek 1 dotyczy powierzchni litego Cu_2S przed elektrolitycznym roztwarzaniem. Rysunki 2–4 dotyczą powierzchni siarczku po roztwarzaniu ich prądem o anodowych gęstościach odpowiednio 100, 300 i 500 A/m².

Jak widać z rysunków roztwarzanie prowadzi do zmiany topografii powierzchni siarczku. Podwyższenie anodowej gęstości prądowej powoduje wyraźne rozwinięcie powierzchni. W miarę obniżania anodowej gęstości prądu powierzchnia staje się gładzsza.

Stopień rozwinięcia powierzchni można scharakteryzować przez szorstkość czyli odchylenie standartowe σ wartości średniej wertykalnych współrzędnych punktów pomiarowych. Definiowana jest ona wzorem (DeRose i in., 1991):

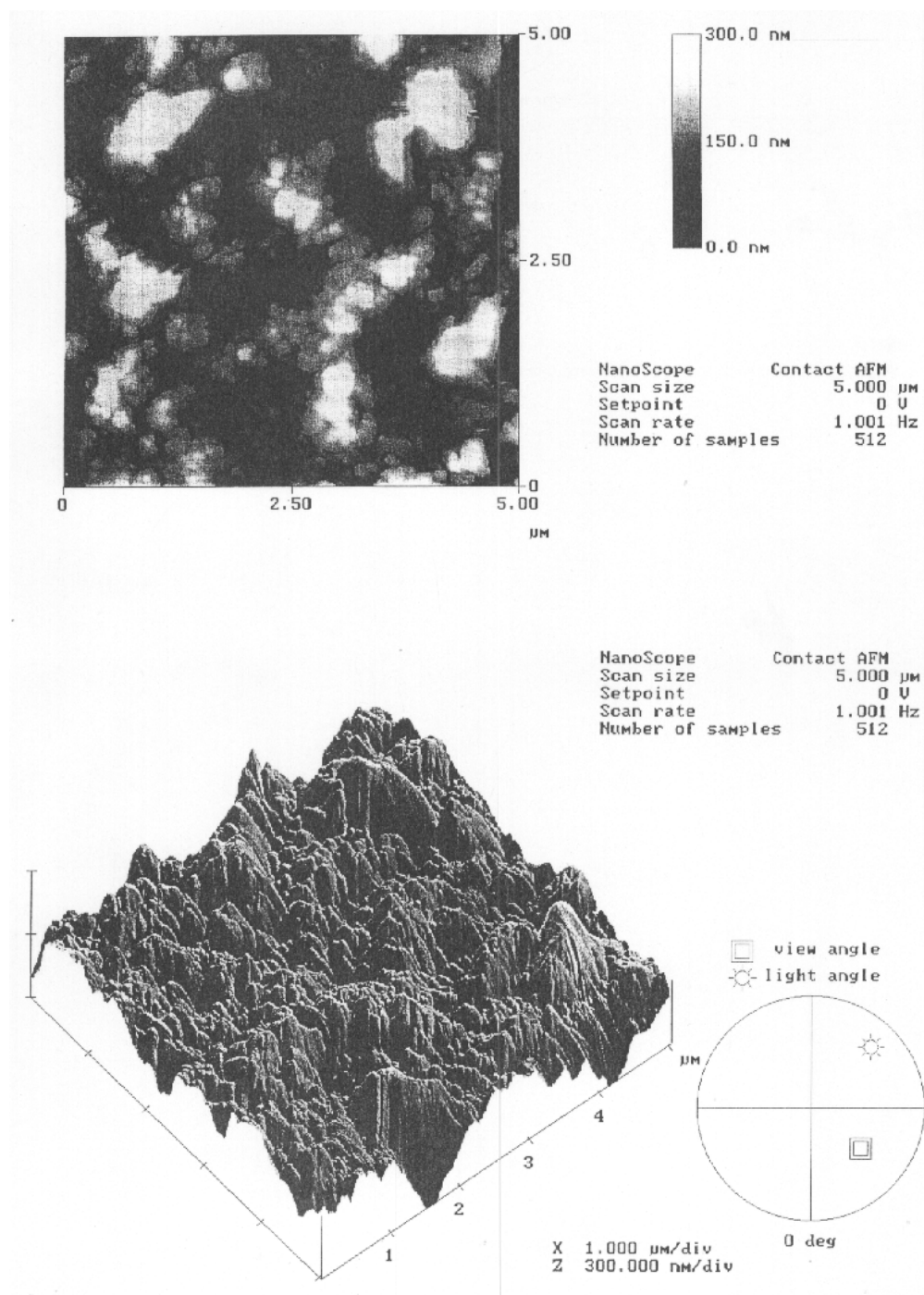


Rys. 1. Powierzchnia Cu_2S przed rozpuszczaniem anodowym
Fig. 1. The surface of Cu_2S before anodic dissolution

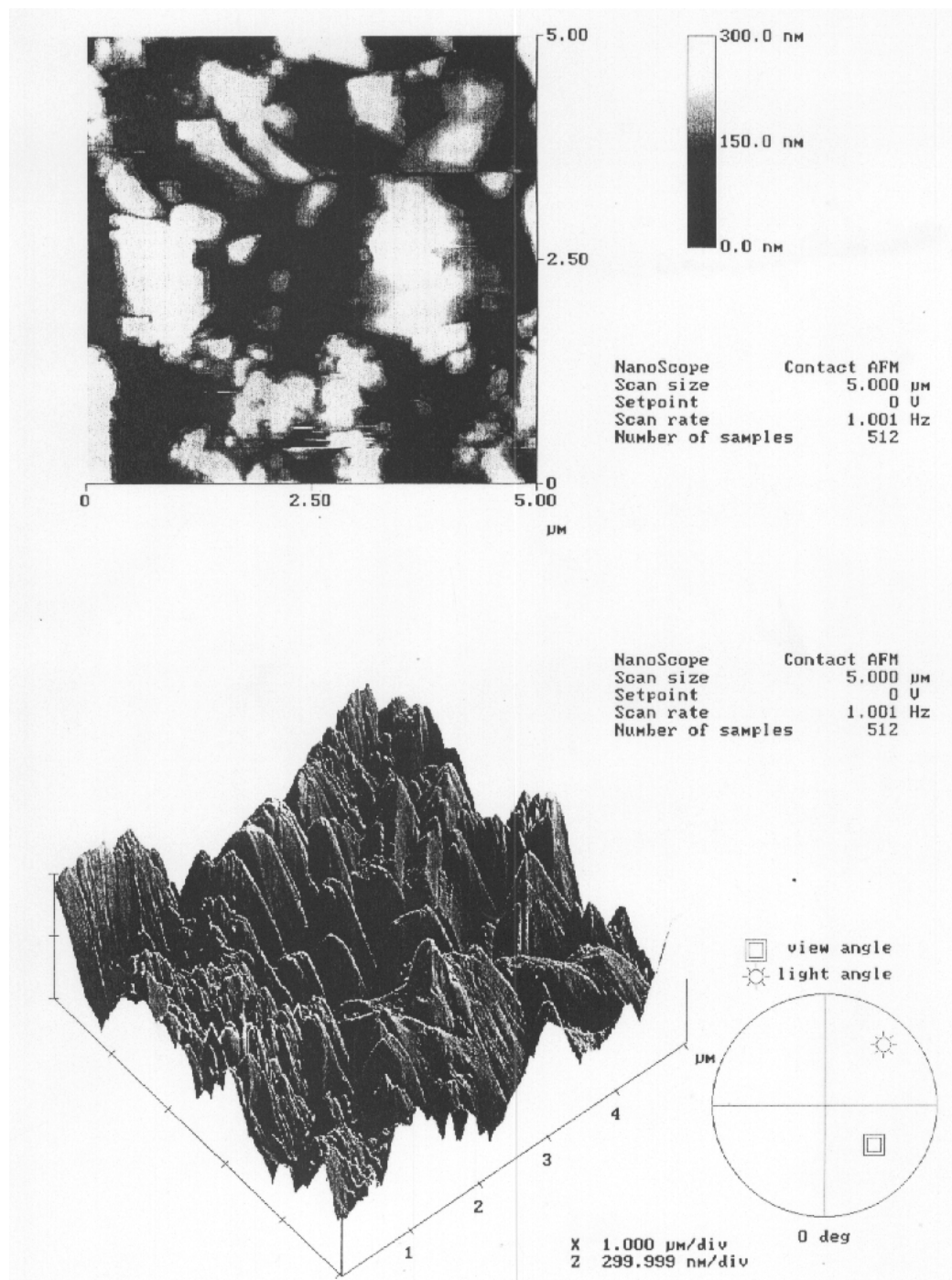


Rys. 2. Powierzchnia Cu_2S po rozpuszczaniu anodowym, $i = 100 \text{ A/m}^2$, $Q = 1329,0 \text{ C}$

Fig. 2. The surface of Cu_2S after anodic dissolution, $i = 100 \text{ A/m}^2$, $Q = 1329.0 \text{ C}$



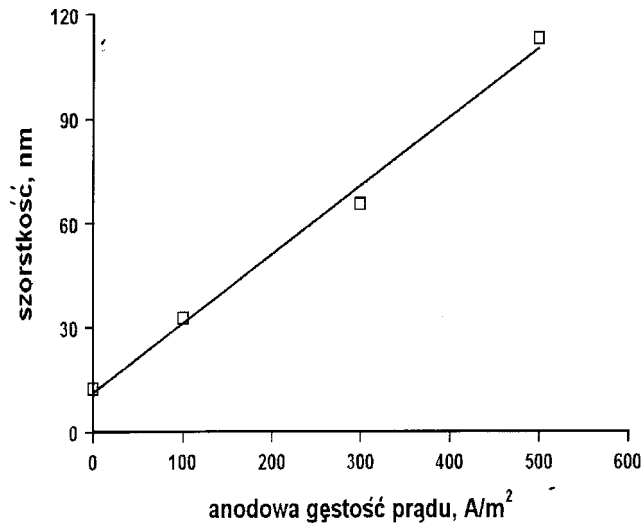
Rys. 3. Powierzchnia Cu_2S po rozpuszczaniu anodowym, $i = 300 \text{ A/m}^2$, $Q = 591,0 \text{ C}$
 Fig. 3. The surface of Cu_2S after anodic dissolution $i = 300 \text{ A/m}^2$, $Q = 591.0 \text{ C}$



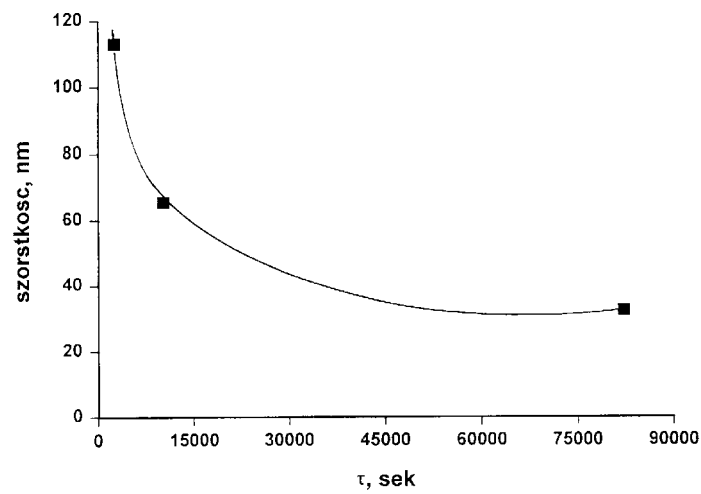
Rys. 4. Powierzchnia Cu_2S po rozpuszczaniu anodowym, $i = 500 \text{ A/m}^2$, $Q = 183,6 \text{ C}$
 Fig. 4. The surface of Cu_2S after anodic dissolution $i = 500 \text{ A/m}^2$, $Q = 183.6 \text{ C}$

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} \left[\sum_i (z_i - \bar{z})^2 \right]} \quad (1)$$

gdzie: N – liczba punktów pomiarowych (262 144 w każdym pomiarze), z_i – wertykalna współrzędna punktu pomiarowego, $\bar{z}$ – wartość średnia.



Rys. 5. Zależność szorstkości powierzchni Cu_2S od gęstości prądu anodowego
Fig. 5. The dependence of Cu_2S surface roughness on anodic current density



Rys. 6. Zależność szorstkości powierzchni Cu_2S od czasu przejścia
Fig. 6. The dependence of Cu_2S surface roughness from transition time

Na rysunku 5 pokazano wykres zależności szorstkości powierzchni siarczku od stosowanej anodowej gęstości prądu. Jest to zależność prostoliniowa.

Etienne (1970) do opisu zależności czasu pasywacji od stosowanej anodowej gęstości prądu zastosował równanie obowiązujące w chronopotencjometrii. Zgodnie z tym równaniem dla danego elektrolitu w danej temperaturze wyrażenie $i^2\tau$ (i – anodowa gęstość prądu, τ – czas przejścia, to znaczy czas do wystąpienia pasywacji) przyjmuje wartości stałe. Równanie to jest spełnione w tym przypadku ($i^2\tau = 7,79 \text{ A}^{-2}\cdot\text{cm}^{-4}\cdot\text{sec}$). Na rysunku 6 pokazano wykres zależności szorstkości powierzchni siarczku od czasu przejścia τ . Wydaje się jednak, że szorstkość jest lepiej charakteryzowana przez anodową gęstość prądu.

DYSKUSJA

Elektrolityczne roztwarzanie próbek siarczku miedziawego prowadzi zarówno do zmian składu fazowego jak i zmian topografii powierzchni. Stopień rozwinięcia powierzchni, charakteryzowany przez szorstkość wzrasta wraz z podwyższaniem anodowej gęstości prądu. Byłby to wniosek oczywisty w przypadku roztwarzania układów jednofazowych, jednoskładnikowych.

Wydaje się, że w badanym wielofazowym układzie powstawanie nierówności na powierzchni siarczku podczas roztwarzania prądem o wysokiej anodowej gęstości związane jest ze składem fazowym powierzchni próbki. Na powierzchni wyjściowej o zróżnicowanym składzie fazowym (Cu_2S i $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$) w procesie wymuszonym prądowo w wyniku przechodzenia jonów Cu^{2+} do roztworu tworzą się kolejno fazy pośrednie stopniowo zubożane w miedź. Ich roztwarzanie biegnie z wysokimi, porównywalnymi szybkościami. Po roztworzeniu 50% masy miedzi na anodzie pojawia się siarczek miedziowy (CuS) o odmiennych właściwościach. Przy wysokich anodowych gęstościach prądu jego roztwarzanie z warstwy powierzchniowej jest bardzo wolne, czego efektem jest skok potencjału elektrody w kierunku wartości elektrododatnich. W zależności od składu fazowego powierzchni następuje zróżnicowanie czasu pojawienia się CuS . Szybka przemiana fazowa z Cu_2S do CuS w przypadku stosowania prądu o wysokich anodowych gęstościach powoduje zablokowanie roztwarzania siarczku miedziawego z głębszych warstw przypowierzchniowych elektrody. Efektem tego jest silne rozwinięcie powierzchni.

Rezultatem obniżenia anodowej gęstości prądu jest wolniejsze roztwarzanie siarczku miedzi (I). Roztwarzanie wtedy biegnie równomiernie na całej powierzchni anody i jednocześnie przemiany fazowe następują na większej głębokości. Wydaje się, że stosowanie niskich anodowych gęstości prądu powoduje równoległy, niezależny bieg reakcji anodowego roztwarzania Cu_2S i CuS powstałego w wyniku roztwarzania Cu_2S . Szybkości roztwarzania obu siarczków są wtedy do siebie zbliżone. W efekcie tego następuje równomierny transport jonów miedzi z całej powierzchni czynnej elektrody. Stąd obserwowana jest niska szorstkość powierzchni.

Zmiany szorstkości powierzchni elektrody w czasie roztwarzania można tłumaczyć za pomocą nadpotencjałów reakcji anodowych. Roztwarzaniu CuS towarzyszy znacznie wyższy nadpotencjał niż w przypadku Cu₂S. Stąd jeśli CuS stanowi fazę dominującą musi wystąpić skok potencjału. Przeciwdziałać można temu przez utrzymywanie niskiej anodowej gęstości prądu. Powinno to pozwalać na zachowanie niskiego potencjału anody przez odpowiednio długi czas i roztworzenie w tych warunkach prawie całej miedzi zawartej w materiale próbki.

Model graficzny ilustrujący roztwarzanie siarczku miedzi (I) został przedstawiony w pracy McKaya i Petersa (1991).

WNIOSKI KOŃCOWE

Elektrolityczne roztwarzanie anod siarczkowych prowadzi do zmian topografii powierzchni anody. Podczas roztwarzania następuje zmniejszanie objętości molowej kolejno pojawiających się faz pośrednich (z 27,4 cm³ dla Cu₂S do 20,4 cm³ dla CuS). Prowadzi to do pęknięcia materiału anody, pojawienia się porów. Wynikiem tego jest rozwinięcie powierzchni czynnej elektrody. Stopień rozwinięcia powierzchni jest charakteryzowany przez jej szorstkość. Wraz z obniżeniem anodowej gęstości prądu szorstkość powierzchni elektrody maleje.

Wydaje się, że stosowanie wysokich anodowych gęstości prądu powoduje zatrzymanie roztwarzania Cu₂S w momencie pojawienia się warstewki CuS na powierzchni elektrody w związku z wysokim nadpotencjałem towarzyszącym roztwarzaniu kowelinu. Obniżenie anodowej gęstości prądu prowadzi do równoległego biegu reakcji roztwarzania Cu₂S oraz CuS.

Praca została zrealizowana w ramach grantu Polskiego Komitetu Badań Naukowych nr T08B 025 14.

LITERATURA

- BONNELL D. A., 1993, *Scanning tunneling microscopy and spectroscopy. Theory, techniques and applications*, New York, VCH Publishers, Inc.
- BRENNET P., JAFFERALI S., VANSEVEREN J., VERECKEN J., WINARD R., 1974, *Study of the mechanism of anodic dissolution of Cu₂S*, Met. Trans., 5, 127.
- CRUNDWELL F. K., 1988, *The influence of the electronic structure of the solids on the anodic dissolution and leaching of semiconducting sulphide minerals*, Hydrometallurgy, 21.
- DEROSE J. A., THUNDAT T., NAGAHARA L. A., LINDSAY S. M., 1991, *Gold grown epitaxially on mica: conditions for large area flat faces*, Surface Science 256, 102.
- ETIENNE A., 1970, Thesis, The University of British Columbia.
- GHALI E., DANDAPANI B., LEWENSTAM A., 1982, *Electrodissolution of synthetic covellite in hydrochloric acid*, J. Applied Electrochem., 12.
- GOBLE M. L., CHAPMAN J. A., 1986, *Electrolytic nickel production in the Thompson Refinery*, Proceedings of the CIM 25 th Annual Conference of Metallurgists, Toronto, Canada.

- HILLRICHS E., BERTRAM R., 1983, *Anodic dissolution of copper sulphides in sulphuric acid solution I. The anodic dissolution of Cu_2S* . Hydrometallurgy, 11, 181.
- MCKAY D. J., PETERS E., 1991, *The electrorefining of copper-rich mattes using particulate anodes*, Proceedings of Coper 91 – Cobre 91, 631.
- MAO M. H., PETERS E., 1983, *Direct electrorefining of cuprous sulphide – based particulate anodes*, Can. Met. Q., 22, 437.
- MARCHESE E., 1882, Patent niemiecki, 22, 429.
- RENZONI L. S., MCQUIRE R. C., BARKER W. V., 1958, *Direct electrorefining of nickel mater.*, J. Metals., 10, 414.
- SARID D., 1994, *Scanning force microscopy with applications to electric, magnetic and atomic forces*, New York, Oxford University Press.
- SPENCE W. W., COOK W. R., 1964, *The Thompson Refinery*, Can. Inst. Min. Metal., 67, 257.

Burzyńska L., Żabiński P., Kowal A., Application of AFM microscopy for surface topography analysis of copper (I) sulfide during anodic dissolution. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 32, 215–225 (in Polish)

Electrolytic dissolution of anodes that are made of copper (I) sulfide (Cu_2S) let to create phase changes on the surface of electrode. During reactions on the anode, there appear copper (II) sulfide (CuS) and after that elemental sulfur. Reactions of Cu_2S and CuS dissolution run under different electrolysis conditions. The phase changes create modifications in the shape of electrode surface. The changes were studied as a function of anodic current density by AFM microscope. We found that the surface spread degree characterized by roughness was lowered with decreasing anodic current density. In this heterogenic system, probably it was the result of different velocities of parallel and independent reactions of anodic dissolution Cu_2S and CuS at various anodic current density. At low current density, both sulfides were dissolved with comparable velocity. The application of high current density causes the reaction to stop at the moment of CuS layer appearance. A very low velocity of CuS dissolution causes a jump of the electrode potential under these conditions.