

А. Т. ВАГРАМЯН и З. А. СОЛОВЬЕВА

КАТОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ НИКЕЛЯ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинским 5 II 1951)

Обычно принято считать, что металлы железной группы (Fe, Ni, Co) по своим электрохимическим свойствам существенно отличаются от остальных металлов (Ag, Cd, Zn, Pb, Sn, Cu). В отличие от этих металлов при электролитическом осаждении никеля, железа, кобальта осадок получается плотный, равномерный и мелкокристаллический. Причина наблюдаемой высокой поляризации металлов железной группы, а также образование мелкокристаллических осадков на катоде были предметом изучения многих исследователей (¹⁻⁶).

На основании литературных данных видно, что значение перенапряжения при электроосаждении никеля достаточно высоко; при соскабливании катода оно резко снижается (¹). Окончательно еще не ясна зависимость между перенапряжением и плотностью тока в больших интервалах его. Как правило, о механизме процесса электроосаждения никеля судят по форме кривой поляризации. Нами была изучена поляризация никелевого электрода быстрым методом (⁷).

Сущность метода заключается в следующем. Через электролитическую ячейку в течение короткого времени проходит ток, равномерно меняющийся со временем от нуля до некоторого максимального значения с последующим падением до нуля, причем одновременно происходит запись поляризации электрода на фотопленку.

Таким образом получается зависимость величины поляризации от плотности тока. Для получения кривых зависимости поляризации от плотности тока поляризующий ток меняется линейно (линейная шкала), а для кривых зависимости поляризации от логарифма плотности тока $\eta - f(i)$ поляризующий ток меняется по логарифмическому закону (логарифмическая шкала).

Изменение силы тока от нуля до максимума может производиться с различной скоростью (в течение 15, 1,5 сек. и быстрее). Измерения проводились при комнатной температуре (20°) в растворе следующего состава: NiSO₄·6H₂O — 140 г/л, H₃BO₃ — 30 г/л, KCl — 19 г/л.

Поляризационные кривые, снятые по линейной шкале, представлены на рис. 1. Прямая 1 представляет собой потенциал электрода без тока во времени, определенный до снятия кривой поляризации; кривая 2 — изменение потенциала электрода после снятия кривой поляризации; 3 — катодную поляризационную кривую никеля, снятую в течение 15 сек.; 4 — поляризационную кривую, снятую в течение 1,5 сек.

Участок *ab* кривой 3 представляет начало цикла, а участок *a'b* снят при повторном цикле.

Как видно из приведенных кривых, после выключения тока потенциал электрода имеет достаточно высокое отрицательное значение, которое постепенно смещается в положительную сторону. Смещение потенциала в положительную сторону происходит не только при выключе-

нии тока, но и при поляризации электрода небольшим током. Из кривых видно, что при снятии поляризационной кривой с различной скоростью значение потенциала электрода при $t = 0$ при быстром снятии (точка a'') более отрицательно (306 мв), чем при медленном (212 мв, точка a'), причем смещение между ними составляет 94 мв.

Как известно, для определения перенапряжения η берется разность между потенциалом выделения металла на поляризованном катоде φ и потенциалом электрода без тока, который принимается как равновесный потенциал φ_0 . Если при расчете перенапряжения металла в качестве равновесного его потенциала принимать «установившееся» значение, то

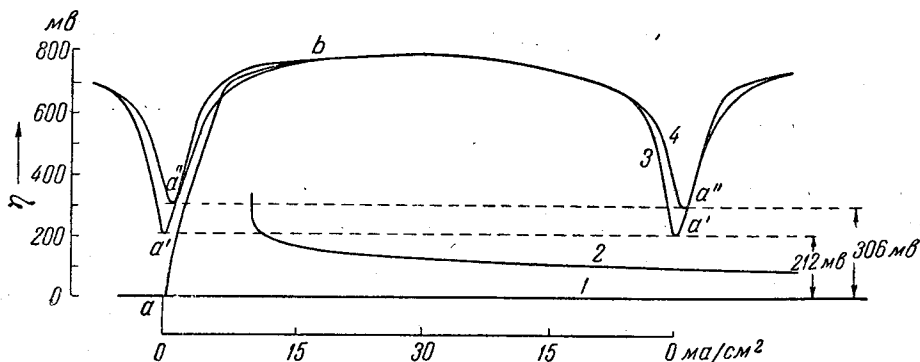


Рис. 1

при плотностях тока $0,03 \text{ а/см}^2$ перенапряжение составляет $\eta = 790 \text{ мв}$. Если же принимать значение равновесного потенциала, соответствующее пунктирной линии $a''a'$, то $\eta = 486 \text{ мв}$. Это резкое отличие значений перенапряжения в зависимости от принятого исходного равновесного потенциала подобно изменению величин перенапряжения, полученному Гекстра при осаждении никеля при соскабливании поверхности катода и без него (1). Повидимому, такое изменение величин перенапряжения в обоих случаях обусловлено одинаковыми причинами, т. е. пассивированием поверхности электрода.

Очевидно, в зависимости от значения φ может меняться не только абсолютное значение перенапряжения, но и характер зависимости $\eta = f(i)$. Как видно из участков ab и $a'b$ кривой 3 (рис. 1), изменение поляризации с плотностью тока более резко в случае ab , что выражается большим наклоном кривой поляризации при медленном ее снятии.

При быстром снятии кривых поляризации по логарифмической шкале наблюдается следующая особенность: поляризация электрода в определенном интервале плотности тока меняется линейно. При сравнении кривых поляризации как функции от $\lg i$ при разной продолжительности снятия (15 и 1,5 сек.) видно, что чем медленнее снимается кривая поляризации, тем в большем интервале плотности тока поляризация меняется линейно от $\lg i$.

Приведенные опыты показывают, что интервал плотности тока, при котором получается полулогарифмическая зависимость при электроосаждении никеля, зависит в основном от скорости снятия кривой поляризации и исходного состояния поверхности электрода, поэтому на основании формы и наклона кривой поляризации нельзя дать объяснение механизма электроосаждения никеля.

При снятии кривых поляризации с различными скоростями видно, что абсолютные значения величин поляризации катода со скоростью не меняются, что указывает на отсутствие концентрационной поляризации и на наличие химической поляризации при электроосаждении никеля (8).

Высокое значение химической поляризации Глестон (9) объясняет

тем, что металлы группы железа вначале выделяются на катоде в активном (метастабильном) состоянии, отличающемся особым расположением электронов в атоме, потенциал выделения которого более отрицателен, чем потенциал выделения металла в стабильном состоянии. В дальнейшем довольно быстро метастабильная форма переходит в стабильную.

Если, действительно, высокое отрицательное значение потенциала (в точках a'' и a' рис. 1) обусловлено наличием метастабильного состояния, связанного с особым расположением электронов в атоме, то известный факт активации электрода соскабливанием, сопровождаемый

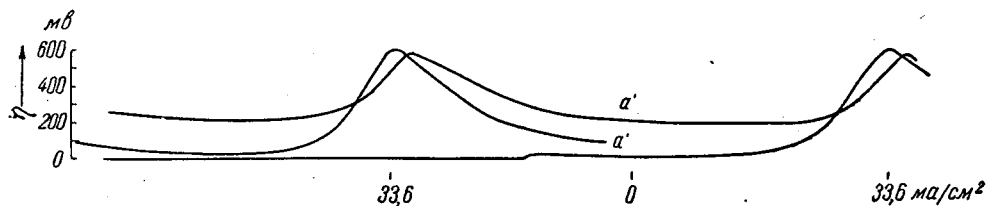


Рис. 2

изменением потенциала, никак нельзя объяснить переходом металла из стабильного в метастабильное состояние, связанное с изменением электронной оболочки.

Более вероятно, что поверхность никеля в совершенно чистом виде не может существовать продолжительное время вследствие адсорбции на ней чужеродных частиц, в результате чего она пассивируется, переходя в более устойчивое стабильное состояние.

После соскабливания поверхности катода, а также на свежесозданном осадке отсутствует пассивная пленка, в результате чего потенциал имеет более отрицательное значение. Смещение потенциала свежесозданного никеля со временем в более положительную сторону объясняется, таким образом, пассивированием поверхности металла.

Другое возможное объяснение изменений поляризации во времени, наблюдаемых после размыкания поляризующего тока, заключается в предположении, что поверхность никеля после осаждения по своей структуре не соответствует нормальной равновесной решетке, а содержит избыточное количество активных мест. С течением времени происходит упорядочение поверхностного слоя, сопровождающееся сдвигом потенциала в положительную сторону.

Во всяком случае, из описанных опытов следует, что поляризация при осаждении никеля не может быть целиком сведена к медленности разряда на чистой поверхности металла, а свидетельствует также об изменении физико-химического состояния самой поверхности.

Значительную часть высокого значения перенапряжения при поляризации никелевого электрода можно объяснить затруднением разряда ионов никеля вследствие тормозящего действия адсорбированных на поверхности электрода чужеродных частиц.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
20 I 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Hoekstra, Coll. Trav. Tchechoslovaquie, 6, 17 (1934). ² M. Leblanc, Abhandl. Deutsch. Buns. Ges. (1909—1910). ³ М. Фольмер, ЖФХ, 5, 319 (1934). ⁴ В. С. Иоффе, Усп. хим., 12, 438 (1943). ⁵ В. А. Ройтер, В. А. Юза и Е. С. Полуян, ЖФХ, 13, 605 (1939). ⁶ О. Есин и М. А. Лошкарев, ЖФХ, 13, 186 (1939). ⁷ А. Т. Ваграмян, Электроосаждение металлов, изд. АН СССР, 1950. ⁸ Н. Т. Кудрявцев, ЖФХ, 23, 549 (1949). ⁹ S. Glesstone, Journ. Chem. Soc., 2887 (1926).