

ПРИРОДА И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНЫХ МЕСТ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

К. М. Горбунова и П. Д. Данков

При электрокристаллизации не каждый участок электрода способен воспринимать выделяющиеся ионы. Только активные места электрода становятся областями кристаллизации, а остальные — пассивные — могут длительное время оставаться в исходном состоянии. Если разделение поверхности электрода на активные и пассивные участки является самоочевидным в случае роста одиночных и иглообразных осадков, то в случае осадков, покрывающих всю видимую поверхность электрода, такое распределение обнаруживается только при специальном анализе явления. В случае сплошных осадков периоды пребывания различных участков в пассивном состоянии оказываются короткими, а в случае несплошных осадков некоторые участки поверхности электрода сохраняют свою пассивность в течение всего периода наблюдения. На поверхности отдельных кристаллитов, в совокупности составляющих осадок, также обнаруживаются растущие, т. е. активные, грани, и нерастущие, т. е. пассивные, грани; причем на каждой грани могут обнаружиться места различной активности.

Характер распределения активных и пассивных участков исходной поверхности электрода или поверхности возникающего слоя кристаллизующегося вещества в основном определяет структуру и свойства электролитического осадка. Величина кристаллитов, их форма, тип контакта кристаллитов друг с другом, пористость, однородность по толщине, наличие шишковатости, дендритов и т. д. тесно связаны с распределением на поверхности активных и пассивных мест в начальный момент электролиза и в течение всего периода выделения осадка.

В связи с большим значением вопроса о распределении активных и пассивных мест на электроде оказывается существенным выяснение закономерностей этого распределения и природы активности и пассивности различных участков поверхности. Этот вопрос применительно к росту отдельных граней и отдельных нитевидных и дендритных кристаллов, с точки зрения развиваемой нами кристаллохимической теории электрокристаллизации, был рассмотрен недавно [1,2] и дал ряд интересных результатов. Вместе с тем оказывается важным рассмотреть, хотя бы в первом приближении, распределение активных и пассивных мест при росте сплошных (плотных, порошковых и др.) осадков.

В современной теории кристаллизации и еще более в теории электрокристаллизации идеальные картины роста кристаллов, основанные на представлениях о возникновении и росте трехмерных, двухмерных (одномолекулярной толщины) и одномерных зародышей, испытывают значительные изменения. Они дополняются реальными особенностями структуры поверхности и ее взаимодействия с окружающей средой. В работах

советских авторов были изучены и получили истолкование и применение в теории кристаллизации: 1) явление пассивности поверхности кристаллов и вытекающее из него объяснение роста грани за счет возникновения и распространения по ней «толстых» слоев (рост многоступенчатой системы двухмерных зародышей); 2) явления тангенциального и нормального диффузионного переноса ионов к местам роста, регулирующие процессы образования двухмерных зародышей и их роста; 3) явления кристаллохимического соответствия, определяющие возможности возникновения двухмерных зародышей на поверхности, имеющей структуру, отличную от структуры кристаллизующегося вещества.

Эти стороны процесса кристаллизации нашли свое отражение в предложенной нами кристаллохимической теории электрокристаллизации [1]. Несомненно, указанные стороны реальных процессов имеют существенное значение и в случае кристаллизации, не связанной с переносом зарядов из одной фазы в другую, но, к сожалению, они еще не отразились в соответствующих теориях.

С другой стороны, изучение явлений кристаллизации, не сопровождающихся переносом электрических зарядов, обнаружило новые особенности этих процессов, до последнего времени не учтенные в теории кристаллизации. Особенный интерес имеют представления о «спиральном» росте кристаллов. Г. Г. Лемлейн [3] впервые показал, что в ряде случаев на грани кристалла обнаруживается картина спирально расположенных слоев. Позднее обнаружилось, что при кристаллизации из растворов рост грани кристалла происходит быстрее, чем это предусматривается теорией

идеальных процессов кристаллизации [4]. Фактор $e^{-\frac{A}{kT}}$, определяющий, согласно этой теории, скорость образования двухмерных зародышей и соответственно скорость роста грани, должен быть в 1000 раз больше, чем величина, вычисляемая из теории.

Объяснение возникшего противоречия пытаются [5] найти в спиралеобразном наложении кристаллизующегося вещества на грани кристалла, не требующем периодического возникновения двухмерных зародышей. При этом происходит непрерывное возобновление положения, получившего наименование «повторяющегося шага», представляющего, как известно, важнейший элемент кристаллического роста, обычно воспроизводимый лишь до завершения слоя у края грани. При наличии нарушений («дислокаций») в кристаллической решетке, направленных вдоль двух пересекающихся осей, активная зона — «уступ роста», у которого воспроизводится место «повторяющегося шага» — не исчезает у края грани, а получает непрерывное смещение по спиралевидной линии (рис. 1). При электрокристаллизации, однако, рост грани протекает путем периодического наложения кристаллизующегося вещества, требующего осуществления периодических актов возникновения двухмерных зародышей*.

Другое явление, привлечение внимания исследователей кристаллизации, не связанной с переходом заряженных частиц через электрически заряженную границу фаз, заключалось в том, что вокруг растущего кристалла, например, квадратного сечения, экспериментально обнаруживалась одинаковая концентрация раствора на одинаковых расстояниях от середины кристалла; при этом оказалось, что различные участки поверхности кристалла, развивающегося геометрически подобно самому себе,

* Однако за последнее время как в исследованиях нашей лаборатории, так и других авторов был обнаружен спиралевидный механизм роста и в случае электрокристаллизации.

находятся в зонах раствора с различными концентрациями: середине грани отвечали более низкие концентрации, чем углам или ребрам (рис. 2). Это обстоятельство привело авторов к заключению, что количество выкристаллизованного вещества на грани кристалла определяется не концентрацией (пересыщением) его возле нее, а величиной градиента концентрации, устанавливающегося в процессе кристаллизации в направлении нормали к грани.

Такое неожиданное истолкование результатов опыта, по нашему мнению, было обусловлено недостаточной чувствительностью микроинтерферометрического метода измерения концентрации, примененного в цитированной работе [6]. Давая в общем правильную картину распределения

концентрации на некотором расстоянии от растущих поверхностей кристалла, этот метод не может дать удовлетворительных результатов распределения концентрации в слоях раствора, непосредственно соприкасающихся с этими поверхностями и име-

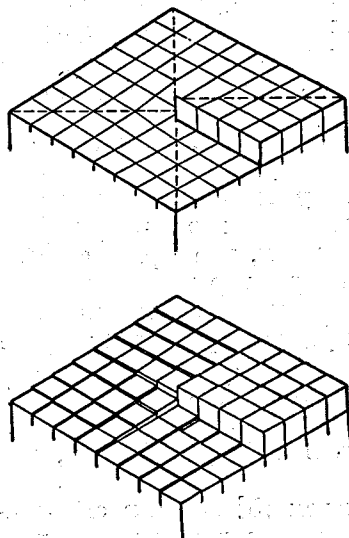


Рис. 1. Нарушения в кристаллической решетке, направленные вдоль взаимно перпендикулярных осей, приводят (по Ф. Ц. Франку) к спиралевидному росту с непрерывным возобновлением активных мест.

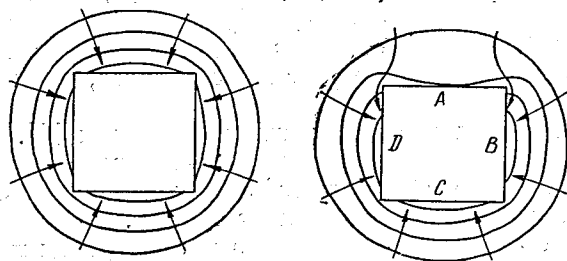


Рис. 2. Линии равных концентраций вокруг растущего кристалла по данным Ц. В. Бунна.

ющих толщину порядка $10^{-3} - 10^{-4}$ см. Согласно развиваемой нами точке зрения [1] именно в пограничном слое и совершаются элементарные акты кристаллизации, определяемые главным образом диффузионно-гидродинамическими условиями, которые в нем господствуют. Ввиду этого приходится считать допущение [6] о независимости скоростей роста граней от пересыщения не обоснованным, а экспериментальный материал этой работы требующим более тщательного теоретического анализа.

При развитии теории кристаллизации значительно большие результаты могут быть получены при использовании фактов и представлений из области электролитического выделения металлов. При этом одним из существенных элементов развития теории оказывается рассмотрение вопросов распределения и природы активных мест электрода.

Как мы уже отмечали, это подразделение на активные и пассивные участки простирается до поверхностей, на которых совершаются элементарные процессы кристаллизации, т. е. граней с периодически возникающими на них слоями роста. Разряд ионов происходит на уступе распространяющегося по грани многоатомного слоя, и при не слишком большой грани вся остальная поверхность в каждый данный момент времени яв-

ляется пассивной. При значительных размерах грани и в определенном интервале концентрации и плотности тока количество таких активных зон-уступов, в соответствии с количеством элементарных слоев на грани, возрастает до двух и более.

В предыдущих работах нами был предложен механизм, по которому это периодическое чередование условий активного и пассивного состояний каждого участка грани вытекает из энергетических преимуществ разряда ионов у ребра двумерного зародыша и устанавливающегося в результате этого регулярного смещения зон обедненной и восстановленной концентрации. Периодическое чередование этапов возникновения двумерных зародышей и их распространения по грани является следствием

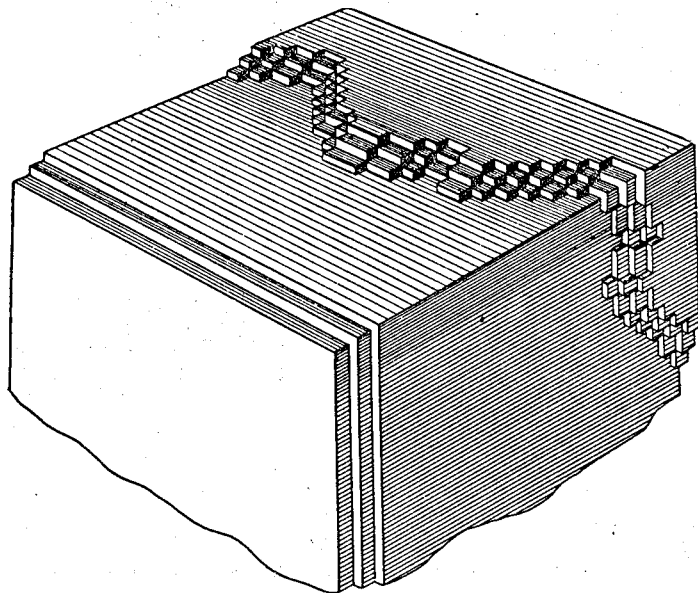


Рис. 3. Схема строения элементарного слоя роста на грани.

устанавливающихся вдоль грани колебаний «эффективного перенапряжения». Сочетание этих условий с известным фактом постепенного изменения активности свежевзникшей поверхности по мере ее пребывания в растворе («пассивирования») приводит к реально наблюдаемой картине возникновения и распространения по грани многоатомных («толстых») слоев кристаллизующегося вещества. Подобный характер развития грани в последнее время был подтвержден с помощью электрономикроскопических наблюдений и для роста кристаллов в высокодисперсных осадках, не разрешаемых в условиях светового микроскопа [7].

В указанных работах [8] были описаны также экспериментальные факты, указывающие на то, что и толщина слоя вдоль его края и скорость распространения его в отдельных участках могут изменяться под влиянием диффузионно-конвективных факторов, в этом отношении превалирующих над условиями, задаваемыми энергией отдельных элементов кристаллической решетки. Именно они, наряду со структурными особенностями нижележащего слоя (а также механически оседающими из раствора частицами), определяют многообразие очертаний (рис. 3) реальных слоев роста, нередко одним фронтом распространяющихся по двум смежным граням.

Приведенные соображения и факты однозначно указывают на то, что число и распределение активных мест на грани являются функциями распределения концентрации у грани.

Более сложные соотношения возникают при рассмотрении распределения активных мест роста на совокупности граней кристалла, т. е. при исследовании роста кристалла как целого индивидуума. Возникающие при этом дополнительные концентрационно-диффузионные условия наиболее отчетливо выявляются при анализе механизма роста нитевидных кристаллов. Их развитие можно рассматривать как простейшую модель роста грани, так как в этом случае наслоение вещества происходит только на одной (или двух) грани. Все остальные грани оказываются неактивными. Как показал ряд исследований [9, 10], уменьшение и увеличение сечения (S) нитевидного кристалла оказывается прямо пропорциональным изменению силы тока I в цепи ячейки. Математически это может быть выражено формулой: $I/S = k$, где k — постоянная величина. Эта зависимость была объяснена нами [2] после того, как одним из авторов настоящей статьи было обнаружено [11] нарушение постоянства этого отношения для нитей весьма малых сечений. Полученный результат привел к выводу, что подвод выделяющихся на электроде ионов определяется величиной потребляющей ионы поверхности кристалла, причем, при достаточно больших сечениях кристалла, поток диффузии является пропорциональным этой поверхности, а при малых сечениях зависит также от бокового подвода, т. е. не будет пропорциональным площади растущей грани. На основе найденных соотношений зависимость между силой тока и растущей площадью кристалла была выражена следующей формулой:

$$\frac{I}{S} = k \left(1 + \frac{b}{-\frac{b}{2} + \sqrt{\frac{b^2}{4} + \frac{I}{k}}} \right),$$

где k и b — постоянные величины. Из этой формулы, имеющей совершенно общее значение, при достаточно больших значениях силы тока (I) в пределе получается ранее рассмотренная зависимость: $I/S = k$. Соответствующая предельная толщина нити в случае электролиза раствора AgNO_3 с добавками оказывалась близкой к 3 μ .

Таким образом, при изучении роста нитевидных кристаллов при изменяющейся силе тока обнаруживается изменение в распределении активных мест на кристалле. Такое перераспределение происходит в связи с недостаточностью величины диффузионного потока, определяемой площадью растущей части кристалла. При возрастании этой площади общий диффузионный поток достигает необходимой величины, соответствующей возросшей силе тока, при сохранении прежнего значения плотности (интенсивности) потока и перенапряжения на электроде.

В промежуточный механизм наблюдаемого изменения входит временное увеличение перенапряжения, вызывающее временное образование и развитие зародышей на боковых гранях; это приводит к расширению основной растущей грани, т. е. к увеличению потока диффузии.

В упомянутых работах [2, 11] отмечается появление и «верхнего предела» расширения нитевидного кристалла при увеличении силы тока в цепи ячейки. Оно заключается в том, что при достаточно большой силе тока вместо увеличения сечения нитевидного кристалла происходит его разветвление, т. е. возникновение дендрита. Новый тип роста кристалла характеризуется попеременным разрастанием ветвей при замедленном росте ствола и усиленным ростом ствола при замедленном росте ветвей, что

и приводит к ветвистой структуре «дендрита». И в этом случае отсутствует постоянство в распределении участков роста и активных мест. Механизм процесса, обуславливающий это перераспределение, подробно рассматривается в этих работах. На основе приведенных в них соображений можно объяснить и процесс возникновения большого числа дендритов на одном электроде при достаточном увеличении силы тока. В этом случае появляется возможность образования зародышей не только на разветвляющемся дендрите, но и на соседних участках электрода. Вместе с тем здесь вступают в силу новые статистические закономерности, которые в совокупности с закономерностями роста отдельных граней и отдельных кристаллов определяют рост поликристаллического осадка.

Возвращаясь к вопросу о распределении активных мест и участков роста на отдельном кристалле, отметим, что в условиях не очень сильно пассивирующей среды раствора, развитие его может происходить и не по схеме роста нити или дендрита. Нити развиваются при введении в раствор специальных добавок поверхностно-активных веществ, без которых кристалл растет объемно, обычно перпендикулярно кристаллическим плоскостям с простейшими индексами. При значительном увеличении размеров кристалл теряет правильную форму.

При небольших размерах (от минимальных до 0,1 мм в поперечнике) отдельные кристаллы в слабо пассивирующих растворах находятся в особых условиях. Различные участки роста грани малых кристаллов настолько близко расположены друг к другу, что изменения концентрации ионов металла, происходящие во время роста возле отдельных граней, оказываются общими для всей поверхности кристалла. Вместе с тем все грани кристалла находятся в одинаковых гидродинамических условиях. Поэтому при не слишком больших различиях в скоростях роста отдельных граней кристалла, например в случае металлов, кристаллизующихся в кубической системе, преимущественного роста отдельных граней не происходит, и кристалл развивается объемно. В случае металлов не кубических, для которых в объеме не возможно развитие граней с одними и теми же индексами, нередко наблюдается пластинчатый рост, например в случае цинка.

При увеличении размера кристалла различные грани попадают в различные гидродинамические условия и не сохраняют общности диффузионно-концентрационного режима. Хотя при этом и сохраняется общее перенапряжение, господствующее на всем электроде, тем не менее эффективное перенапряжение, ввиду различия концентраций ионов металла возле различных граней, будет для них неодинаковым. Это приведет к преимущественному росту одних граней и прекращению роста других, изменению наклона граней — образованию видцинальных граней, т. е. в итоге к деформации кристалла.

Механизм подобного искажения формы включает описанный выше этап нарушения нормального слоеобразования на грани. Слой на разрастающейся грани попадает в различные условия конвекционного перемешивания, в соответствии с чем толщина его оказывается вдоль грани неодинаковой и в результате видоизменяется наклон граней, некоторые грани получают преимущественный рост по сравнению с другими и т. д.

В итоге оказывается, что получение больших кристаллов при электролизе затруднено еще в большей степени, чем при кристаллизации из растворов солей, т. к., помимо необходимости поддержания у всего кристалла равных условий в подаче кристаллизующегося вещества, возникают трудности, связанные с изменением электрохимического режима роста при увеличении размеров кристалла и его формы.

Переход к условиям образования поликристаллических осадков наступает — при заданной величине электролитической ячейки — уже при умеренных силах тока (для выделения серебра из 3 н. раствора AgNO_3 это происходит при токе в $1 \cdot 10^{-4}$ а в случае катода с площадью до $1 \cdot 10^{-2}$ см²). Вместо единичных кристаллов возникает система из многих кристаллов. При этом, очевидно, расширяется объем диффузионного пространства, из которого черпаются ионы металла для разряда, т. к. поверхность роста увеличивается за счет умножения растущих кристаллов и суммарное сечение диффузионного потока ионов возрастает. Согласно экспериментальным данным [12], в этом случае выполняется уже обобщенная закономерность постоянства отношения силы тока (I) к сумме растущих поверхностей ΣS_i кристаллов: $\frac{I}{\Sigma S_i} = k$, где k — постоянная величина в данном растворе при данных температуре и давлении.

Явление расширения суммарной поверхности роста многих кристаллов в соответствии с этим соотношением, так же как и расширение сечения нитевидных кристаллов и разветвление дендритов, происходит автоматически, спустя короткое время после увеличения силы тока в цепи ячейки.

Автоматизм процесса объясняется в нашей более ранней работе [2]. Он обеспечивается тем, что происходящее (в первый момент увеличения силы тока) обеднение ионами слоя раствора, примыкающего к еще не изменившейся растущей поверхности, обуславливает нарастание градиента концентрации и соответственно плотности диффузионного потока. Однако за счет возрастающей при этом концентрационной поляризации снижается эффективное перенапряжение, а следовательно, и вероятность образования в этих зонах катода новых зародышей, новых слоев, что приводит к снижению числа активных мест потребления ионов. При поддержании постоянства «нового» повышенного значения тока это влечет за собой нарастание общего потенциала катода, а отсюда и возможность образования кристаллов и выделения металла в менее активных местах, для которых ранее имевшееся перенапряжение оказывалось недостаточным. После включения в процесс роста новых кристаллов, потребление ионов распределяется на большую поверхность и суммарное сечение диффузионного потока к растущим участкам кристаллов возрастает. При этом концентрационная поляризация падает до минимума и временный подъем общего перенапряжения прекращается; это совпадает с моментом, когда восстановится соотношение $\frac{I}{\Sigma S_i} = k$.

Как и в случае закономерного утолщения и сужения нитевидного кристалла, так и при закономерном изменении суммарной поверхности многокристального осадка в результате изменения силы тока в цепи ячейки, мы встречаемся с примерами приложения общего условия электрокристаллизации, согласно которому при неограниченной поверхности катода установившийся электрокристаллизационный процесс протекает при минимальном перенапряжении, равном перенапряжению образования кристаллического зародыша или перенапряжению выделения ионов металла, если этот процесс значительно затруднен.

В ранее цитированной работе [1] этот важный руководящий принцип выявлялся на примере теоретического анализа процесса роста отдельной грани в условиях электрокристаллизации при постоянной силе тока. Практические примеры роста нитевидных кристаллов, совершающегося при минимальном постоянном (или почти постоянном) перенапряжении в условиях заданной постоянной силы тока, являлись экспериментальной иллюстрацией указанного теоретического анализа.

Определяющее значение условия минимального перенапряжения при электрокристаллизации выявляется на примерах изменения площади роста единичного кристалла и поликристаллического осадка при изменении силы тока в электролитической ячейке.

Рассмотрение роста единичной грани при постоянной силе тока показывает, что механизм с упорядоченным возникновением и распространением одного слоя по грани осуществляется при минимальном перенапряжении, определяемом в основном энергией образования двухмерного зародыша. Происходящее при этом нарастание концентрационной поляризации в зоне прохождения фронта роста слоя осуществляется за счет снижения эффективного перенапряжения без увеличения потенциала всего катода. Если бы рост грани осуществлялся путем образования зародышей по всей поверхности, то потенциал катода следовало бы поддерживать на уровне, обеспечивающем как образование двухмерных зародышей, так и преодоление концентрационной поляризации, сохраняющейся в процессе формирования зародышей.

В случае роста многогранного кристалла и поликристаллического осадка подчинение условию минимального перенапряжения обуславливает периодическое слоеобразование на гранях кристаллов и приспособление суммарной площади граней к силе тока, проходящего через ячейку.

Рассмотренный различными авторами процесс роста кристаллов при постоянной разности потенциалов между электродами, т. е. практически при постоянном перенапряжении, является примером нестационарного процесса, совершающегося при повышенном, против минимального, перенапряжении. Наблюдающееся при этом вначале возрастание силы тока в ячейке является указанием на повышенное значение перенапряжения по сравнению с минимально необходимым для роста кристалла. Как известно, спустя некоторое время в подобных случаях наблюдается затухание процесса (уменьшение силы тока или падение ее до нуля). Это объясняется возросшим потреблением, обуславливающим чрезмерное понижение концентрации даже в далеких от кристалла зонах раствора. Последнее связано с возникновением настолько большой концентрационной поляризации, что при заданном потенциале перенапряжение оказывается недостаточным для образования зародышей и приводит к сокращению участков роста на кристалле или даже к полному их исчезновению.

Условие минимального перенапряжения является следствием разнобразия возможностей кристаллического роста: бесчисленные участки кристаллической поверхности могут явиться местом разряда ионов. Последний протекает в тех местах, где энергетически возможно образование зародышей и обеспечен сравнительно незатрудненный подвод металлических ионов. Как только благоприятные условия разряда исчезают, процесс выделения переходит на другие участки, где эти условия восстановлены. В более сложных случаях электрокристаллизации закономерности роста усложняются, но принцип минимального перенапряжения остается в силе, что видно будет из дальнейшего изложения. Закономерное постоянство отношения силы тока к суммарной площади роста ($I/\Sigma S_i = k$) нарушается как только ΣS_i достигает величины, равной площади катода (S_0).

Условие $\Sigma S_i = S_0$ приводит к принципиально новому типу выделения с п л о щ н ы х осадков. В этом случае диффузионный поток ионов металла (направленный по нормали к поверхности), возраставший до этого за счет увеличения площади его сечения, достигает максимально возможного значения

$$\max \frac{dm}{dt} = -DS_0 \frac{dc}{dy},$$

где dm/dt — поток диффузии, т. е. число ионов, проходящих через сечение S_0 за единицу времени, m — число продиффундировавших ионов за время t , D — коэффициент диффузии, $\frac{dc}{dy}$ — градиент концентрации, c — концентрация в слое, удаленном на расстояние y от катода по нормали.

Из этого уравнения видно, что дальнейшее возрастание потока диффузии в рассматриваемом случае может происходить только за счет изменения градиента концентрации. Эта важная характеристика электрокристаллизации объединяет процессы образования плотных сплошных электролитических осадков. Эти процессы имеют и ряд других признаков.

В случае плотных осадков оказывается применимым понятие о средней плотности тока (i_k), так как при этом известна суммарная площадь растущих граней кристаллов. Однако в связи с периодичностью наложения металла на гранях кристаллов, составляющих осадок, и в данном случае речь идет о средней плотности тока, вычисляемой из экспериментально измеряемых значений силы тока (I) в цепи ячейки и всей площади электрода (S_0), т. е. $I/S_0 = i_k$. В действительности любой участок каждой из выступающих на поверхность граней кристаллов осадка выделяет металл неравномерно во времени. Согласно схеме роста отдельной грани [1], разряд происходит не одновременно на всех участках, а только возле ребер многоступенчатой системы двухмерных зародышей, именно в местах «повторяющегося шага». Для каждого элементарного участка грани «плотность тока» изменяется от нуля до некоторой весьма большой величины и снова падает до нуля. Только на короткое время данное элементарное место является местом разряда; в остальной относительно большой период времени (практически равный периоду наложения t_0) сила тока, а вместе с тем и «плотность тока», остается здесь равной нулю.

Несмотря на недостаточную общность понятия о плотности тока, не позволяющую применить его к характеристике отдельных стадий элементарного процесса образования слоя на грани, практическое значение его в случае плотных осадков является очевидным. В этом случае плотность тока характеризует интенсивность суммы процессов, развивающихся на электроде. Вместе с тем во многих случаях плотность тока оказывается равной средней плотности диффузионного потока, умноженного на элементарный заряд иона (e), т. е.

$$i_k = \frac{e}{S_0} \frac{dm}{dt} = - e D \frac{dc}{dy}^*$$

В приведенном выражении плотность диффузионного потока $\left(\frac{e}{S_0} \frac{dm}{dt}\right)$ является некоторой средней величиной, так же как плотность тока разряда есть средняя по времени величина. Это обстоятельство выявляется следующим образом: согласно общей теории элементарного процесса образования многоступенчатого слоя металла на грани [1], концентрация ионов металла возле каждого участка грани изменяется периодически от максимального значения $c_{k(\max.)}$ до минимального $c_{k(\min.)}$. Непосред-

*Если доля ионов выделяющегося металла в электролите значительна по сравнению с общим числом катионов раствора, то в потоке ионов играет роль электрический перенос. Поэтому приведенное уравнение следует поправить. Это делается путем введения соответствующего значения коэффициента диффузии (эффективный коэффициент диффузии).

ственно после прохождения фронта роста через данный участок грани концентрация падает до $c_{н(мин.)}$ и затем, в течение всего периода наслаения, восстанавливается до $c_{н(макс.)}$. В случае плотного осадка указанная пульсация концентрации ионов металла происходит возле каждой растущей грани кристаллов осадка. Поэтому возле отдельных участков поверхности осадка (катода) в каждый момент времени градиент концентрации (dc/dy) будет иметь различное и притом периодически

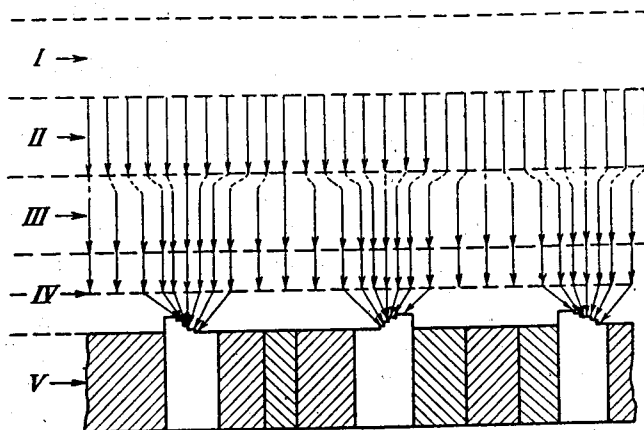


Рис. 4

I — зона раствора с неизменной начальной концентрацией; *II* — зона раствора с равномерной плотностью диффузионного потока; *III* — зона раствора с неравномерной плотностью диффузионного потока; *IV* — зона потребления ионов на активных местах и восстановления концентрации на временно прекративших свой рост участках катода; *V* — зона металла. В зоне *IV* происходит периодическое изменение концентрации от $c_{н(макс.)}$ до $c_{н(мин.)}$ и обратно; в зоне *III* происходит разделение общего потока диффузии на отдельные частные потоки.

изменяющееся значение. Однако на расстоянии от поверхности катода, превышающем толщину зоны, в которой за счет прохождения фронта роста возникают различия в концентрации в д о л ь грани, градиент концентрации при стационарном процессе может сохранять одинаковое значение по всему сечению потока, т. к. возникающие в направлении, параллельном потребляющей поверхности, потоки диффузии приведут в удаленных от катода областях раствора к усреднению отдельных диффузионных потоков, направленных нормально к различным участкам катода. Один из моментов распределения общего диффузионного потока на составляющие их частные потоки с различной плотностью может быть пояснен схемой среза небольшого участка прикатодного слоя раствора (рис. 4) для случая роста плотного поликристаллического осадка.

Важным признаком процесса образования плотных осадков является то обстоятельство, что в отличие от роста несплошных осадков (одиночных кристаллов или группы кристаллов, занимающих часть поверхности катода) максимальная концентрация ионов металла в прикатодном слое раствора $c_{н(макс.)}$ постоянно заметно отличается от концентрации в середине раствора. В идеальных случаях одиночного кристалла поток диффузии (вместе с электрическим переносом) оказывается достаточно мощным для того, чтобы за период распространения слоя по грани восстановить концентрацию в прикатодном слое раствора до исходного значения. Однако в действительности это может быть реализовано только в условиях роста очень

тонких нитевидных кристаллов. Во всех практических случаях некоторое постоянное обеднение ионами прикатодного слоя является неизбежным, но все же оно оказывается относительно малым по сравнению с резкими периодическими изменениями концентрации того же слоя [от $c_{k(\text{макс.})}$ до $c_{k(\text{мин.})}$] при прохождении фронта роста вдоль грани. Для плотных же осадков средняя плотность тока может оказаться значительно выше той, которая, независимо от величины тока, автоматически сохранялась в случае роста изолированных кристаллов за счет увеличения активной поверхности и соответственно сечения потока диффузии. При плотных осадках возрастание тока, требующее и возрастания потока диффузии, оказывается возможным лишь за счет увеличения градиента концентрации (dc/dy), т. е. уменьшения максимальной концентрации [$c_{k(\text{макс.})}$] ионов металла в прикатодном слое раствора. Это приводит к возрастанию концентрационной поляризации. В этих случаях для обеспечения разряда ионов, отвечающего данной средней плотности тока, необходимо увеличение общего перенапряжения электрода на величину концентрационной поляризации. Концентрационная поляризация в случае плотных осадков составляет уже заметную часть общего перенапряжения электрода. Здесь происходит отклонение процесса от минимума перенапряжения, что связано с уменьшением «степени свободы» системы в ее превращениях: ограничение площади роста кристаллического осадка приводит к понижению возможностей системы для самопроизвольного поддержания минимума перенапряжения. Условие минимума перенапряжения в этом случае может быть выражено следующим образом: электрокристаллизация протекает при минимуме перенапряжения электрода (η_a), обеспечивающем как элементарный акт выделения иона или зародыша, так и перенос ионов металла к активным местам. Таким образом, общее перенапряжение складывается из двух величин. Первая величина есть эффективное перенапряжение выделения иона или образования зародыша $\eta_{aф.}$, вторая — минимальная концентрационная поляризация ($\psi_{\text{мин.}}$), постоянно сопровождающая периодические процессы роста грани. Появление концентрационной поляризации ($\psi_{\text{мин.}}$) показывает, что максимальная концентрация у катода уже не равна начальной концентрации раствора [$c_{k(\text{макс.})} < c_p$]. Сумма рассмотренных величин выражает перенапряжение электрода при образовании плотных осадков и может быть записана в виде формулы

$$\eta_a = \eta_{aф.} + \psi_{\text{мин.}}$$

Эта сумма минимальна, во-первых, потому, что кристаллические зародыши имеют возможность возникать на любых участках граней кристалла, причем выбор падает на наиболее активные области, т. е. с минимальным перенапряжением образования зародыша; во-вторых, она будет минимальна ввиду того, что перенос ионов металла может быть осуществлен с минимальной затратой энергии (т. е. при минимальном значении $\psi_{\text{мин.}}$), если расстояние растущих участков катода от «середины» раствора будет минимальным. Как понятно из простых геометрических соображений, это достигается в случае плоской поверхности катода.

Как следствие приложения условия минимума суммы перенапряжений вытекает удивительное свойство громадной группы плотных электролитических осадков повторять форму исходной поверхности катода, что является особенно существенным в гальванотехнике*. Это свойство выте-

* Здесь рассматривается эффект, не относящийся к вопросам рассеивающей способности, где речь идет о макроскопических расстояниях.

кает из того обстоятельства, что любая неравномерность в распределении потребления ионов приведет к необходимости возрастания градиента концентрации, что в свою очередь приведет в местах усиленного выделения ионов к росту концентрационной поляризации; при этом суммарное значение общего перенапряжения на электроде возрастает (рис. 5). В результате на участках, возле которых концентрационная поляризация минимальна, процесс образования зародышей ускоряется и возрастает скорость разряда ионов. Благодаря этому неравномерность потребления, а вместе с тем неравномерность потока диффузии устраняется, обеспечивая равномерное нарастание осадка, независимое от его микрорельефа.

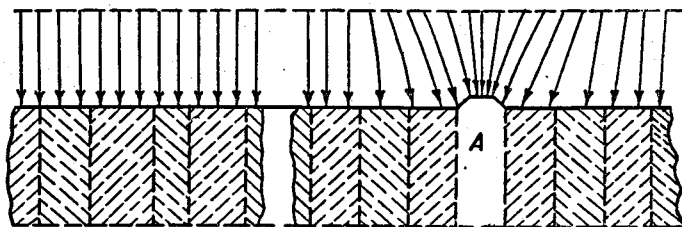


Рис. 5. Схема распределения диффузионного потока у потребляющей поверхности, поясняющая механизм, преодолевающий микронеоднородность в распределении активных мест и обуславливающий гладкий рельеф поверхности.

При рассмотрении схемы рис. 4 следует обратить внимание на то, что среди ряда нерастущих кристаллов показаны растущими только некоторые. Это связано с предположением, что при росте плотного осадка соседние кристаллы имеют общий (тесно связанный) концентрационно-диффузионный режим. В моменты роста одного из кристаллов из области раствора, примыкающего к соседнему кристаллу, происходит тангенциальная подача ионов к растущей грани. В силу этого для осуществления процесса на соседних гранях необходимо предварительное восстановление прикатодной концентрации до значения $c_{к(макс.)}$. Таким образом, каждый растущий кристалл создает вокруг себя зону низкой концентрации; протяженностью этой зоны, повидимому, обусловлен и самый размер отдельных кристаллитов. Уточнить в настоящей работе ширину этой зоны не представляется возможным, однако можно допустить, что она распространяется за пределы поверхности первых соседних кристаллов. Точно так же еще не осуществлено статистическое рассмотрение явлений чередования роста и «отдыха» отдельных кристаллов плотных осадков, хотя применение уже рассмотренных представлений обещает решение и этой задачи.

Высокие значения перенапряжения характеризуют процессы образования осадков металлов железной группы. Это определяется особым положением их в ряду металлов, образующих окисные пленки на своей поверхности. Окисные пленки в этих случаях возникают с большой скоростью. Их присутствие на гранях растущих кристаллов приводит к высоким значениям работы образования зародышей. Для этого случая в уравнении минимума перенапряжения эффективное перенапряжение оказывается значительно превышающим концентрационный член. В соответствии с этим свойство сохранять очертания исходной поверхности в рассматриваемых случаях особенно хорошо выражено.

Наряду с этим для осадков металлов группы железа характерна высокая дисперсность кристалликов, составляющих осадок. Вероятно, это

также связано с высоким значением перенапряжения выделения зародышей. Высокое значение работы образования двухмерных зародышей на пассивированной поверхности, резко отличное от таковой для свежей поверхности, приводит к тому, что при значительном перенапряжении локализовано возникает высокий пакет зародышей, распространение которого по уже запассивированной поверхности предыдущего слоя затруднено. Распространение зародышей затруднено еще и потому, что весьма быстро, лавинообразно протекающий процесс образования многослойного «зародыша» приводит к резкому снижению концентрации в его окружении; область роста при этом сокращается до весьма малых размеров, характерных для кристаллов рассматриваемого типа осадков.

Роль, сходную с ролью окисных пленок на железе, в растворах, содержащих добавки поверхностно-активных и коллоидных веществ, могут играть адсорбционные пленки этих веществ. Они повышают перенапряжение выделения зародышей и обуславливают весь комплекс явлений, сопровождающих образование плотных мелкокристаллических осадков.

Как было отмечено, условия электрокристаллизации плотных осадков характеризуются равенством суммы поверхностностей растущих граней кристаллов и поверхности катода ($\sum S_i = S_0$), а также изменяющимися значениями градиента концентрации (dc/dy). Однако градиент концентрации может возрастать только до тех пор, пока прикатодная концентрация не снизится до величины, близкой к нулю. В этом случае градиент концентрации остается постоянным, не зависящим от повышения напряжения на электродах ячейки. Это повышение напряжения оказывается неэффективным для повышения плотности тока, которая в этом случае остается предельной [$i_{\text{к(пред.)}}$]:

$$i_{\text{к}} = i_{\text{к(пред.)}} = \frac{\varepsilon}{S_0} \left(\frac{dm}{dt} \right)_{\text{пред.}} = -\varepsilon D \left(\frac{dc}{dy} \right)_{\text{пред.}}$$

В случае перемешиваемого раствора можно переписать это уравнение так:

$$i_{\text{к(пред.)}} = -\varepsilon D \frac{c_{\text{р}} - c_{\text{к(пред.)}}}{\delta'} = -\varepsilon D \frac{c_{\text{р}}}{\delta'},$$

где δ' — толщина диффузионного слоя, определяемая скоростью перемешивания и природой раствора.

Из последнего уравнения особенно хорошо видно, что увеличение плотности тока в данной системе невозможно без изменения концентрации всего раствора.

Условия электролиза при предельной плотности тока характеризуют качественно новую область электрокристаллизации — область образования порошковых осадков. Как показывают наблюдения, порошковые осадки состоят из маленьких дендритов, чаще всего тонких кристаллитов со многими разветвлениями [13]. Как друг с другом, так и со своими ветвями эти дендриты связаны очень слабо, повидимому, имея мало точек соприкосновения.

С точки зрения развитой нами теории электрокристаллизации, механизм возникновения порошковых осадков описывается следующим образом. Определяющей в этом механизме является весьма низкая, близкая к нулю концентрация ионов металла в прикатодном слое раствора. При такой концентрации возникают качественно новые условия выделения металла. Скорость образования зародышей и скорость выделения ионов металла в этом случае будут в значительной мере определяться их концентрацией, а не только работой образования зародышей и энергией ак-

тивации процесса выделения ионов. В обычных случаях электрокристаллизации, когда концентрация выделяемых ионов имеет измеримые значения, ее роль является незначительной. При значениях, близких к нулю, концентрационный множитель оказывается доминирующим. В связи с этим, основным условием возникновения зародышей в рассматриваемых случаях будет скорость подвода ионов к поверхности катода. С этим связан полный беспорядок в отношении мест возникновения кристаллитов, резко отличающий процесс выделения порошков от планового образования кристаллитов плотного осадка. Второе отличие условий возникновения порошка от условий образования плотного осадка заключается в невозможности (или малой вероятности) тангенциального потока диффузии в прикатодном слое раствора. Это связано с весьма малым абсолютным значением тангенциального градиента концентрации в слое раствора, в котором концентрация вообще близка к нулю. Благодаря этому при выделении порошков области диффузии ионов к отдельным кристаллитам оказываются изолированными, что определяет несвязанность процессов их роста и вместе с тем вытянутую форму кристаллитов. Наконец, низкая концентрация вызывает явление роста ветвей [2], что позволяет кристаллитам более эффективно использовать диффузионное пространство.

Проведенный анализ природы и распределения активно-растущих мест электролитических осадков объединен общей идеей о возможностях для кристаллизующегося материала находить места для разряда ионов при минимальном перенапряжении. На основе этой же идеи последовательное рассмотрение концентрационно-диффузионных явлений при повышающихся значениях средней плотности тока позволяет свести основные типы электрокристаллизации в одну, совершенно общую систему. в которой подразделения характеризуются различными способами распределения активно-растущих мест.

В систему входят:

1. Осадки из отдельных кристаллов или разобщенных кристаллитов, дендритов, образование которых происходит при условии, когда сумма активных мест (ΣS_i) меньше поверхности катода и когда отношение силы тока (I) к (ΣS_i) есть постоянная величина (т. е. $\Sigma S_i < S_0$ и $I/\Sigma S_i = \text{пост. велич.}$).

2. Осадки сплошные, плотные, образование которых происходит при постоянном значении суммы растущих мест, равном поверхности катода и переменной (для различных случаев) средней плотности тока, величина которой определяется градиентом концентрации ионов металла (т. е. $\Sigma S_i = S_0 = \text{пост. велич.}$ и $i_k = -\varepsilon D \frac{dc}{dy}$).

3. Осадки порошковые, образование которых происходит при постоянном предельном диффузионном потоке [$i_{k(\text{пред.})} = -\varepsilon D \left(\frac{dc}{dy} \right)_{(\text{пред.})}$], характеризующиеся особенностями электрокристаллизации в условиях концентрации, близкой к нулю.

Различные промежуточные типы осадков могут быть введены в указанную систему как модификации уже перечисленных.

Все рассмотренные случаи электролитического выделения металла интерпретированы с точки зрения кристаллохимической теории электрокристаллизации и объединены условием минимума перенапряжения электрокристаллизации, являющимся руководящим при анализе явлений выделения металла при электролизе.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. М. Горбунова и П. Д. Данков. Усп. химии, 17, 710 (1948).
2. К. М. Горбунова и П. Д. Данков. ЖФХ, 23, 616 (1949).
3. Г. Г. Лемлейн. Доклад на заседании Отделения физ.-мат. наук АН СССР, март 1945 г. Вестник АН СССР, 1945, № 4, стр. 119.
4. Volmer u. Weber. Z. phys. Chem., 119, 227 (1926); Volmer. Kinetik d. Phasenbildung (Leipzig), 1939; Farkas. Z. phys. Chem., 125, 236 (1927); Stranski. Z. phys. Chem. (B), 26, 317 (1934); Phys. Ztg., 36, 393 (1935); Becker u. Döring. Ann. Phys., 24, 719 (1935).
5. Frank. Discussion of the Far. Soc., № 5 (1949); Cabrera a. Burton. Ibid., p. 40.
6. Berg. Proc. Roy. Soc., A, 164, 79 (1938); Вулн. Discussion of the Far. Soc., № 5, 1949.
7. К. М. Горбунова, Т. В. Ивановская и Н. А. Шишаков. ЖФХ, 25, 981 (1951).
8. К. М. Горбунова и Т. В. Ивановская. ЖФХ, 22, 1039 (1948); Новые методы физико-химических исследований поверхностных явлений, ИФХ АН СССР, 1950, стр. 142.
9. А. Г. Самарцев. ДАН СССР, II, 478 (1935); Тр. Второй всесоюзной конференции по коррозии металлов, т. I, М.—Л., изд. АН СССР, 1940, стр. 133.
10. А. Т. Ваграмян. ДАН СССР, 22, 243 (1939); Тр. Второй всесоюзной конференции по коррозии металлов, т. I, М.—Л., изд. АН СССР, 1940, стр. 149.
11. К. М. Горбунова и А. И. Жукова. ЖФХ, 23, 605 (1949).
12. Aten u. Voerlage. Rec. Trav. chim., 39, 720 (1920).
13. К. М. Горбунова, Т. В. Ивановская и О. С. Попова. Настоящий сборник, стр. 396.