

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РЕАЛЬНОГО РОСТА
КРИСТАЛЛОВ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ

К. М. Горбунова и П. Д. Данков (Москва)

I. ВВЕДЕНИЕ

§ 1. Исследование механизма электрокристаллизации уже давно входит в круг важнейших проблем теоретической электрохимии и имеет своей целью построение теоретической базы ряда технологических процессов и методов — гальваностегии, гальванопластики, электрорафинировки металлов, электрометаллургии и др. В этой области работали многие исследователи в СССР и за границей. Труды этих исследователей привели к значительному прогрессу в наших представлениях о природе процессов кристаллизации при электролизе, хотя и не дали достаточно полных обобщений.

Ограничиваясь рамками настоящей статьи, мы не можем скольконбудь полно осветить пути развития теории электрокристаллизации, проложенные этими работами.

Среди них существенную роль сыграли работы в области экспериментального исследования величины поляризации катода в связи с формами образующегося при электролизе осадка металла (см. 1, 2), металлографические исследования формы осадков и типов агрегации кристаллитов, составляющих осадки, в зависимости от условий их возникновения^{2,3}, работы, посвященные кристаллографическому анализу кристаллических индивидуумов, возникающих при электрокристаллизации⁴, а также исследования, характеризующие внутреннее строение и ориентацию кристаллитов методами рентгено- и электроно-структурного анализа в осадках различного происхождения⁵. Последние два направления работ развились в соответствии с тем вниманием, которое в последние десятилетия было уделено вопросам кристаллических характеристик процессов образования твердого тела^{6,7}.

Появление новых данных о форме и строении граней отдельных кристаллов осадка, об изменении их формы в процессе осаждения, о кристаллографических направлениях роста кристаллов и их совокупностей — позволило осуществить рассмотрение атомно-молекулярного механизма явления.

§ 2. Атомно-молекулярные представления о внутреннем строении кристалла и строении его поверхности развивались в тесной связи с энергетическими характеристиками отдельных кристаллических элементов. Это позволило создать фундамент кристаллохимической кинетики, описывающей возникновение и рост кристаллов.

Основным положением кристаллохимической теории возникновения и роста кристаллов, характеризующих пространственными решетками гомеополарного типа, является определение потенциальной энергии каждого «строительного элемента» кристаллической решетки в зависимости от числа ближайших соседних элементов, находящихся в состоянии химического равновесия с рассматриваемым.

Рис. 1 иллюстрирует возникающие при этом соотношения в случае простой кубической решетки для трех возможных способов присоединения строительного элемента. Наиболее активное место грани (на рисунке обозначено символом 3) воспроизводится в процессе отложения вещества на грани.

В согласии с этими представлениями Фольмером⁸ был описан переход электрически заряженных элементарных частиц-ионов из одной фазы (I) во вторую фазу (II)

и обратно; им были получены выражения вероятностей перехода ионов в кристалл $\omega_I(\eta)$ и атомов в раствор ω_{II} :

$$\omega_I dt = b_I x_I \gamma_I \frac{U_I - ae\eta}{kT} e^{-U_I/kT} e^{+ae\eta/kT} dt, \quad (1)$$

$$\omega_{II} dt = b_{II} \gamma_{II} \frac{U_{II} + be\eta}{kT} e^{-U_{II}/kT} e^{-be\eta/kT} dt, \quad (2)$$

где η — перенапряжение; t — время, b_I и b_{II} — коэффициенты пропорциональности; x_I — молекулярная доля ионов в растворе; γ_I и γ_{II} — числа собственных колебаний частицы в фазах I и II; коэффициенты a и b характеризуют (ближе неопределяемое) распределение перенапряжения между областями двух фаз I и II: доля $+ae\eta$ облегчает переход ионов в кристалл, а доля $-be\eta$ замедляет выход их из кристалла; U_I и U_{II} представляют собой энергии активации процессов перехода в кристалл и обратно. Они могут быть определены выражениями:

$$U_I = (\bar{\epsilon} - \epsilon_I) + (H_f - H_I) e; \quad (3)$$

$$U_{II} = (\bar{\epsilon} - \epsilon_{II}) + (H_f - H_{II}) e, \quad (4)$$

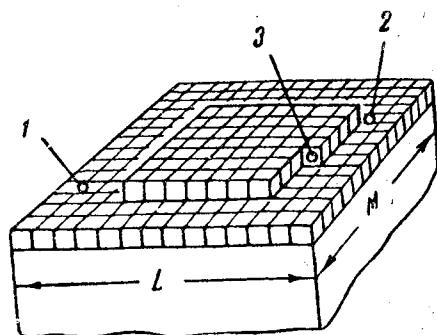


Рис. 1. Три энергетических положения «строительной частицы» на поверхности кристалла.

где $\bar{\epsilon}$ — средняя потенциальная энергия иона в промежуточном положении (рис. 2) на поверхности f пересечения максимальных объемов колебаний иона в месте роста и примыкающем к нему участке двойного слоя (гидратированный ион); ϵ_I — энергия иона в растворе; ϵ_{II} — энергия его в кристаллической решетке; H_I , H_{II} и H_f — абсолютные электрические потенциалы в фазе I, в фазе II и в промежуточном положении. Разность между вероятностями ω_I и ω_{II} пропорциональна силе тока разряда I' .

$$I' = k'_1 e^{+ae\eta/kT} - k_1 e^{-be\eta/kT}, \quad (5')$$

где в константы k'_1 и k_1 собраны постоянные или слабо зависящие от перенапряжения величины.

Общезвестная форма уравнения для разряда ионов, определяющегося исключительно затруднениями разряда, получается при предположении о том, что второй член этой разности при заметных значениях η исчезающе мал и, следовательно:

$$I_1 = i_1 e^{K_1 \eta}, \quad (5)$$

где коэффициент в экспоненциальном множителе в выражении (5) ae/kT заменен для краткости через K_1 .

Уравнение (5) выражает зависимость силы тока и перенапряжения при выделении водорода на электроде, как это было показано неоднократно. Оно же должно быть справедливым и при росте кристаллов, если затруднения доставки ионов из раствора к электроду (при диффузии), или затруднения при образовании двухмерных или трехмерных зародышей не окажутся более заметными, чем затруднения при разряде ионов.

§ 3. Рассматривая процесс роста кристалла как последовательность трех стадий — образования трехмерного и двухмерного зародышей и затем их роста, Фольмер и Эрдей-Груц* допускали возможность определения кинетики всего явления в целом скоростью какой-либо из этих стадий, подобно тому, как в кинетике гомогенных химических реакций «наиболее замедленная стадия превращения определяет скорость химического процесса в целом».

Таким образом, полагая, процесс разряда ионов наиболее замедленной стадией кристаллизации, Фольмер допускал возможность существования зависимости силы тока и перенапряжения, выражаемой уравнением (5).

Относя наибольшие затруднения кристаллизации к процессу образования двухмерных зародышей, он пришел к выражению, аналогичному следующему:

$$I_2 = k'_2 e^{-k''_2/\eta}. \quad (6)$$

Уравнение этого вида было выведено из следующих соображений. В соответствии с принципом Больцмана вероятность образования двухмерного зародыша и пропорциональная ей сила тока выделения двухмерных зародышей будет экспоненциально определяться работой образования двухмерных зародышей:

$$I_2 = k'_2 e^{-A_2/kT}$$

Выражая работу образования двухмерных зародышей через электрическую работу гальванического элемента с электродвижущей силой η , получаем:

$$I_2 = k'_2 e^{-4x^2 M/\rho h F k T}, \quad (7)$$

где x —краевая энергия двухмерного зародыша; M и ρ —молекулярный вес и плотность кристаллизующегося вещества; h —высота зародыша.

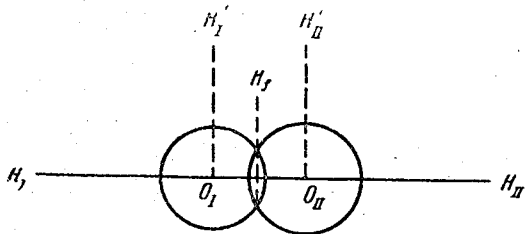


Рис. 2. Схема расположения иона в растворе (O_I) и в кристаллической решетке (O_{II}). Абсолютные потенциалы раствора (H_I), внешней стороны двойного слоя Гельмгольца (H_I'), поверхности перехода (H_I), поверхности кристалла (H_{II}'), внутри кристалла (H_{II}).

Если в уравнении (7) заменить совокупность постоянных при изотермическом процессе величин постоянной $k'' = 4x^2 M/\rho h F k T$, то получим уравнение (6).

В случае наиболее замедленной стадии—стадии образования трехмерного зародыша—сила тока I_3 на основе аналогичных соображений выразится как экспоненциальная функция работы образования трехмерного зародыша

$$I_3 = k'_3 e^{-A/kT} = k'_3 e^{-k/3r^2}, \quad (8)$$

где A —работа образования трехмерного зародыша, а k_3 и k'_3 —постоянные.

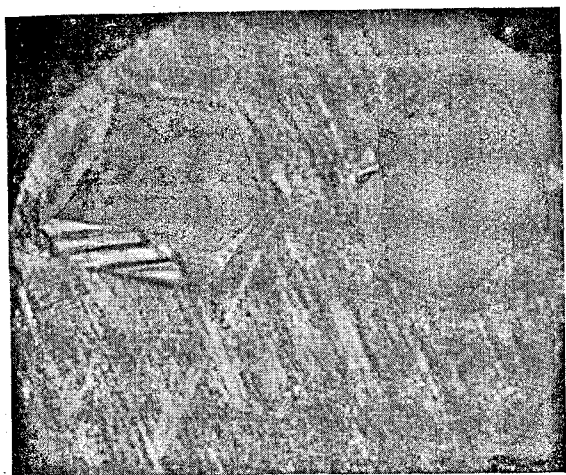
§ 4. Вышеприведенные уравнения (5, 6 и 8) сопоставлялись в работах различных исследователей с эмпирически устанавливаемыми зависимостями силы тока и перенапряжения при выделении различных металлов при электролизе. Уже в первых работах⁹ было обнаружено несоответствие экспериментальных результатов с теоретически полученными зависимостями и для объяснения опытных данных были привлечены маловероятные представления Брандеса¹⁰ о поверхностном движении ионов. Обширная группа более поздних исследований¹¹, направленных к выявлению формальных соотношений между силой тока и перенапряжением как характеристики замедленной стадии процесса, привели к накоплению весьма противоречивого, даже в пределах единичных опытов, материала. Невозможность интерпретации полученных разнообразных и чаще всего невоспроизводимых соотношений в рамках ранее высказанных соображений постепенно сузили круг исследователей этой области.

Неудача кристаллохимического подхода к вопросу, осуществленного Фольмером и Эрдей-Груц, была обусловлена двумя причинами. Первая состояла в том, что применение представлений о стадийном механизме в случае роста кристалла заключает в себе принципиальные затруднения, так как при росте кристалла стадии образования зародышей резко отличаются от стадии разряда ионов тем, что в первых случаях совершается множество элементарных актов в течение стадии, а во втором—только один элементарный процесс. К тому же завершение уже первой стадии приводит к образованию конечного продукта—металла, в отличие от стадий—сложных химических реакций, характеризующихся возникновением того или иного промежуточного продукта. Таким образом, механическое перенесение представлений о «наиболее медленной стадии» процесса из области химической кинетики гомогенных реакций в область явлений кристаллизации может привести к неправильным заключениям.

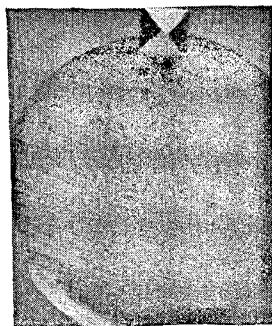
Вторая причина вытекала из неверной интерпретации экспериментальных значений плотности тока при использовании этой величины как характеристики для скорости процесса. При этом расчет плотности тока осуществлялся из данных для силы тока в предположении неизменности активной поверхности катода.

Однако более поздние многочисленные наблюдения привели к заключению*, что истинная плотность тока в большинстве случаев не сохраняется постоянной.

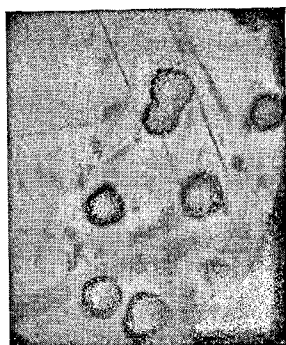
* Неустойчивость значений потенциала, соответствующего определенной величине силы тока, отмечалась уже в первой упомянутой работе Фольмера⁹.



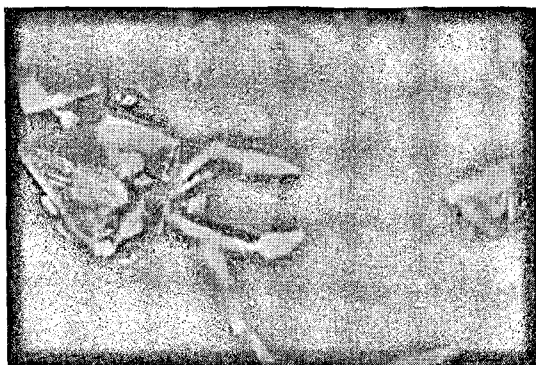
a



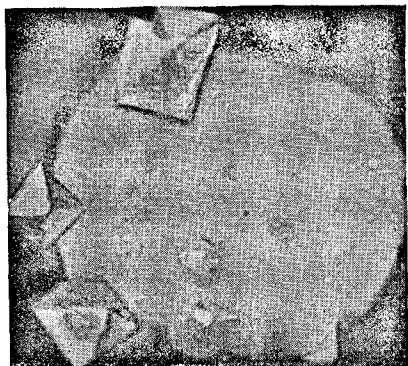
б



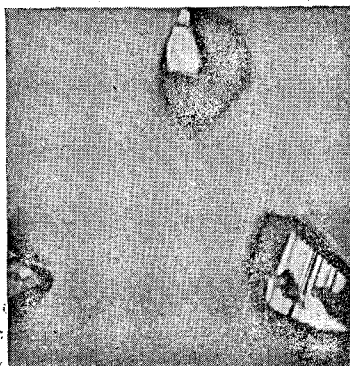
в



г



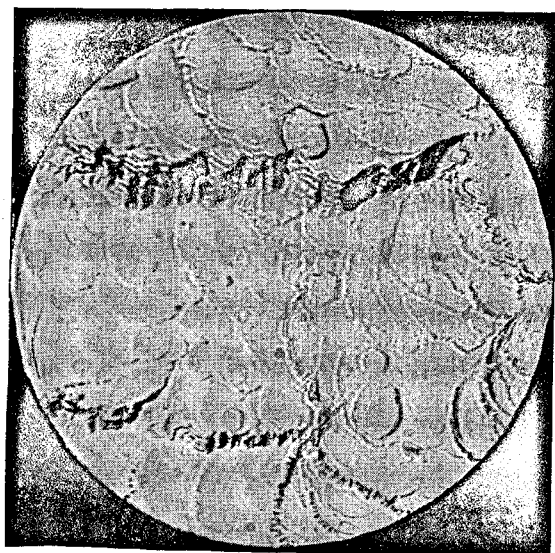
д



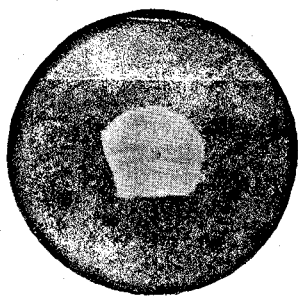
e

Рис. 3. Микрофотографии платинового катода и кристалликов, выросших на его поверхности при электрокристаллизации.

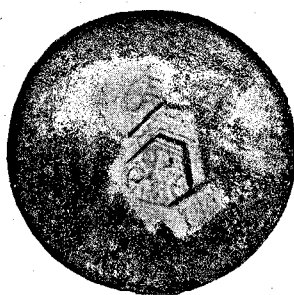
Кристаллик перекиси серебра (*б*) получен при анодной поляризации электрода ($\times 120$).
a—серебро, $\times 160$; *в*—кадмий, $\times 90$; *г*—свинец, $\times 160$; *д*—олово, $\times 90$; *e*—таллий, $\times 160$.



a



б



в

Рис. 4. Формы фронта роста слоя:
a—на грани базиса (0001) кристалла цинка, $\times 1280$; *б*—на кристалле серебра, $\times 200$; На кристалле кадмия, $\times 150$
 (К. М. Горбунова).

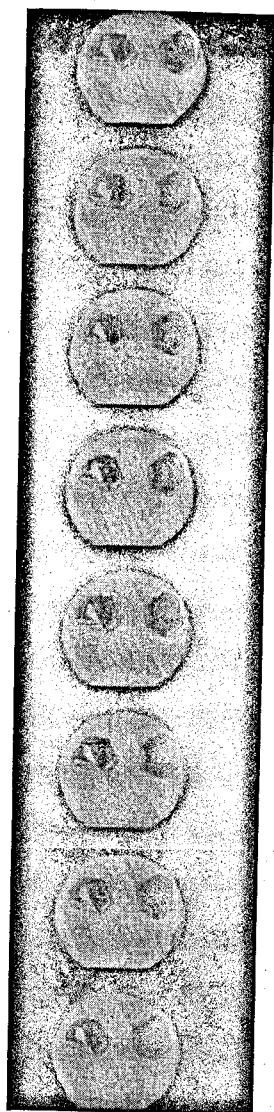


Рис. 5. Кадры из киноленты, рисующие перемещение фронта роста слоя серебра, $\times 200$.

В работе ¹² одного из авторов настоящего исследования было экспериментально показано изменение активной поверхности в процессе электрокристаллизации и указано, что понятие о плотности тока без учета активной поверхности представляет собой понятие неопределенное, за исключением тех случаев, когда на катоде возникает сплошной осадок (обычные технические покрытия), и термин «плотность тока» может сохранить свое, хотя и статистическое, значение.

При исследовании же зависимости перенапряжения от скорости процесса стремление устранить влияние концентрационной поляризации обуславливало использование малых сил тока (порядка $1 \cdot 10^{-6}$ А). В этих условиях, однако, всегда обнаруживаемое пассивное состояние исходной поверхности приводит к возникновению единичных изолированных друг от друга кристаллов. Развитие столь немногочисленных кристаллов протекает, таким образом, — вопреки намерению исследователей — весьма быстро, сопровождаемая интенсивным сосредоточенным потреблением ионов и резким изменением активной поверхности и перенапряжения. Как будет описано позднее, обе эти величины достигают предела, определяемого свойствами раствора. Выявляющаяся в рассматриваемых процессах неустойчивость величины перенапряжения ограничивает возможности использования этого кинетического метода применительно к исследованию электрокристаллизации. В дальнейшем А. Т. Ваграмян¹³ детализировал вопрос о неопределенности плотности тока на пассивирующихся катодах в связи со своими опытами и опытами Алена¹⁴.

Таким образом, в случае пассивного катода необходимо пользоваться понятием сила тока в электролитической ячейке, учитывая всякий раз конкретные условия распределения тока по активным местам катода.

§ 5. Большой интерес имело направление работ по исследованию явлений электрокристаллизации при помощи микроскопа¹⁵. Этим путем было установлено много весьма существенных фактов; к описанию некоторых из них мы и перейдем.

Микроскопическое исследование процессов электрокристаллизации на катоде обычно осуществлялось таким образом, что в поле микроскопа находилась вся поверхность катода. Это позволяло после включения постоянного тока в цепь ячейки констатировать визуально всякое изменение поверхности катода или каждого его участка во время электролиза. Такая постановка опытов оказалась весьма существенной, так как при этом обнаруживалось очень важное свойство — его пассивность. Действительно, выделение металла в ряде случаев (например в случае серебра, свинца, таллия, олова, а также кадмия, цинка и др.) из растворов их простых солей происходит только в отдельных и часто немногочисленных точках катода, расположение которых предвидеть невозможно. Вся остальная поверхность катода оказывается пассивной. Микрофотографии (рис. 3) платинового катода с немногими маленькими кристаллами Ag, Cd, Pb, Sn, Tl иллюстрируют наблюдаемые под микроскопом картины.

Более подробное исследование явлений катодной пассивности обнаружило ряд закономерностей, неизменно воспроизводящихся в различных условиях, но варьирующих в количественном отношении в зависимости от состава раствора или иных примесей в нем, или же от свойств исходной поверхности катода. Отметим некоторые из них, представляющие существенный интерес в связи с дальнейшим рассмотрением вопроса о природе явлений электрокристаллизации.

а) Начальное перенапряжение, т. е. перенапряжение на катоде до выделения первых порций металла, может достигать больших значений, но оно резко падает, как только на поверхности катода возникает один или несколько кристаллов выделяемого металла.

б) Возникновение новых кристаллов после достижения первыми видимых под микроскопом размеров оказывается явлением чрезвычайно редким.

в) Начальное перенапряжение зависит не только от природы выделяемого металла, но и от природы, состояния и обработки катодной поверхности, а также от состава раствора электролита; в частности, и от небольших количеств примесей посторонних веществ; наиболее изученными в этом отношении оказались добавки коллоидных и капиллярно-активных веществ.

г) Кратковременный перерыв тока в электролитической ячейке вызывает пассивирование поверхности активно росшего кристалла. Последующее включение тока в зависимости от длительности перерыва приводит или к возобновлению роста этого кристалла при начальном повышенном перенапряжении или к возникновению и росту нового кристалла.

д) Механическое нарушение поверхности исходного катода (например царапание) приводит к облегчению выделения кристаллов в месте царапания, т. е. процесс возникновения кристалла происходит при меньших перенапряжениях.

Перечисленные закономерности и факты не исчерпывают всего многообразия проявлений пассивности, но содержат, как нам кажется, наиболее характерные ее черты.

Из приведенных данных можно сделать заключение о том, что исходная поверхность катода обладает пассивностью, навязываемой ей или при предварительной

обработке или при воздействии составных частей раствора. Растущий кристалл также пассивируется составными частями раствора; преодоление пассивности исходной поверхности катода или поверхности растущего кристалла осуществляется путем повышения перенапряжения.

§ 6. Весьма интересные детали электролитического роста кристаллов обнаруживаются при наблюдении кристаллических граней во время выделения на них металла.

Картина роста отдельного металлического кристалла при электролизе может быть описана следующим образом. После включения тока электролитической ячейки, катодом которой является металлический кристалл, на гранях последнего обнаруживаются микроскопически видимые полосы—светлые или темные в зависимости от направления освещения. Каждая полоса перемещается—часто с постоянной скоростью—параллельно самой себе и, достигая края грани, возобновляется или у вершины трехгранного угла или у ребра, чтобы снова проследовать по грани кристалла и снова возобновиться у первоначального исходного края. Приводимые здесь микрофотографии (рис. 4), полученные одним из авторов настоящей работы, дают некоторое представление о виде указанных полос. Кадры (рис. 5) киноленты позволяют видеть последовательные положения таких полос за некоторый промежуток времени.

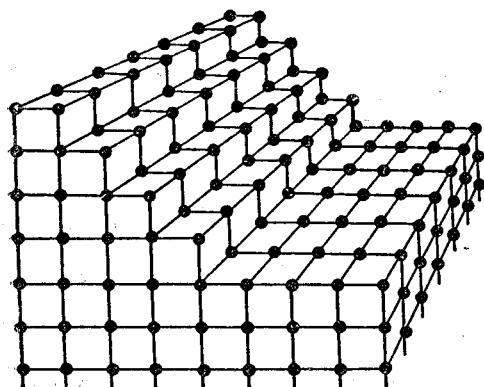


Рис. 6. Схема ступенеобразного фронта роста слоя

Более детальное исследование показывает, что наблюдаемые полосы представляют фронт роста слоя металла и, таким образом, видимое движение полос оказывается рядом последовательных положений края распространяющегося на грани слоя. Толщина слоя при этом оказывается значительно превышающей монослоевую толщину и достигает величины в 1μ и более* (т. е. свыше тысячи атомных слоев), хотя и может быть весьма малой. Из того, что микроскопически наблюдаемые полосы имеют заметную ширину, можно заключить: что «фронт роста» слоя имеет сложный ступенчатый рельеф, подобный изображенному в схеме рис. 6.

Многочисленные наблюдения исследователей явлений слоеобразования на гранях кристаллов при электролизе привели к ряду важных заключений, некоторые из которых мы отметим.

а) Микроскопически видимые слои периодически распространяются по грани, возникая чаще всего у одного и того же края грани.

б) Толщина слоев изменяется при изменении условий роста кристалла от значений, составляющих малую долю микрона до нескольких микронов: с уменьшением силы тока и увеличением концентрации электролита толщина слоя обычно возрастает.

в) Скорость распространения слоя по грани также изменяется в соответствии с его толщиной; внезапное увеличение тока в стадии распространения слоя по грани приводит к резкому возрастанию его скорости.

г) Нередко на еще не завершеном слое возникают новые слои; рост грани при этом осуществляется путем одновременного распространения нескольких (один на другом) слоев.

д) Как показали последние исследования в этой области³⁰, с увеличением размеров грани толщина слоя, измеренная вдоль его края («фронта роста»), оказывается неодинаковой; отметим, что подобное нарушение правильности слоеобразования приводит к изменению наклона грани или к другим более глубоким нарушениям в строении грани, на которых мы в настоящей статье не имеем возможности останавливаться.

е) В результате прерывания тока в цепи ячейки с растущим кристаллом, грань которого исследуется, обнаруживаются явления пассивирования, во всех своих чертах сходные с описанным выше пассивированием всего катода. При длительном перерыве процесса край остановившегося в своем развитии слоя оказывается не более активным, чем любой другой участок грани.

ж) Смена условий, приводящих к возникновению нового слоя, на условия, обеспечивающие лишь дальнейшее развитие его, не сопровождается, как это пока-

* Экспериментальное определение толщины слоя роста недавно осуществлено Горбуновой и Ивановской при помощи микроинтерферометрического метода³⁰.

зали опыты Горбуновой и Жуковой³¹, значительными колебаниями измеряемого перенапряжения; последние составляют всего лишь 1—3 мв.

В 1938 г. и позднее одним из авторов¹⁶ настоящего обзора был обнаружен ряд новых фактов, оказавшихся существенными для дальнейшего развития теории электрокристаллизации. Так, было установлено:

1. Передвижение электрода внутри электролита или электролита около неподвижного электрода приводит к деформации фронта роста и изменению периода прохождение его по грани.

2. Возникновение единого фронта роста в определенной части грани происходит только при установившемся процессе электрокристаллизации и постоянном гидродинамическом режиме раствора у растущего кристалла. В начальные моменты роста грани кристалла (например, после длительного выключения тока) сосредоточения процессов выделения ионов в одном месте (фронт роста) не происходит. Образование слоя происходит одновременно на многих участках поверхности грани; возникающие «островки» нового слоя (статистически беспорядочно разбросанные по грани—«двухмерные» зародыши) при своем разрастании сливаются в один сплошной слой, что указывает на их одинаковую толщину.

II. ПРИРОДА ЯВЛЕНИЙ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

§ 1. Совокупность приведенных выше материалов позволяет сделать некоторые заключения о природе явлений, развивающихся на катоде.

Можно полагать, что основной элементарный акт переноса иона из раствора в кристалл происходит в соответствии с описанием фазового перехода отдельных элементарных частиц, приведенным в § 2 введения. Логическая обоснованность исходных предпосылок изложенных там соображений позволяет надеяться, что мы не сделаем существенной ошибки, опираясь на них в дальнейших рассуждениях, хотя непосредственная проверка их опытным путем применительно к металлам еще не осуществлена.

Таким образом, основными элементарными процессами на границе раствор/электрод являются процессы переноса ионов в кристалл в любых местах его поверхности и возвращение их в раствор также из любого ее участка. Применительно к идеальной картине кристаллизации из пара статистика всевозможных типов переходов во всех их комбинациях была выяснена в работе Беккера и Дёринга¹⁷. Реальные явления кристаллизации и, в частности, процессы электрокристаллизации происходят по значительно более сложным путям, хотя, как это будет видно из дальнейшего, и здесь оказывается возможным подойти к решению задачи.

§ 2. Осложняющим кристаллизацию является прежде всего процесс пассивирования поверхности электрода. Явления пассивирования обладают весьма большим разнообразием и поэтому каждый раз требуют особого анализа как в отношении факторов пассивации, так и в отношении ее скорости.

Известно, что выделение первых порций металла на катоде из чужеродного металла требует особенно высокого перенапряжения¹⁸. Однако порядок максимальной величины перенапряжения, по видимому, не превышает десятых долей вольта. Это находится в соответствии с тем фактом, что как вычисленное (по формуле 8), так и экспериментальное¹⁹ значение перенапряжения выделения первых порций металла (трехмерного зародыша) на совершенно индифферентной поверхности отвечает также величинам порядка десятых долей вольта (до 0,34 V). Отсюда следует, что и перенапряжение для пассивной поверхности той же природы, что и выделяемый металл, не должно превышать перенапряжения выделения трехмерного зародыша, так как затруднения, вызываемые пассивацией, связаны с возрастанием работы образования двухмерного зародыша на поверхности. Когда эта работа близка или превышает работу образования трехмерного зародыша, то образование кристалла происходит независимо от исходной поверхности²⁰.

Работа образования двухмерного зародыша, вычисляемая по формуле Брандеса²¹: $A_2 = \frac{1}{2} \times \Delta$ ($\times$ — удельная краевая энергия, Δ — периметр двухмерного зародыша), относится к случаю выделения элементарных частиц на поверхности однородного с ними кристалла, не загрязненной какими-либо примесями. Величина A_2 возрастает⁹ при изменении природы исходной поверхности на величину энергии деформации (E) двухмерного зародыша, приспособляющегося к структуре чужеродного кристалла. Для простого случая квадратного двухмерного зародыша максимальные различия ($\Delta a_{\max}$) в параметрах двухмерного зародыша и плоской поверхностной сетки подкладки приближенно вычисляются по формуле, предложенной одним из авторов настоящей статьи:

$$\Delta a_{\max} = \sqrt{\frac{2a\sigma}{c_{11} + c_{12}}},$$

где a — постоянная решетки двухмерного зародыша, σ — удельная поверхностная энергия возникающего кристалла; c_{11} и c_{12} — модули упругости.

Вероятность образования двухмерного зародыша на чужеродной поверхности выразится как экспоненциальная функция суммы работ образования нормального зародыша и его энергии деформации

$$W_2 = B e^{-(A_2 + E)/kT},$$

где B — постоянная величина.

Аналогичные условия должны возникать при наличии примесей или тонких пленок на поверхности однородного с кристаллизующимся веществом кристалла. Отдельные молекулы примесей, занимая некоторые из мест поверхности, могут, в частности, приводить к деформации двухмерных зародышей или вообще повышать химический потенциал ионов, осаждаемых в местах соседних с молекулами примесей.

В случае сплошных чужеродных пленок на поверхности кристалла мы приходим практически к чужеродной поверхности, для которой при кристаллохимическом соответствии структур пленки и образующегося кристалла возможно развитие двухмерных кристаллов с повышенной работой образования, а при отсутствии такого соответствия остаются только возможности для возникновения трехмерного зародыша.

Остановившись внимание на затруднениях при образовании двухмерных зародышей на поверхности чужеродной или загрязненной чужеродными примесями, следует иметь в виду также и то, что и элементарные акты разряда ионов как во время образования зародышей, так и в течение их роста также получают дополнительное торможение благодаря различиям в природе исходной поверхности и образующегося кристалла.

Наблюдаемое экспериментально возрастание пассивности поверхности катода со временем после ее обновления находит себе объяснение в том, что небольшие количества примесей, имеющих в растворе, медленно диффундируют к поверхности и там необратимо адсорбируются. В других случаях пассивность приобретает поверхность путем химического взаимодействия со средой и ход изменения пассивности должен соответствовать кинетике этой реакции.

Явление пассивации поверхности кристалла отражается на характере распределения участков роста. При этом оказывается, что даже на идеальной поверхности какой-либо грани различные участки (например углы, ребра или центр грани) могут оказаться неодинаково активными, благодаря локальным явлениям пассивации некоторых из них. Кроме того, во время электрокристаллизации те области поверхности, где происходит выделение металла (слоеобразование), постоянно обновляются, а так как пассивирова-

ние протекает во времени, то они сохраняют свою активность; в то же время пассивирование участков катода, на которых выделение металла не происходит, еще усиливается.

В теории кристаллизации, развивавшейся Странским, Фольмером и их последователями, предполагалась полная равноценность различных участков завершенной грани (за исключением ее краев) для процессов образования двухмерных зародышей и их роста, а высота двухмерного зародыша предполагалась порядка размеров одного-двух атомов. Можно было бы ожидать, оставаясь на почве энергетических представлений, что рост кристалла происходит не только путем распространения двух- или трех-атомных слоев по исходной грани, но и путем одновременного развития на только что возникшей поверхности новых зародышей. Число таких один на другом нарастающих слоев определяется статистикой возникновения и роста двухмерных зародышей. Образование вторичных двухмерных зародышей до завершения роста первого, мыслимо как при высоких пересыщениях, так и в условиях «умеренных» пересыщений, если поверхность кристалла постоянно подвергается пассивации. Действительно, исходная поверхность грани, находившаяся под влиянием пассивирующих факторов до появления двухмерного зародыша, представляет неблагоприятную арену для процесса образования зародыша. Однако при соответствующем пересыщении возникновение зародыша все же может быть вызвано. По сравнению со скоростью образования новых зародышей скорость роста первого должна была быть относительно велика только в случае чистой поверхности, но ее величина будет значительно меньше в случае пассивированной поверхности грани. Поэтому в условиях, при которых на других участках исходной грани новые двухмерные зародыши не могут возникать, а рост (распространение по грани) первого зародыша происходит замедленно на только что возникшем двухмерном зародыше, поверхность которого еще не подверглась пассивации, возможно появление новых зародышей. Таким образом, пересыщение, необходимое для распространения слоя по пассивной поверхности исходной грани, может оказаться достаточным и для образования новых зародышей на его еще чистой поверхности. В результате на грани кристалла в определенном месте (или местах) (локализованно) образуются «толстые зародыши», распространяющиеся в виде толстого слоя до краев грани.

Таким образом, при наличии явлений пассивации необходимо ожидать развития многослойного роста. В реальных случаях кристаллизации именно такой тип роста и был неоднократно констатирован¹³.

§ 3. Опытный материал (§ 6, гл. I), относящийся к образованию и распространению по грани «толстых» элементарных слоев («пакета» двухмерных зародышей), обязанных своим возникновением главным образом явлениям пассивации, говорит также о локализации первичного нагромождения собственно двухмерных зародышей в определенном месте грани и о периодическом повторении этого явления, протекающего каждый раз в этом же месте после завершения распространения слоя по грани. Подобные локализация и периодичность не могут быть истолкованы при помощи представлений о различиях в скорости образования и роста двухмерных зародышей и на основе явлений пассивации. Прерывистый характер процесса естественно определяется существованием краев грани, где происходит завершение слоя, после чего возникает необходимость повторения процесса возникновения зародыша. Однако тот факт, что повторное возникновение слоя после его завершения происходит через одинаковые промежутки времени, указывает на то, что периодичность определяется не вероятностью образования зародыша, статистический характер которой обуславливал бы вариации времени выжидания единичного акта (образования), т. е.

апериодичность хода наслоений. С другой стороны, повторная локализация в одном и том же месте процесса возникновения нового слоя противоречит рассмотренным выше представлениям о временном ходе пассивирования поверхности. Казалось бы, что возникновение фронта роста должно происходить там, где произошло завершение распространения слоя, так как наиболее свежий, меньше всего подвергнутый пассивации, участок поверхности нижележащего слоя будет находиться у того края, который образовался позднее всего. В действительности процесс возникновения фронта роста слоя постоянно локализуется у исходного края грани кристалла, т. е. у того именно места, которое после обновления находится под воздействием пассивирующих агентов в течение всего периода распространения слоя по грани.

Объяснение локализации и периодичности возникновения «зародышей» толстых слоев мы находим в своеобразных концентрационных явлениях у электрода, обнаруженных одним из авторов настоящей работы¹⁶ и в сжатом виде описанных в последних разделах введения.

Чтобы ближе подойти к смыслу этих явлений, следует рассмотреть элементарную картину концентрационных изменений у электрода для случая статистически беспорядочного распределения мест разряда ионов по поверхности. Такой тип распределения можно предполагать в случае катодного выделения водорода.

Если раствор подвергается достаточно интенсивному перемешиванию, то в соответствии с теорией Нернста²² процесс быстро становится стационарным, и оканчивается справедливым общеизвестное выражение:

$$i = 2DF \frac{c_l - c_k}{\delta'} \quad (9)$$

в котором c_l — концентрации ионов металла в растворе, а δ' обозначает толщину диффузионного слоя, сохраняющуюся постоянной ($1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ см) при неизменяющейся скорости перемешивания. С этим связана стабилизация концентрации (c_k) в прикатодном слое, изменяющейся только при изменении плотности тока j .

При увеличении плотности тока должна уменьшаться концентрация (c_k) ионов в прикатодном слое, становясь при достаточно большой плотности тока ($j_{\text{пред.}}$) весьма малой по сравнению с c_l . Тогда величина $j_{\text{пред.}}$ выразится формулой:

$$j_{\text{пред.}} = 2DF \frac{c_l}{\delta'} \quad (10)$$

в которую c_k не входит. Следует, однако, заметить, что как ни мала величина c_k , все же она остается всегда больше нуля при конечных значениях приложенного напряжения.

§ 4. Несмотря на ряд выводов, очень важных для выяснения механизма концентрационных явлений, теория Нернста, основанная на предположении о неподвижности диффузионного слоя, не содержала четких представлений о гидродинамических условиях, господствующих у поверхности. Таким образом, важный для решения проблемы подачи вещества вопрос о толщине диффузионного слоя оставался неразрешенным.

Эйкен²⁴ подчеркнул гидродинамическую сторону вопроса в проблеме диффузии и осуществил попытку расчета потока диффузии на основе представлений о движении пограничного слоя жидкости, развитых Прандтлем³ еще в 1901 г. При этом пограничный слой (толщиной δ) определялся как область, в которой скорость движения жидкости падает от $v = v_0$, соответствующей скорости вдали от неподвижной стенки, до $v = 0$, в слое, непосредственно примыкающем к ней.

В дальнейшем Левич²⁵ произвел исследование в том же направлении и получил ряд существенных соотношений, характеризующих условия диффузии к потребляющей поверхности, омываемой потоком раствора. Как показали расчеты Левича, приблизительно в 0,9 толщины пограничного слоя при обычных значениях коэффициентов вязкости (ν) и диффузии (D) концентрация ионов удерживается на уровне исходного значения (c_l). И лишь вблизи от поверхности электрода, там, где скорость движения жидкости оказывается уже ниже чем $0,1v_0$, происходит падение концентрации. Область жидкости с резко изменяющейся концентрацией, представляет собой область пограничного диффузионного слоя δ' , во многих отношениях сходного с диффузион-

ным слоем по Нернсту. Толщина такого слоя приближенно дается соотношением Левича:

$$\delta' \approx D^{1/3} \nu^{1/6} \sqrt{\frac{x}{v_0}} \approx \left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3} \delta,$$

определяющим возможности для вычисления порядка ее величины на расстоянии x от края плоской поверхности электрода, расположенной параллельно ламинарному потоку жидкости, из данных, поддающихся опытным измерениям.

Как показали расчеты, сравнительная медленность течения жидкости в ближайших к поверхности слоях в этой области обуславливает прямолинейный характер падения концентрации, как если бы слои были неподвижны.

Таким образом, несмотря на принципиально важные изменения, претерпеваемые теорией Нернста в связи с правильной постановкой вопроса на основе гидродинамических представлений, выводы этой теории сохраняют свое значение, и многочисленные расчеты, основанные на ней, продолжают в общем правильно отражать действительные отношения между величинами плотности тока (j), прикатодной концентрации (c_k), концентрационной поляризации (ψ) и т. д. Однако дополнительные возможности расчета толщины диффузионного слоя, возникающие после применения гидродинамических уточнений, обладают большой практической ценностью при вычислении концентрации ионов вблизи катода.

§ 5. В развиваемой нами теории электрокристаллизации²⁶ представление о подвижности пограничного слоя жидкости играет фундаментальную роль и это обуславливается тем, что потребление ионов при электрокристаллизации происходит не статистически беспорядочно по всей поверхности электрода, а локализовано в определенных участках ее, а именно — около «фронта роста» толстого слоя, периодически распространяющегося по грани кристалла (рис. 7).

Своеобразный характер потребления ионов в «местах роста», занимающих относительно небольшую долю поверхности электрода (в частности, фронт роста слоя на грани кристалла), приводит к новому типу концентрационных явлений, в которых мы сталкиваемся не с привычным направлением физико-химических векторов, перпендикулярных поверхности твердого тела, а с векторами, параллельными ей. Здесь появляется градиент концентрации ионов в направлении, параллельном поверхности $\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)$, тангенциальный поток ионов (j_x), градиент концентрационной поляризации вдоль поверхности и т. д.

Указанная совокупность тангенциально направленных факторов проявляется в непосредственной близости к поверхности электрода (грани), т. е. в той области пограничного слоя, в которой при соответствующих условиях может возникнуть диффузионный слой толщиной δ' , характерный для обычных «нормальных» концентрационных явлений, рассмотренных раньше.

Выявление тангенциально направленного градиента концентрации было осуществлено одним из авторов настоящей статьи¹⁶ при наблюдении микроскопической картины роста кристалла при электрокристаллизации. Когда раствору электролита сообщали движение вдоль растущей грани кристалла, то распространяющийся по ней фронт роста металлического слоя претерпевает направленное смещение в соответствии с направлением движения жидкости. Такие направленные смещения могут быть истолкованы только с точки зрения улучшения питания фронта роста ионами металла, прибывающими туда вместе с механически смещенными слоями раствора, лежащими на уровне мест роста. В соответствии с приведенным подбором вопроса о строении и свойствах пограничного слоя Прандтля полученный результат явился экспериментальным доказательством подвижности диффузионного слоя, теоретически установленной в гидродинамике.

В процессе развития грани потребление ионов локализуется около фронта роста слоя (рис. 7). Это местное потребление должно компенсировать

роваться диффузионным переносом ионов из объема раствора, окружающего фронт роста в данный момент, что отмечено нами на чертеже стрелками. Оставляя пока без внимания возможные здесь (и даже необходимые) явления естественной конвекции и закономерно протекающее смещение фронта роста вдоль грани кристалла, следует ожидать возникновения градиента концентрации ионов в направлениях, указанных стрелками.

Если фронт роста слоя, разрез которого показан на чертеже, направлен перпендикулярно плоскости чертежа, то объем диффузионного простран-

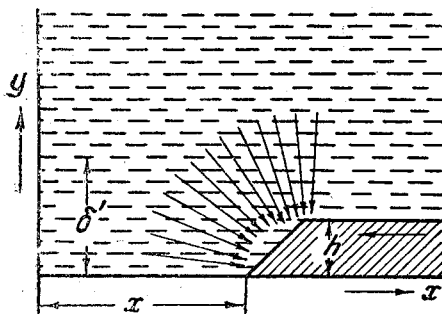


Рис. 7. Схема возможного расположения области диффузии у фронта роста слоя

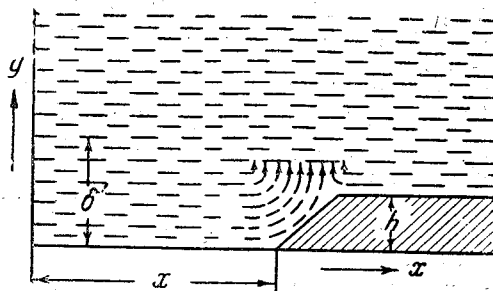


Рис. 8. Схема естественной конвекции около фронта роста слоя

ства представляет собой объем некоторой части цилиндра, что является известным преимуществом в процессе питания фронта роста ионами, по сравнению с обычно рассматриваемыми условиями при диффузии к плоскости бесконечных размеров. Небольшая ширина фронта роста, давая определенные преимущества в отношении подачи ионов путем диффузии, приводит также к тому, что на сравнительно узкой площади в реальных случаях происходит весьма интенсивный по своей плотности разряд ионов, в сотни и тысячи раз превышающий рассчитанную обычным путем плотность тока. Поэтому, несмотря на большой относительный объем диффузионного пространства, обеднение раствора ионами около фронта роста должно развиваться значительно интенсивнее, чем предполагаемое обеднение над всем электродом в целом.

При этом в процессе обеднения раствора ионами существенных изменений не должно происходить и при наличии имеющего места в действительности передвижения фронта роста, связанного с распространением толстого слоя по грани. Простой расчет показывает, что при реальных процессах электрокристаллизации смещение, испытываемое фронтом роста, в десятки и сотни раз меньше линейных размеров диффузионного пространства, из которого извлекаются строительные частицы-ионы для последовательного построения новых участков толстого слоя, в результате которого и происходит смещение фронта роста. Зона раствора, затрагиваемая диффузионным процессом, настолько велика по сравнению с объемом возникающего участка металлического слоя, что оказывается мало вероятным заметное изменение объема и формы диффузионного пространства вследствие перемещения зоны потребления.

Значительно большее влияние на характер концентрационных явлений должны оказывать процессы естественной конвекции. Обеднение раствора у фронта роста должно приводить к возникновению направленного вверх потока удельно более легкой жидкости. В результате возникнут и тангенциально направленные конвекционные потоки, картина которых может быть иллюстрирована рис. 8.

В результате возникновения конвекционных потоков у фронта роста диффузионный режим переноса ионов должен резко измениться; за счет тангенциального подвода свежего раствора к фронту роста возникают более благоприятные условия конвективной диффузии.

Аналогичные соотношения должны возникать также при искусственном перемешивании раствора. Смещение верхних слоев жидкости вызовет тангенциальные потоки раствора и в пограничном слое, что и приведет к результатам того же типа, как при естественной конвекции. Однако искусственное перемешивание дает возможность значительно более сильных и вместе с тем до некоторой степени произвольно регулируемых изменений в режиме питания ионами фронта роста. Поэтому использование направленного смещения раствора при микроскопическом исследовании роста кристаллов и привело к обнаружению тангенциального градиента концентрации.

Не останавливаясь более на комплексе явлений диффузии и конвекции, играющих важную роль в механизме электрокристаллизации, отметим только, что сложные соотношения, проявляющиеся в явлениях переноса ионов к месту их потребления, ожидают значительно более подробного анализа для своего количественного и даже качественного уточнения. В этом нуждается не только теория электрокристаллизации, но и другие проблемы гетерогенных превращений, среди которых отметим проблему коррозии металлов и общую теорию кристаллизации.

III. ТЕОРИЯ ИЗМЕНЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА ЭЛЕКТРОДА ПРИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

§ 1. В отличие от многих других явлений кристаллизации процесс электрокристаллизации вызывается особым типом пересыщением, степень которого поддерживается одинаковой для всех участков металлического электрода при помощи очень гибкого механизма равномерного распределения избыточных электронов, обуславливающих при своем накоплении явления перенапряжения. В этом случае пересыщение возникает в результате нарушения электрохимического равновесия системы электрод/раствор, осуществляемого в результате дополнительного заряжения электрода, например, путем наложения на электролитическую ячейку разности потенциалов от какого-либо источника электродвижущей силы. В соответствии с развитием процесса зарядки электрода и явления разряда, связанного с образованием кристаллических слоев, происходит изменение потенциала электрода. Анализ этих изменений представляет большой интерес при разработке теории электрокристаллизации. Рассмотрим их сперва для идеализированного случая, не осложненного явлениями концентрационной поляризации, но сопровождающегося всегда сопутствующими реальным процессам явлениями пассивации.

В целях упрощения задачи рассмотрим специальную электролитическую ячейку, включенную в цепь, содержащую весьма большое сопротивление, что позволяет с большой точностью поддерживать в цепи ток постоянной силы. Катодом в ячейке является одна грань кристалла того же металла, что и разряжающиеся ионы.

Изменение потенциала катода — грани можно разделить на несколько этапов.

Первый этап. После замыкания цепи, обеспечивающей протекание постоянного тока (I), к внутренней стороне двойного электрического слоя на катоде притекают электроны, что приводит к изменению абсолютного потенциала катода на ΔH_{II} . Вследствие этого внешняя сторона двойного электрического слоя перестраивается таким образом,

что относительное число положительных ионов там возрастает, приводя к изменению абсолютного потенциала внешней стороны двойного слоя на ΔH_I в положительную сторону*. Возникающая при этом дополнительная разность потенциалов между сторонами двойного слоя является перенапряжением на электроде:

$$\eta = \Delta H_I - \Delta H_{II}$$

предшествующим разряду ионов.

Время t , в течение которого происходит изменение заряда двойного слоя, может быть приближенно определено из соотношения, известного для плоского конденсатора:

$$t = \frac{ne}{I_0} = \frac{DS\eta}{4\pi dI_0},$$

где n — число зарядов, вошедших дополнительно в двойной слой; d — толщина двойного слоя Гельмгольца; S — поверхность электрода; D — диэлектрическая постоянная.

Второй этап. Если величина η_2 (рис. 9) представляет собой такое значение перенапряжения, при котором время образования

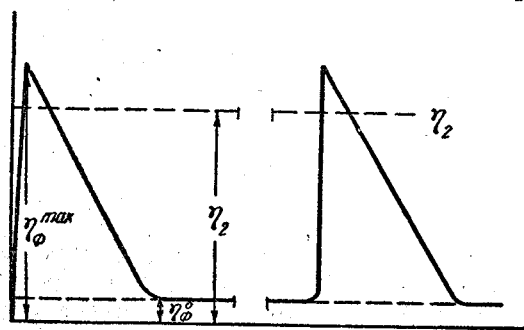


Рис. 9. Схема изменения потенциала катода при образовании слоев металла на грани (в отсутствие концентрационной поляризации) со временем. По оси абсцисс — время; по оси ординат — перенапряжение

двухмерного зародыша на чистой грани соизмеримо по своему порядку со временем наблюдения, то после зарядки двойного слоя до этой величины наступают условия для разряда ионов с образованием двухмерных зародышей на чистой грани. В случае пассивированной грани разряд ионов происходит при несколько большей величине $\eta_{2п}$, которая зависит от условий пассивации. Сила тока разряда оказывается при этом весьма малой, но постепенно при продолжающейся зарядке двойного слоя и соответственном повышении перена-

пряжения растет вместе с ним по уравнению типа (6):

$$I_{2п} = k_{2п} e^{-k_{2п}''/\eta} \quad (6a)$$

где индекс «п» означает, что соответствующие величины относятся к разряду на пассивной поверхности.

Спустя короткое время наряду с разрядом ионов, идущих на образование двухмерных зародышей, происходит разряд их в «местах роста», что приводит к расширению поверхности двухмерных кристаллов и связано с появлением тока разряда по уравнению типа (5):

$$I_{1п} = k'_{1п} e^{k''_{1п}/\eta} \quad (5a)**$$

* При рассмотрении этих существенно важных этапов в изменении потенциала катода опускается менее существенная для исследуемых условий детализация картины строения внешней (ионной) стороны двойного слоя.

** В практических случаях при малых перенапряжениях (η) возможен переход к линейной зависимости I от η .

Таким образом, спустя короткое время после начала разряда ионов, сила тока разряда может быть выражена уравнением:

$$I_{\text{разр.}} = I_{2\text{п}} + I_{1\text{п}} = k'_{2\text{п}} e^{-k''_{2\text{п}}/\eta} + k'_{1\text{п}} e^{k''_{1\text{п}}/\eta}. \quad (11)$$

Значительный подъем силы тока разряда развивается к тому времени, когда свежая поверхность образовавшегося двухмерного кристалла, например около края грани, станет настолько большой, что появится возможность для образования на нем нового двухмерного зародыша. Энергетически этот процесс оказывается значительно облегченным, так как работа образования двухмерного зародыша на свежей поверхности кристалла резко снижается, а имеющееся перенапряжение значительно превышает минимальное (η_2), необходимое для образования зародыша. В связи с тем, что рост двухмерного кристалла на свежей поверхности происходит значительно легче, у края грани развивается лавинообразный процесс нагромождения двухмерных зародышей, образование и рост которых совершаются в согласии с уравнением

$$I_{\text{разр.}} = I_2 + I_1 = k'_2 e^{-k''_2/\eta} + k'_1 e^{k''_1/\eta}. \quad (12)$$

С установлением этого режима сила тока разряда ионов, выделяющихся на лестницеобразном фронте роста, отвечающем рис. 6, очень быстро достигает значения I_0 , после чего прекращается зарядка двойного слоя и даже происходит его разрядка. Отвечающее силе тока разряда $I_{\text{разр.}} = I$ перенапряжение ($\eta_{\text{макс.}}$) оказывается максимальным (рис. 9).

Третьим этапом. В области максимума перенапряжения, в соответствии с его большой величиной, процесс образования двухмерных зародышей, возникающих один на другом, интенсивно развивается. Рост всей системы этих зародышей при максимальных перенапряжениях также идет весьма быстро. Поэтому сила тока в этот этап развития фронта роста должна расти и таким образом превышать силу тока, протекающего в цепи ячейки, т. е. $I_{\text{разр.}} > I_0$. Это происходит за счет извлечения из двойного слоя ионов, удаление которых не компенсируется током, проходящим в цепи ячейки. Локальное падение потенциала у фронта роста в условиях достаточной электропроводности раствора приводит к снижению потенциала всего электрода.

На основе качественных представлений трудно установить значение перенапряжения, при котором возрастание силы тока разряда прекратится, т. е. когда он ($I_{\text{разр.}}$) достигнет максимума. Повидимому, такое перенапряжение близко к значению η_2 , так как при этом скорость образования двухмерных зародышей становится очень малой, и обусловливаемое этим процессом возрастание числа «мест роста» (высота фронта роста) оказывается относительно небольшим. В этой области же должно выявляться уже преимущественное значение непрерывного падения интенсивности разряда ионов в «местах роста», обусловленного падением перенапряжения.

После максимума ток разряда начинает убывать ввиду дальнейшего падения перенапряжения, уменьшающегося в силу продолжения процесса извлечения ионов из двойного слоя без компенсации их током в цепи ячейки.

Четвертый этап характеризуется прекращением выделения новых двухмерных зародышей при достижении перенапряжением величины, меньшей η_2 . Сила тока разряда уже определяется не уравнением (11), а выражением типа (5):

$$I_{\text{разр.}} = k'_{10} e^{k_{10}/\eta}, \quad (13)$$

где коэффициент $k'_1 = k'_{10}$, имеет уже максимальное и в дальнейшем постоянное значение, отвечающее неизменяемости высоты фронта роста.

Так как сила тока разряда ($I_{\text{разр.}}$) все еще превышает I_0 , то в течение этого этапа продолжается, хотя и более медленно, процесс снижения перенапряжения, обусловленный уже описанным механизмом; он завершается в момент достижения силы тока разряда значения I_0 и перенапряжением величины η_0 .

Пятый (и последний) этап распространения слоя по грани характеризуется соотношением:

$$I_{\text{разр.}} = I_0 = k'_{10} e^{h_1 \eta_0} \quad (14)$$

описывающим равномерное движение фронта роста по грани кристалла.

После прихода фронта роста к краю грани период наслоения заканчивается.

Вслед за этим ввиду отсутствия активных мест снова развивается процесс зарядки двойного слоя и повторение всех вышеописанных этапов нового периода наслоения.

Новый период имеет некоторые отличия от первого, заключающиеся прежде всего в том, что возникновение двухмерных зародышей наступает при более низких значениях перенапряжения, так как поверхность, на которой они образуются, менее пассивирована. В соответствии с этим несколько изменится и характер дальнейшего хода перенапряжения. Кроме того, можно ожидать, что каждый последующий слой будет распространяться по грани в направлении, обратном предыдущему, так как вероятность образования первых зародышей нового слоя, при прочих равных условиях, наибольшая в той области поверхности, которая менее всего пассивирована, т. е. позже всего возникла.

Совокупность изменений перенапряжения в различные этапы и периоды подобного идеализированного процесса электрокристаллизации описывается рис. 9. Здесь обращает внимание то обстоятельство, что каждый период наслоения металла на грани связан с колебанием перенапряжения от максимальной его величины ($\eta_{\text{макс.}}$) до малой величины (η_0), обеспечивающей разряд ионов в период времени разрастания слоя путем вхождения ионов в «места роста».

Из соображений, высказанных при анализе изменений потенциала, можно полагать, что не только потенциал у фронта роста испытывает колебания, но весь электрод в целом должен периодически изменять свой потенциал. Поскольку экспериментальное определение потенциала всего катода является вполне выполнимой задачей, то в соответствующих опытах должны обнаруживаться указанные колебания электродного потенциала. Однако в согласии с излагаемой ниже уточненной теорией потенциала электрода, в основу которой положен только что описанный механизм, эти колебания в подавляющем числе случаев не обнаруживаются или оказываются весьма малыми³¹.

Заканчивая изложение теории явлений, протекающих в частично идеализированных условиях, следует отметить, что в случае отсутствия явлений пассивации процесс должен происходить путем беспорядочного возникновения двухмерных зародышей по всей поверхности грани; при этом рост грани осуществлялся бы тонкими слоями, возникающими при слиянии развивающихся зародышей. Колебания потенциала, вероятно, сохранились бы и в этом случае.

Хотя в реальных случаях трудно устранить пассивацию в явлениях кристаллизации, тем не менее некоторое приближение к таким условиям наблюдается, например, в первый момент кристаллизации на предвари-

тельно активированной (путем анодного растворения) грани. В этих случаях действительно рост осуществляется тонкими слоями в соответствии с только что описанной картиной.

§ 2. Теоретический анализ изменений электродного потенциала при электрокристаллизации привел нас к недостаточно общим результатам, ввиду того, что не были приняты во внимание концентрационные явления, интенсивно развивающиеся возле фронта роста слоя в реальных случаях.

Впрочем, в начальный момент электролиза, непосредственно следующий за включением тока умеренной величины (I_0) в цепи ячейки, процесс не осложняется концентрационными изменениями прикатодного слоя раствора, так как поток ионов, идущих на зарядку двойного слоя, распределен по всей поверхности электрода. Таким образом, повышение перенапряжения (η), протекающее в первый этап процесса, имеет тот же ход, какой показан на рис. 9.

Второй этап начинается также с момента достижения перенапряжением величины $\eta = \eta_{\text{пассив}}$. Развивающийся при этом лавинообразный разряд ионов, сопровождающийся построением многослойного «зародыша», сосредоточен на весьма узкой полосе грани и поэтому должен тормозиться замедлением подачи ионов к местам роста; при этом прикатодная концентрация оказывается пониженной и не восстанавливается диффузионным потоком до своего начального значения c_1 . С другой стороны, понижение концентрации в прикатодном слое возле фронта роста до величины c_k приводит к возникновению так называемой концентрационной поляризации (ψ), определяемой уравнением Нернста. Физическая картина возникновения концентрационной поляризации заключается в изменении плотности зарядов равновесного двойного слоя, что приводит к изменению равновесных абсолютных потенциалов в растворе и в металле. Связанное с этим изменение эффективного потенциала у места роста приводит к тому, что в середине и конце второго этапа электрокристаллизации сила тока разряда будет выражаться величиной:

$$I_{\text{разр.}} = I_2 + I_1 = k_2' e^{-k_2' l (\eta - \psi_{\Phi})} + k_1' e^{k_1' l (\eta - \psi_{\Phi})}, \quad (15)$$

отличающейся от уравнения (12) тем, что вместо величины (η) поставлена разность $(\eta - \psi_{\Phi})^*$, т. е. эффективное перенапряжение ($\eta_{\text{эф}}$), определяющее кинетику разряда ионов. Здесь η совпадает с практически измеряемой разностью электродных потенциалов исследуемого катода и полностью подобно ему электрода, находящегося в электрохимическом (термодинамическом) равновесии с раствором исходной концентрации ионов (c_1).

Значение ψ_{Φ} меняется с течением времени по двум причинам. Прежде всего оно изменяется с переменной силой тока разряда. Но и при постоянной силе тока разряда концентрационная поляризация может длительно не приходить к стационарному состоянию. Таким образом, ψ_{Φ} является сложной функцией времени (t) и силы тока разряда ($I_{\text{разр.}}$).

$$\psi_{\Phi} = f(t, I_{\text{разр.}}).$$

К сожалению, вычисление такой сложной функции связано с трудностями, пока непреодолимыми. Впрочем, уже в совокупности работ Санда²⁷ можно обнаружить возможности для расчета ψ_{Φ} . В работе Санда рассматривалось изменение со временем величины концентрационной поляриза-

* Зависимость $\eta_{\text{эф}}$ от концентрации может в отдельных случаях оказаться более сложной.

ции при неизменяющейся плотности предельного тока ($I_{\text{пред.}}$). При этом было найдено в согласии с опытом следующее выражение:

$$\psi = \frac{RT}{F} \ln \left[c_l / \left(c_l - \frac{I_{\text{пред.}}}{F} \sqrt{\frac{t}{\pi D}} \right) \right]. \quad (16)$$

Уравнение Санда дает количественную картину изменения концентрационной поляризации только со временем, но все же из него можно усмотреть характер влияния силы тока разряда.

В течение второго этапа развития элементарного слоя роста грани нарастание величины η с продолжающейся зарядкой двойного слоя сопровождается ростом $\psi_{\text{ф}}$, которое растет и со временем и с увеличивающейся

силой тока разряда. Правда, наличие $\psi_{\text{ф}}$ умеряет рост силы тока разряда ионов, но все же этот рост продолжается. Сила тока принимает значение I_0 в максимуме измеряемого перенапряжения η (рис. 10), достигая его относительно медленнее, чем в процессе, не осложненном концентрационной поляризацией, так как вероятности образования зародышей и их роста увеличиваются в этом случае медленнее.

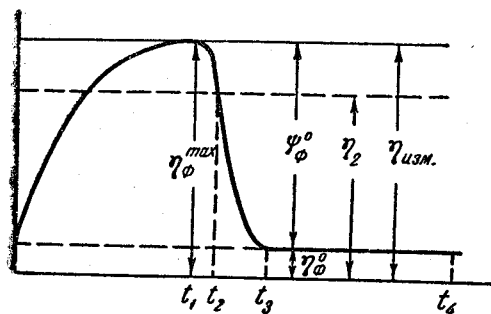
В третьем этапе сила тока разряда ионов продолжает возрастать, так как число нагримождающихся зародышей и длина их фронта роста продолжает

Рис. 10. Схема изменений эффективного перенапряжения ($\eta_{\text{эфф.}}$) и концентрационной поляризации (ψ) около движущегося фронта роста слоя в течение одного периода электрокристаллизации

увеличиваться до тех пор, пока эффективное перенапряжение не упадет до значения, меньшего чем $\eta - \psi_{\text{ф}} = \eta_2$. В промежутке между максимумом измеряемого перенапряжения ($\eta_{\text{макс}}$) и величиной η_2 сила тока разряда достигает максимума и начинает быстро уменьшаться. Весь этот этап электрокристаллизации происходит значительно быстрее при наличии концентрационных явлений, ввиду прогрессивного замедления процессов образования зародышей (и их лавинообразного роста) за счет концентрационной поляризации, развивающейся при силах тока, больших I_0 , и прогрессивно растущей с течением времени.

Четвертый этап изменения эффективного перенапряжения характеризуется также быстрым его падением, все более замедляющимся при приближении силы тока разряда к величине $I_{\text{разр}} = I_0$.

Следует при этом заметить, что прохождение тока разряда, превышающего силу тока в цепи ячейки I_0 , должно обеспечиваться частичной разрядкой двойного слоя всей поверхности электрода. Однако этот процесс, благодаря быстрому возрастанию концентрационной поляризации во второй, третий и четвертый этапы явления, должен завершиться в столь короткий срок, что заметной потери заряда двойного слоя не происходит и, следовательно, электродный потенциал должен испытывать весьма малые колебания, для экспериментального обнаружения которых необходима достаточная чувствительность метода измерения потенциалов. В последнее время Горбунова и Жукова осциллографическим путем измерили указанные колебания потенциала для случая роста нитевидного кристалла серебра. Как и следовало ожидать, периодические отклонения перенапряжения



катода от установившегося значения выражались величиной всего в $1-3$ $\text{мв}^{\text{эп}}$.

В соответствии с заключениями § 1 второй и третий этапы электрокристаллизации на грани протекают при силе тока разряда, выражаемой уравнением (14), за исключением кратковременного явления разряда на пассивной поверхности, когда сила тока выражается уравнениями (6а) и (11). Для четвертого этапа уравнение (15) переходит в выражение, аналогичное (13):

$$I_{\text{разр.}} = k'_{10} e^{k'_1(\eta - \psi_{\Phi})}. \quad (17)$$

Последний этап начинается после достижения силы тока разряда постоянного значения I_0 при постоянном эффективном перенапряжении

$$I_{\text{разр.}} = I_0 = k'_{10} e^{k'_1(\eta - \psi_{\Phi}^0)}. \quad (18)$$

При этом концентрационная поляризация (ψ_{Φ}^0) достигает максимума в соответствии с установлением устойчивой (минимальной) прикатодной концентрации (c_k) в месте нахождения фронта роста. Этот этап — самый продолжительный из описанных. Если в первых четырех этапах развития слоя наибольший интерес представляет явление формирования его в направлении, перпендикулярном грани, то характерное отличие пятого этапа, после прекращения роста в толщину, заключается именно в его передвижении. Несмотря на то, что место разряда смещается, воспроизведение условий переноса ионов осуществляется как за счет предварительного обеднения ионами зон раствора, не находившихся сперва в непосредственной близости от фронта роста, так и путем последующего разряда их в «местах роста» приблизившегося края слоя. Покидаемые «фронтом роста» участки прикатодного слоя раствора постепенно восстанавливают свою концентрацию до величины c_1 за счет диффузионного потока из середины раствора. К моменту прихода фронта роста к противоположному краю грани концентрация у исходного края восстанавливается до первоначального значения, вследствие чего концентрационная поляризация (ψ) оказывается здесь равной нулю. Восстановление концентрации у ребер кристаллов или каких-либо выступов на их поверхности происходит значительно быстрее, чем на середине грани. Это обстоятельство объясняет преимущественное возникновение нового слоя у краев грани, наблюдаемое экспериментально.

Поскольку общее перенапряжение после достижения им максимального значения в первый период электрокристаллизации сохраняется постоянным, постольку в местах восстановления концентрации возникают условия образования двумерных зародышей и их роста, т. е. начала второго периода электрокристаллизации.

Второй период, таким образом, подготовляется почти все то время, в течение которого происходит движение фронта роста по грани. Когда восстанавливаемая концентрация достигнет такой величины, что эффективное перенапряжение у исходного края грани примет значение $\eta - \psi_{\Phi} = \eta_{\text{ан}}$, то за этим последует кратковременный этап разряда ионов, при котором сила тока разряда окажется еще очень малой и поэтому восстановление концентрации будет продолжаться. По достижении максимального значения $\eta - \psi_{\Phi} = (\eta - \psi_{\Phi})_{\text{макс}}$ произойдет лавинообразное нагромождение двумерных зародышей, за которым следуют уже описанные изменения перенапряжения и силы тока разряда, завершающиеся распространением слоя по всей грани при постоянной силе тока разряда по уравнению (18). Следующие периоды электрокристаллизации не будут отличаться от только что описанного.

Интересно рассмотреть, хотя бы качественно, картину распределения эффективного перенапряжения для поверхности грани в некоторые моменты электрокристаллизации.

Рис. 11, а дает такое распределение к моменту завершения слоя. У того края, где слой завершается, эффективное перенапряжение (η_{ϕ}^0) минимально, в соответствии с максимальным значением концентрационной поляризации

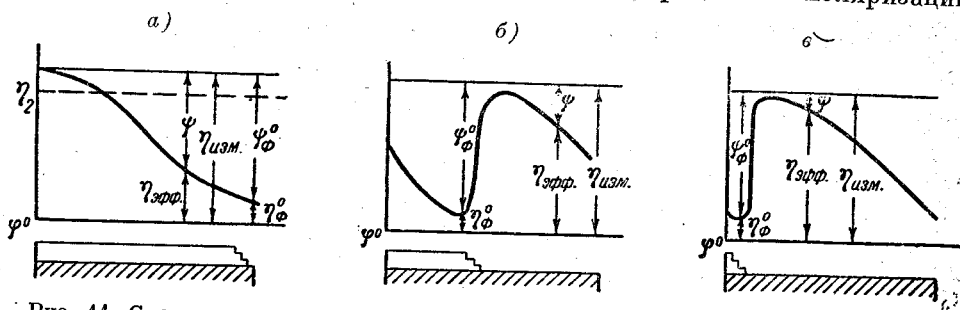


Рис. 11. Схемы распределения эффективного перенапряжения по длине грани: а—стадия завершения слоя; б—стадия нахождения фронта роста в средней части грани; в—первая стадия движения фронта роста слоя. По оси абсцисс—расстояние от края грани; по оси ординат—перенапряжение.

(ψ_{ϕ}^0). Прикатодный слой раствора у противоположного края грани достигает уже концентрации c_1 и эффективное перенапряжение здесь равно измеряемому ($\eta_{эфф.} = \eta_{изм.}$). Кривая эффективного перенапряжения, очевидно, не совпадает с прямой, так как более удаленные от фронта роста части прикатодного слоя быстрее восстанавливают свою концентрацию, чем находящиеся недалеко от него.

Рис. 11, б показывает предполагаемую картину распределения эффективного перенапряжения в некотором промежуточном положении фронта в средней части грани. Возле фронта роста эффективное перенапряжение должно иметь минимальное значение (η_{ϕ}^0), тогда как у краев грани имеет место промежуточное состояние восстановления концентрации и эффективное перенапряжение там, повидимому, имеет некоторое среднее значение. Непосредственно впереди фронта роста эффективное перенапряжение, вероятно, близко к максимальному, но все же не достигает его величины— в соответствии со скоростью установившегося движения фронта роста и скоростью восстановления концентрации.

В следующий промежуток времени фронт роста должен дойти до этого места грани и эффективное перенапряжение резко упадет до значения (η_{ϕ}^0) вследствие интенсивного потребления ионов из прикатодного слоя раствора.

На рис. 11, в дано распределение эффективного перенапряжения в начале периода, следующего за завершением формирования фронта роста. У исходного края перенапряжение минимально, отвечая состоянию начала движения уже образовавшегося фронта роста. Непосредственно возле другого края эффективное перенапряжение имеет то же значение, но около участков влево от этого края оно, в соответствии с восстановленной концентрацией, увеличивается. Непосредственно перед фронтом роста эффективное перенапряжение круто поднимается, но все же не достигает максимального значения.

Пользуемся случаем и здесь отметить несостоятельность заключений ряда авторов, сводящих все измеряемое перенапряжение к концентрационной поляризации. Проявляющееся в периодическом слоеобразовании чередование условий, приводящих к образованию нового слоя, и условий, только обеспечивающих его распространение, с убедительностью доказы-

вает наличие эффективного перенапряжения, колеблющегося в пределах, во всяком случае достигающих значений η_2 .

§ 3. Уравнение (15), выражающее в наиболее общем виде силу тока разряда ионов при образовании фронта роста и его движении по грани, содержит переменные коэффициенты k'_2 и k'_1 , вычисление которых представляет большие трудности.

Приводимый ниже расчет нельзя считать окончательным решением задачи определения этих коэффициентов и выяснения теоретического хода изменения силы тока разряда; его можно рассматривать лишь как попытку, приближающую нас к разрешению проблемы.

Для целей расчета используем некоторое видоизменение вывода Беккера и Дёринга¹⁷, примененного ими для вычисления скорости роста кристалла при конденсации пара.

Проведя по этому методу* расчет скорости образования двумерных кристаллов, получим:

$$N_{M,L} = 4\omega_1 M L l \frac{\xi_1 - \xi_3}{kT} e^{-(A_2 + A_1)/kT}, \quad (19)$$

где $N_{M,L}$ — число возникших в единицу времени двумерных кристаллов с ребрами M и L , измеренными числами атомов (см. рис. 1); ω_1 — вероятность разряда, выражаемая уравнением (1); l — число атомов в ребре квадратного двумерного зародыша для специальной (простой кубической) модели кристалла, использованной для вычисления $\xi = \mu_1 + H_{1e} + \Delta H_{1e}$ и $\xi_3 = \mu_3 + H_{3e} + \Delta H_{3e}$, где μ_1 и μ_3 — химические (термодинамические) потенциалы (по Гиббсу) частицы в растворе и на поверхности кристалла; A_2 и A_1 — работы образования двумерного и одномерного зародышей.

Уравнение (19) содержит электрохимические величины. Они входят в ω_1 , согласно уравнению (1), в ξ_1 и ξ_3 , а также в значение работы образования двумерного зародыша по уравнению (7).

Полагая все величины, в которые перенапряжение не входит в показатель степени, величинами условно постоянными, из уравнений (19) и (1) получим выражение:

$$N_{M,L} = A' e^{-4x^2 M / h \rho k T \eta} e^{a e \eta / k T} \quad (20)$$

где

$$A' = b_1 x_1 v_1 \frac{U_1 - a e \eta}{kT} e^{-U_1/kT} \cdot 4 M L l \frac{\xi'_1 - \xi_3}{kT} e^{-A_1/kT}.$$

Сила тока разряда соответственно будет:

$$I'_2 = k'_{20} e^{-k''_2 / \eta} e^{k'_1 \eta}, \quad (21)$$

где

$$k'_{20} = A' M L e, \quad k''_2 = 4x^2 M / h \rho e k T \quad \text{и} \quad k'_1 = a e / k T.$$

Теперь остается принять во внимание то, что концентрационная поляризация снижает эффективное перенапряжение до величины $\eta - \psi_\Phi$. Тогда окончательно получаем:

$$I_2 = k'_{20} e^{-k''_2 / (\eta - \psi_\Phi)} e^{k'_1 (\eta - \psi_\Phi)}, \quad (22)$$

где порядок величины ψ_Φ может быть определен из уравнения Санда (16).

* Примененный метод расчета приводит к указанным соотношениям в результате последовательного рассмотрения процессов прямого и обратного перехода ионами фазовой границы.

Уравнением (22) определяется первоначальный ход разряда ионов у края грани; поверхность этой зоны приближенно определяется линейными размерами M и L . Этот ход быстро нарушается разрядом ионов у ребер уже возникших двухмерных кристаллов.

Разряд ионов в «местах роста» находится в более сложной зависимости от перенапряжения. Для нахождения этой зависимости исходим из выражения, аналогичного полученному Беккером и Дёрингом¹⁷ для роста цепочек атомов у одного ребра двухмерного кристалла. Собрав все величины, относительно слабо изменяющиеся с перенапряжением, в условно постоянную величину B' и обозначив опять через k_1' величину ae/kT , можно записать выражение

$$n_m = B' e^{k_1' \eta} \quad (23)$$

где n_m — число возникающих в единицу времени цепочек длиной в m атомов.

При формировании фронта роста число ребер двухмерных кристаллов, около которых происходит рост цепочек, является величиной переменной, увеличивающейся со временем. Ко времени t число образовавшихся двухмерных кристаллов будет выражаться интегралом*:

$$N'_{M,L} = \int_0^t A' e^{-k_2' \tau} e^{k_1' \eta} dt \quad (24)$$

Общее число цепочек, возникающих в единицу времени, будет:

$$N'_{M,L} \cdot n_m = B' e^{k_1' \eta} \int_0^t A' e^{-k_2' \tau} e^{k_1' \eta} dt \quad (25)$$

Переходя к силе тока разряда I_1 и учитывая концентрационную поляризацию, получим:

$$I_1 = B e^{k_1' (\eta - \psi_\Phi)} \int_0^t A' e^{-k_2' / (\eta - \psi_\Phi)} e^{k_1' (\eta - \psi_\Phi)} dt, \quad (26)$$

где $B = B' m e$.

Таким образом, общая сила тока разряда ($I_{\text{разр.}}$) может быть дана уравнением:

$$I_{\text{разр.}} = I_2 + I_1 = k'_{20} e^{-k_2' / (\eta - \psi_\Phi)} + B e^{k_1' (\eta - \psi_\Phi)} \int_0^t A' e^{-k_2' / (\eta - \psi_\Phi)} e^{k_1' (\eta - \psi_\Phi)} dt \quad (27)$$

Из сравнения уравнений (15) и (27) видно, что коэффициенты k_1' и k_2' в уравнении (15) представляют собой сложные величины, а именно

$$k_1' = B \int_0^t A' e^{-k_2' / (\eta - \psi_\Phi)} e^{k_1' (\eta - \psi_\Phi)} dt$$

и

$$k_2' = k'_{20} e^{k_1' (\eta - \psi_\Phi)}$$

Вышеизложенный расчет весьма приближителен и вместе с тем в него входит трудно определяемая величина ψ_Φ . Поэтому расчетная работа по вычислению силы тока разряда должна быть продолжена в дальнейшем.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей статье, на основе рассмотрения теоретического и опытного материала, накопленного различными исследователями в области

* Этим определяется высота пакета двухмерных зародышей, т. е. высота «толстого слоя», распространяющегося по грани при росте кристалла.

явлений электрокристаллизации, показано значение кристаллохимических, пассивационных, концентрационных и гидродинамических факторов, определяющих механизм реальных процессов выделения металлов при электролизе. Учет этих факторов в их комплексном сочетании позволил развить теорию изменения электродного потенциала и силы тока разряда при электрокристаллизации. В этой теории было установлено, что обнаруживаемое экспериментально постоянное во времени перенапряжение выделения ионов металла на отдельной грани кристалла представляет сложную величину, составленную из концентрационной поляризации и эффективного перенапряжения, периодически изменяющих свою величину. Эффективное перенапряжение имеет максимальное значение в стадии образования многослойного зародыша и именно в том участке грани, где он возникает. Оно падает до малого значения в стадию разрастания слоя по грани кристалла, оставаясь действенным лишь в зоне «активных мест», т. е. у фронта роста. Наоборот, концентрационная поляризация имеет минимальную величину в стадию возникновения зародыша и к моменту начала стационарного его разрастания принимает наибольшее значение. Сочетание изменений этих величин вместе с требованиями повышенных работ образования зародышей на пассивированных поверхностях дает возможность объяснить постоянство (с весьма малыми колебаниями) электродного потенциала выделения и позволяет нарисовать сложную картину процесса разряда ионов, реально развивающегося в разнообразных случаях выделения металлов при электролизе.

На основе представлений о закономерной связи кристаллохимических факторов с факторами пассивации и концентрационной поляризации сделана попытка количественного описания явлений электрокристаллизации. Это привело к уравнению силы тока разряда в зависимости от перенапряжения выделения [см. уравнение (27)].

Новые воззрения на процесс электрокристаллизации позволяют интерпретировать опытные данные о влиянии плотности тока и концентрации ионов на толщину слоев и скорость их распространения, о закономерностях образования зародышей на пассивной поверхности, о закономерностях роста нитевидных кристаллов, об особенностях роста плотных осадков металлов типа железа.

Опытный материал, имеющийся в нашем распоряжении, позволяет допустить что вышеизложенная теория может быть применена к явлениям роста неметаллических кристаллов на аноде²⁸, а также к процессам растворения металлических кристаллов²⁹. В последних явлениях формальные условия теории должны быть отнесены к «отрицательному кристаллу», возникающему в виде углублений на гранях растворяющегося металлического кристалла.

Несмотря на то что изложенная здесь теория основывается на фактах и закономерностях электрокристаллизации, легко видеть, что некоторое видоизменение изложенных воззрений описывает и другие процессы кристаллизации (из пара, из раствора, из расплава и т. д.).

Новые факты и закономерности, обнаружение которых можно предвидеть на основе изложенных здесь представлений, позволяют осуществить дальнейший прогресс теории кристаллохимической кинетики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Изгарышев, Электрохимия, М. 1931.—2. Лайнер, Кудрявцев, Основы гальваностегии, ч. 1, 1943.—3. Кистяковский, Баймаков, Кротов, Изв. АН СССР, ОМОН, 1929, 777; Кистяковский, Данков, там же, 1932, 993.—4. Tammann, Straumanis, Z. anorg. Chem., 1928, 175, 131; Горбунова, Изв. АН СССР, ОМОН, 1938, 1175.—5. Глокер, Иссле-

- дование материалов рентгеновскими лучами, М., 1932.—6. Kossel, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-ph. Kl., 1927, 135.—7. Stranski, Z. phys. Chem., 1928, 136, 1931, B 11, 342; 1932, 17, 127, и др.—8. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, 1939.—9. Erdey-Gruz, Volmer, Z. phys. Chem., 1931, 157, 165.
10. Brandes, Z. phys. Chem., 1929, 142, 97; Hoekstra, Diss. Amsterdam, 1932, лит. по Фольмеру.—11. Есин, Лошкарев, Сотникова, ЖОХ, 1939, 9, 1412; Есин, Лошкарев, ЖФХ, 1939, 13, 186; Есин, Acta Phys. Chim. URSS, 16, 1942; Есин, ЖФХ, 1943, 17, 159.—12. Горбунова, Электрокристаллизация металлов, М., 1936.—13. Ваграмян, ЖФХ, 1937, 10, 443; ЖФХ, 1939, 12, 311.—14. Aten, Voerlage, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. 1920, 39, 720.—15. Kohlschütter, Torricelli, Z. Elektrochem., 1932, 38, 213; Горбунова, Ваграмян, ДАН, 1934, 4, 443; Самарцев, ДАН, 1935, 2, 478.—16. Горбунова, Отчет КЭИН АН СССР, 1938; Труды II Конфер. по коррозии металлов в 1940 г., т. II, 1943, 142.—17. Becker, Döring, Ann. Phys., 1935, 24, 719.—18. Самарцев, Евстропьев, ЖФХ, 1934, 5, 5, 854.—19. Erdey-Gruz, Wisk, Z. phys. Chem., 1932, A. 162, 62.
20. Данков, Труды II Конфер. по коррозии металлов в 1940 г., т. II, стр. 121, 1943.—21. Brandes, Z. phys. Chem., 1927, 126, 196; Brandes, Volmer, Z. phys. Chem., 1931, A. 155, 166.—22. Nernst, Z. phys. Chem., 1904, 47, 51; Nernst, Merriam, Z. phys. Chem., 1905, 53, 235.—23. Прандтль, Современные проблемы гидродинамики, 1943, т. 1. ГТТИ.—24. Eucken, Z. Elektrochem., 1932, 38, 341.—25. Левич, ЖФХ, 1944, 18, 347.—26. Горбунова, Данков, ДАН, 1945, 48, 15.—27. Sand, Z. phys. Chem., 1900, 35, 641.—28. Горбунова, Жукова, Рефераты науч.-исслед. работ Отд. хим. наук, стр. 128, 1944.—29. Горбунова, Жукова, Реф. науч.-исслед. работ Отд. хим. наук, стр. 129, 1944.
30. Горбунова, Ивановская, ЖФХ, 1948, 22, 1039.—31. Горбунова, Жукова, ЖФХ, 1948, 22, 1097.