

ТЕКСТУРА МЕТАЛЛОВ И ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

С. М. Кочергин (Казань)

При исследовании электродных процессов следует уделить большое внимание подбору материала, из которого изготавливаются катоды и аноды. Известно, что структура электрода играет весьма существенную роль в электрохимических явлениях. Этот вопрос освещен в ряде монографий и учебников¹⁻⁸. Однако в большинстве случаев при оценке роли электродов не учитывается такая характеристика его структуры, как взаимная ориентация кристаллитов электрода — его текстура. Лишь в последнее время стали появляться работы, затрагивающие этот вопрос. Настоящая статья не претендует на исчерпывающее освещение темы; ее назначение состоит в том, чтобы привлечь внимание исследователей, работающих в области электродных процессов, к необходимости учета характера текстуры электрода при общей оценке его роли в катодных и анодных явлениях.

Для того чтобы правильно оценить влияние ориентации кристаллитов металла на электродные процессы и выяснить ее значение по сравнению с другими факторами электролиза, необходимо четко представить себе особенности строения металла, имеющего определенную текстуру.

Металл состоит из многих кристаллитов, однотипно построенных, но по-разному ориентированных в пространстве. Иногда процесс кристаллизации протекает в таких условиях, при которых различные направления роста кристаллов оказываются физически неэквивалентными. Физическая неравноценность различных направлений в том пространстве, в котором возникают и растут кристаллы, приводит к возникновению определенных преимущественных кристаллографических ориентировок⁹⁻¹³. Характер взаимной ориентации кристаллитов, образующих поликристаллическое твердое тело, носит название текстуры. Одно из преимущественных кристаллографических направлений является осью ориентировки, осью текстуры. Текстуры могут быть трех типов: аксиальная, плоская и полная¹⁴. Аксиальная текстура характеризуется некоторым направлением, являющимся осью симметрии для кристаллов, составляющих данный металл. Плоская текстура характеризуется наличием предпочтительной плоскости для одного кристаллографического направления зерен. Полная текстура возникает в том случае, когда все кристаллиты по отношению друг к другу находятся в совершенно идентичном положении. Полная текстура, в идеальном случае, соответствует строению монокристалла. Анализ литературных сведений и наши собственные исследования текстуры электролитических осадков меди, никеля, кобальта, железа, свинца, висмута и вольфрама позволяют сделать вывод, что по характеру ориентации кристаллитов металлы могут быть распределены на три группы⁹⁻²³.

1. Все кристаллиты металла имеют только одну ось текстуры. Степень совершенства ориентации может быть различной: чем она выше, тем больше по своим свойствам металл приближается к поведению монокристалла.

2. Взаимная ориентация кристаллитов отсутствует. Все свойства изотропны.

3. Металлу одновременно присуще несколько осей текстуры, с различной степенью их совершенства. Участки с различной ориентацией располагаются по объему и площади очагами. Свойства такого металла и его поверхность будут неоднородны.

Часто из третьей группы выделяется в качестве самостоятельной подгруппы тип текстуры, характеризующийся тем, что на микроскопическом участке кристаллиты имеют различные оси ориентации. Очевидно, что при прочих равных условиях электроды, приготовленные из одного и того же металла, но с различной текстурой, будут вести себя различно.

Для простоты анализа возьмем идеальный случай кристаллизации металла кубической системы с зернами, имеющими форму куба. Выявим путем разрезов по кристаллографическим осям соответствующие плоскости. Тогда соотношение размеров для важнейших плоскостей кубического кристалла будет:

$$S_{001} : S_{011} : S_{111} = a^2 : a^2 \sqrt{2} : \frac{a^2 \sqrt{2}}{3};$$

Для низших сингоний это отношение еще больше. Плотность же упаковки атомов для гранецентрированной решетки имеет обратный характер. Так, число атомов на 1 см^2 определится соотношением:

$$N_{011} : N_{001} : N_{111} = 1 : 1,38 : 1,68$$

или по абсолютной величине ²⁴:

Грань	Число атомов на 1 см^2
001	$5,56 \cdot 10^{15} V^{-2/3}$
011	$4,02 \cdot 10^{15} V^{-2/3}$
111	$6,57 \cdot 10^{15} V^{-2/3}$

где V — атомный объем.

Различие в плотности упаковки атомов по различным кристаллографическим направлениям будет сказываться на свойствах электрода, имеющего ту или иную текстуру.

Весьма существенное влияние на электрохимические процессы окажут и межатомные расстояния на поверхности электрода. Рубинштейн приводит много фактического материала, показывающего значение этого явления применительно к катализу ²⁵. Работы Фрумкина, Темкина и их сотрудников по изучению аномальных свойств поверхностей при поляризации металлических электродов вскрыли значение грубой неоднородности поверхности в электрохимических процессах ²⁶⁻³¹. В этих работах показано, что все отклонения от нормальной кристаллической решетки оказывают влияние на силовое поле поверхности, что проявляется в изменении поведения поликристаллической поверхности по сравнению с монокристаллом. Если оценить роль ориентации кристаллитов с точки зрения поведения неоднородных поверхностей, то получится та же классификация, которая приведена выше при анализе типов и групп текстур. Для первого типа текстуры будет характерным приближение поведения электрода к поведению грани монокристалла; во втором случае свойства поверхности статистически также более однородны; наконец, при ориентации кристаллитов, свойственной третьей группе, металл проявит ярко выраженную неоднородность свойств.

Известны случаи, когда ход окислительно-восстановительных процессов изменяется в зависимости от характера текстуры электрода и способов его предварительной обработки ¹⁻⁸. Так, Свен установил, что электроды, на которых электролитически был нанесен слой свинца, имеющий ориентацию кристаллитов по оси (111), вели себя иначе, чем свинцовые электроды с другим типом текстуры ⁷.

Свен и Паркер, изучая влияние материала и структуры катода на электролитическое восстановление глюкозы, фруктозы и маннозы в слабощелочных и кислых растворах, пришли к выводу, что тип текстуры катода влияет на степень восстановления³².

Гватмей и Бентон показали различие химической активности поверхности в зависимости от ориентации составляющих ее зерен³³; ими установлено, что на катодах из одного и того же металла, но с разной текстурой, восстановление протекает с различной скоростью. Изучение влияния ориентации было проведено на примере катодов из электроосажденных кадмия и цинка.

Отмечено, что скорость реакции восстановления *p*-нитрофенола до *p*-аминофенола в щелочи на электролитическом серебре больше, чем на серебре, обработанном холоднй прокаткой. Для электролитического серебра характерны оси (110), (111), для прокатанного серебра — оси (110), (112), (135)⁷.

Процессы электрохимического окисления и восстановления легче всего протекают на электродах, покрытых электролитическим путем различными металлами. Это, несомненно, находится в определенной связи с тем, что текстура у гальванических покрытий выражена наиболее ярко и отчетливо¹⁵⁻²³.

Рассмотрим роль текстуры в электрокаталитических процессах. Идея о каталитической роли материала электрода в катодных и анодных процессах были впервые высказаны русскими учеными более 50 лет назад. Пионерами в этой области были Н. Н. Бекетов, С. А. Фокин. Теория электрокатализа разрабатывается Изгарышевым, Кобозевым, Горбачевым^{1,6,34-38}. Ни одна из существующих теорий катализа не только не отрицает значения кристаллической структуры в катализе, но и во многих случаях подчеркивает ее первостепенную роль. Особенно отчетливо отмечается роль структуры поверхности Данковым, выдвинувшим принцип кристаллохимического соответствия³⁹. Известно, что по мере проявления граней (110) и (111) возрастает каталитическая активность поверхности по отношению к реакции соединения кислорода и водорода. Наличие осей текстуры для никеля (110) и железа (111) повышает их активность как катализаторов в процессах гидрогенизации. Адсорбцией водорода при малых давлениях и окиси углерода при температурах жидкого воздуха было установлено, что металлические пленки с ярко выраженной ориентацией кристаллитов имеют активность, в 10 раз большую, чем пленки, не обладающие текстурой²⁵. Рядом работ установлено, что электроды, в которых кристаллиты ориентированы по оси (111), наиболее активны в реакциях электрохимического окисления и восстановления. Причина каталитического действия электродов, имеющих различную текстуру, очевидно, состоит в том, что каждый раз при изменении оси ориентации поверхность электрода образуется различными гранями; вследствие этого на поверхности изменяются как механические расстояния между атомами, так и плотность их упаковки. Известно, что это играет ведущую роль в явлениях гетерогенного катализа.

Значение текстуры металлов установлено и для анодных процессов. Скорость растворения металла по различным кристаллографическим направлениям различна¹⁰. Это в значительной мере определяет поведение металла как анода. Опыты показывают, что скорость растворения медных анодов, имеющих беспорядочную ориентацию, во всех случаях больше, чем анодов с ярко выраженной текстурой по оси (001)¹¹. Для металлов, имеющих совершенную текстуру, наблюдается не только повышенная устойчивость поверхности против действия химических веществ, но значительно медленнее идет разрушение и на границах его зерен^{11,12}. Воздвиженский и его сотрудники в ряде исследований показали определенное значение характера текстуры металлов для анодных процессов⁴⁰⁻⁴⁵. При изучении анодного растворения текстурированного металла уста-

повлечено, что у меди, латуни, стали и дюралюминия повышение степени блеска поверхности стоит в прямой связи с повышением степени совершенства исходной текстуры металла⁴². На этой основе Воздвиженским выдвинута и практически проверена и подтверждена теория электрополировки металлов⁴⁴. Особенно важное значение имеют результаты определения электродных потенциалов текстурированного металла при анодном растворении⁴³. Показано, что с повышением степени совершенства текстуры анодная поляризация растет. Экспериментально установлено, что динамические потенциалы при анодном растворении отдельных кристаллических граней различаются друг от друга более, чем их статические потенциалы.

Воздвиженским, Валеевым, Гречухиной⁴⁵ выявлена роль текстуры металлов также и при анодном окислении алюминия, дюралюминия, меди и железа. По мере улучшения ориентации кристаллитов в металле окисидные пленки получают более компактные и плотные. Мартченко и Сысоев установили, что скорость окисления электролитической меди возрастает по мере увеличения степени совершенства ее текстуры и уменьшения величины зерен металла⁴⁶. Испытанные образцы меди имели ориентацию по оси (001). Архаров и Селихов установили, что разная окисляемость блестящего и матового хрома обусловлена их структурными различиями — различной величиной зерен, а также различной степенью искажения решетки⁴⁷.

В настоящей статье не затрагивается такой большой и самостоятельный вопрос, как образование текстуры в электроосажденных металлах; при разработке теории электрокристаллизации металлов ему уделяется большое внимание.

Заслуга в постановке и разработке основных проблем теории образования ориентации кристаллитов в электроосажденных металлах принадлежит Горбуновой и ее сотрудникам^{15,17}. К настоящему времени накоплен определенный экспериментальный материал, устанавливающий зависимость текстуры электролитических осадков от условий электролиза. Интересующиеся этим вопросом могут найти подробные данные в литературе¹⁵⁻²³.

В заключение следует сказать, что в краткой статье трудно осветить все возможные случаи влияния характера текстуры электродов на катодные и анодные процессы. В частности, несомненна связь перенапряжения и анодные процессы. В частности, несомненна связь перенапряжения водорода и кислорода с характером ориентации кристаллитов. Об этом свидетельствуют наблюдения Хомутова, установившего связь перенапряжения с величиной атомных расстояний в различных металлах^{48,49}. Однако приведенные выше факты со всей очевидностью подтверждают необходимость учета характера ориентации кристаллитов в электродах.

При конкретном решении вопроса о роли текстуры, в том или ином электродном процессе, всегда следует сопоставлять значение фактора ориентации кристаллитов электродов с ролью граней, оформляющих их поверхность. При одной и той же оси текстуры может быть различной форма граней, что может привести исследователя к неправильной оценке роли текстуры. На это обстоятельство справедливо обращает внимание в своих работах Горбунова.

Отдельные положения, высказанные в статье, могут быть спорными и дискуссионными, и, следует надеяться, что широкое обсуждение и экспериментальные исследования этого вопроса помогут уточнить и объяснить основные закономерности рассматриваемого явления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Изгарышев, С. В. Горбачев, Курс теоретической электрохимии, Госхимиздат, М., 1951.
2. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофе, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд. МГУ, М., 1952.

3. В. Г. Хомяков, В. П. Машовец, Л. Л. Кузьмин, Технология электрохимических производств, Госхимиздат, М., 1949.
4. В. И. Лайпер, Н. Г. Кудрявцев, Основы гальваностегии, 1952.
5. А. Г. Ваграмян, Электроосаждение металлов, Изд. АН СССР, М., 1950.
6. Н. А. Изгарышев, Электрохимия и ее техническое применение, М., 1930.
7. Ш. Свен, Электрохимические методы получения органических соединений, ИИЛ, 1951.
8. К. Брокман, Электрохимия органических соединений, ОНТИ, 1937.
9. С. И. Губкин, Пластическая деформация металлов, ОНТИ, 1935.
10. В. Д. Кузнецов, Физика твердого тела, т. 1, Томск, 1937.
11. G. Wassermann, Texturen metallischer Werkstoffe Berlin, 1939.
12. Н. С. Баррет, Структура металлов, Металлургиздат, 1948.
13. Б. Шмидт, В. Боас, Пластичность кристаллов, в особенности металлических, ОНТИ, 1938.
14. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, ГИТТЛ, 1952.
15. К. М. Горбунова, Изв. АН СССР, ОХН, 1938, № 5—6.
16. В. В. Михайлов, Усп. хим., 1949, 18, 724.
17. К. М. Горбунова, Труды Второй конференции по коррозии металлов, 1943, 2, 143.
18. С. М. Кочергин, Труды Казанского химико-технологического института им. С. М. Кирова, 1947, № 11, 47.
19. С. М. Кочергин, Труды Казанского химико-технологического института им. С. М. Кирова, 1954, 18, 48.
20. С. П. Макарьева, ЖФХ, 1943, 17, 160.
21. С. М. Кочергин, ЖТФ, 1946, 16, 1325.
22. С. М. Кочергин, ЖФХ, 1952, 26, 1610.
23. С. М. Кочергин, ЖТФ, 1953, 23, 995.
24. Э. К. Райдил, Новые идеи в области катализа, Госхимиздат, 1932, стр. 44.
25. А. М. Рубинштейн, Усп. хим., 1952, 21, 128.
26. В. И. Левин, Усп. хим., 1948, 17, 174.
27. А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 1940, 12, вып. 9—10.
28. М. И. Темкин, ЖФХ, 1940, 16, 315.
29. А. Н. Фрумкин, Проблемы кинетики и катализа, Изд. АН СССР, 1949, 6, 85.
30. А. Н. Фрумкин, А. И. Шлыгин, Изв. АН СССР, ОХН, 1937, 750.
31. S. Swann, E. Parker, Trans. Am. Electrochem. Soc., 1947, 92, 343.
32. G. Wathmey, Benton, Trans. Am. Electrochem. Soc., 1940, 77, 211.
33. Н. И. Кобозев, ЖФХ, 1939, 13, 1.
34. Н. И. Кобозев, В. В. Монбланова, ЖФХ, 1935, 6, 309.
35. Н. И. Кобозев, В. В. Монбланова, ЖФХ, 1936, 7, 645.
36. Н. И. Кобозев, Ученые записки МГУ, вып. 86, книга 1.
37. Н. Е. Хомутов, С. В. Горбачев, ЖФХ, 1950, 24, 1101.
38. П. Д. Данков, Проблемы кинетики и катализа, Изд. АН СССР, 1949, стр. 6.
49. Г. С. Воздвиженский, ДАН, 1948, 59, 1587.
40. Г. С. Воздвиженский, Труды Казанского химико-технологического института им. С. М. Кирова, 1948, 13, 6.
41. Г. С. Воздвиженский, Г. П. Девидерьев, В. А. Дмитриев, ЖФХ, 1951, 25, 547; ДАН, 1949, 66, 697.
42. Г. С. Воздвиженский, В. А. Дмитриев, ДАН, 1949, 66, 227.
43. Г. С. Воздвиженский, ЖТФ, 1948, 18, 403.
44. Г. С. Воздвиженский, А. Ш. Валеев, ЖФХ, 1951, 25, 87.
45. Н. А. Марченко, А. Н. Сысоев, ЖПХ, 1950, 23, 423.
46. В. И. Архаров, М. М. Селихов, ЖПХ, 1941, 14, 81.
47. Н. Е. Хомутов, ЖФХ, 1950, 24, 1031.
48. Н. Е. Хомутов, Труды совещания по электрохимии АН СССР, 1953, 97.