

## ВОЗНИКНОВЕНИЕ ЯЧЕЕК НА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ МЕТАЛЛЕ

Б. Кабанов и Е. Файнгуз

Ячейки, образующиеся в осадке при электролитическом осаждении металлов (Fe, Ni, Co, Zn, реже Au, Ag), снижают защитную и декоративную ценность покрытия. Обычно ячейки описываются как маленькие кратерообразные углубления в осадке, проникающие в некоторых случаях до основного металла.<sup>1</sup>

Макноутен и Хотерсол<sup>2</sup> нашли, что образование ячеек вызывается пузырьками газа, сидящими на катоде в течение периода осаждения или непрерывно выделяющимися на определенной точке поверхности катода. Пузырьки, экранируя электрод, мешают отложению металла.

Макноутен и Хотерсол также указывают, что твердые частицы, способные экранировать электрод, не вызывают образования ячеек, а ведут к появлению дендритов. Очевидно, это относится к твердым частицам, проводящим ток (металлический шлак и т. п.), и может быть объяснено тем, что на выступающей частице увеличивается плотность тока, так как около нее создаются лучшие условия перемешивания электролита. Наоборот, твердые частицы, не проводящие тока, не могут давать начала росту дендритов, а так же, как и пузырьки, должны вести к появлению ячеек.

Для уменьшения ячеистости никеля одни авторы<sup>3</sup> рекомендуют возможно меньшую кислотность раствора (pH выше 6). Другие,<sup>4</sup> наоборот, находят, что ячейки в осадке никеля в кислых растворах не появляются вовсе, а появляются только при pH выше 5.

По Бакеру<sup>5</sup> даже при самом тщательном контроле кислотности раствора не удается заметить зависимости между появлением ячеек и кислотностью раствора. Таким образом окончательно не установлен характер зависимости между кислотностью и ячеистостью.

Макноутен и Хотерсол<sup>2</sup> нашли, что чистота и характер катодной поверхности влияют на ячеистость вследствие возможности образования местного понижения перенапряжения водорода. Для получения хороших осадков они рекомендуют вести электролиз в таких условиях, при которых перенапряжение водорода было бы наибольшим. С этим можно согласиться только отчасти. Конечно, если при электролизе не будет выделяться водород, то не будут образовываться экранирующие пузырьки, не будет и ячеек. Однако отсюда еще не следует, что при выделении водорода во время электролиза обязательно должны образовываться ячейки. Во-первых, водород при известных условиях может даже при большой плотности тока не переходить в газообразное состояние, а в растворенном виде в пересыщенном состоянии удаляться прочь от электрода.<sup>6</sup> Во-вторых, даже выделение пузырьков водорода не всегда приводит к образованию ячеек. Нужно еще, чтобы эти пузырьки в течение более или



менее длительного промежутка времени сидели на поверхности электрода.

Б. Кабанов и А. Фрумкин <sup>7</sup> показали, что прочность и размеры пузырьков в момент их отрыва зависят от составляющей поверхностного натяжения на границе раствор/газ, перпендикулярной к поверхности металла, величина которой в свою очередь зависит от краевого угла пузырька.

Уорк <sup>8</sup> дал теоретический расчет зависимости максимального объема пузырька от величины краевого угла.

В свою очередь краевой угол пузырька зависит от потенциала электрода. Положение максимума кривой зависимости краевого угла от поляризации ( $\theta$ ,  $\varphi$ ) зависит от природы металла. <sup>9</sup> Таким образом величина отрывающихся пузырьков в конечном счете определяется потенциалом и природой металла электрода.

Однако надо заметить, что для того, чтобы краевой угол однозначно определялся потенциалом электрода, должен быть выполнен ряд условий; прежде всего поверхность металла должна быть чистой и гладкой. На шероховатой или механически загрязненной поверхности подвижность пузырька мала, и во время роста пузырька площадь основания не может соответственно увеличиваться, так как к силам поверхностного натяжения как бы прибавляется еще и сила трения вдоль периметра смачивания, препятствующая увеличению основания. Вследствие этого при росте пузырька краевой угол уменьшается, и в результате при плохой подвижности растущего пузырька отрыв его происходит при меньших размерах, чем при сохранении равновесного значения краевого угла.

Экспериментальные исследования, произведенные Б. Кабановым и Н. Иванищенко, <sup>10</sup> показали, что в присутствии поверхностноактивных веществ (исследованы были амиловый спирт, *p*-крезол, фенол, гептиловый спирт, тиомочевина и *p*-толуидин) краевой угол пузырька на ртути значительно уменьшается. Это также должно способствовать отрыву пузырька от электрода.

Нашей задачей являлось исследование условий возникновения ячеек на примере электролитического цинка. Мы исходили из предположения, что ячеистость зависит главным образом от прочности прилипания пузырьков газа к электроду. Последняя определяется поверхностными силами; так что, изменяя условия смачиваемости, мы можем изменять величину отрывающихся пузырьков.

Мы меняли условия смачиваемости изменением: плотности тока, состава электролита (прибавлением цианистого калия и поверхностно-активных веществ) и покрытием электрода жиром.

Измерения производились следующим образом: цинк осаждался на железную проволоку (диаметр 1 мм), предварительно обезжиренную венской известью, промытую дистиллированной водой и взвешенную. Потенциал катода измерялся компенсационным методом. Измерялось также количество электричества, прошедшее через систему (при помощи газового кулометра), количество осажденного цинка (взвешиванием), по разности вычислялось количество выделившегося водорода. Кислотность раствора контролировалась при помощи хингидронного электрода. Осадок цинка получался светлый и гладкий.

Результаты наших измерений приведены в табл. 1.

Данные таблицы являются средними из результатов нескольких опытов, хорошо совпадающих между собой.



ТАБЛИЦА 1

| Состав электролита                                                                                           | pH   | % выхода водорода по току | Плотность тока в А/см <sup>2</sup> | Толщина слоя в мм | Потенциал катода против Н. к. э. | Ячеистость |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|---------------------------|------------------------------------|-------------------|----------------------------------|------------|
| 1. 4 N ZnSO <sub>4</sub> 1% H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> . .                                               | 1,8  | 5,1                       | 0,3                                | 0,02              | — 1,42                           | Рис. 1     |
| 2. 4 N ZnSO <sub>4</sub> 1% H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> . .                                               | 1,8  | 5,8                       | 0,03                               | 0,02              | — 1,16                           | Рис. 2     |
| 3. 4 N ZnSO <sub>4</sub> 1% H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> . .                                               | 1,8  | —                         | 0,03                               | 0,002             | — 1,14                           | Рис. 7     |
| 4. 4 N ZnSO <sub>4</sub> 1% H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub><br>(электрод покрыт вазелиновым маслом) . . . . . | 1,8  | 5,4                       | 0,03                               | 0,002             | — 1,15                           | Рис. 6     |
| 5. Цианистая ванна<br>ZnO — 45 г<br>KCN — 99,5 г<br>NaOH — 15 г в 1 л воды                                   | 13,5 | 12                        | 0,01                               | —                 | — 1,61                           | Рис. 3     |
| 6. 4 N ZnSO <sub>4</sub> 1% H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub><br>0,07 M амиловый спирт                          | 1,9  | 5,3                       | 0,03                               | 0,02              | — 1,19                           | Рис. 5     |
| 7. 4 N ZnSO <sub>4</sub> 1% H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub><br>0,07 M p-крезол . . . . .                      | 1,9  | 5,2                       | 0,03                               | 0,02              | — 1,17                           | —          |

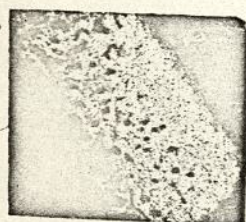


Рис. 1.



Рис. 2.



Рис. 3.

Было найдено, что с уменьшением плотности тока ячеистость несколько увеличивается за счет увеличения размера ячеек (рис. 1, 2).

На уменьшение ячеистости с увеличением плотности тока указывал Тейнтон, предполагавший, что это объясняется тем, что с увеличением плотности тока увеличивается перенапряжение водорода, а потому количество выделяющегося водорода должно уменьшаться, что, конечно, неверно. Практически в наших условиях, очевидно в связи с возникновением концентрационной поляризации, процент выхода водорода по току при увеличении плотности тока в десять раз почти не изменялся.

При осаждении цинка из цианистой ванны ячейки в осадке не образуются (рис. 3), в то время как выход водорода по току по сравнению с выходом в кислой ванне значительно увеличивается. \* Таким образом, как мы видим, ячеистость не связана прямо с количеством выделяющегося водорода.

С изложенной выше точки зрения изменение ячеистости объясняется тем, что с увеличением катодного потенциала уменьшаются краевые углы пузырьков, отчего ухудшается их прилипание к катоду.

А. Городецкая и Б. Кабанов<sup>9</sup> получили кривую, выражающую зависимость краевых углов от потенциалов цинкового катода (рис. 4). Полученные нами данные согласуются с этой зависимостью. В кислых

\* Сила тока по водороду почти не изменяется по сравнению с опытом 2 (табл. 1).



растворах потенциал выделения цинка равен  $-1,1-1,3$  В — краевые углы велики ( $\theta = 60-80^\circ$ ), а в цианистых растворах потенциал выделения цинка равен  $-1,6$  В — краевые углы весьма малы. Поэтому в цианистых ваннах пузырьки не удерживаются на электроде и ячейки не образуются, а в кислых ваннах растут ячейки. Точнее говоря, пузырьки с малым краевым углом быстрее отрываются (например, растущий пузырек с  $\theta = 15^\circ$  отрывается примерно в 50 раз быстрее, чем пузырек с  $\theta = 50^\circ$ ) и остаются лишь неглубокие ячейки, быстро затягивающиеся выделяющимся цинком.

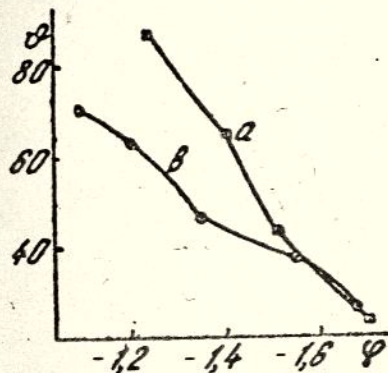


Рис. 4.

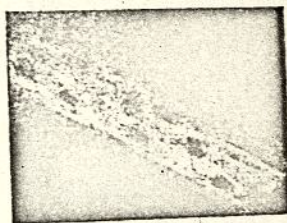


Рис. 6.

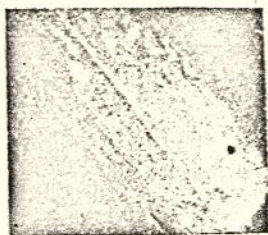


Рис. 5.



Рис. 7.

Увеличение плотности тока сопровождается ростом катодного потенциала, следовательно, и некоторым уменьшением краевого угла. Поэтому пузырьки при большой плотности тока не могут достигать такой большой величины и образуют более мелкие ячейки (рис. 1), чем при малой плотности тока (рис. 2).

Прибавление к кислой ванне *p*-крезола и амилового спирта вызывает уменьшение ячеистости, причем тем более сильно, чем больше концентрация поверхностноактивного вещества.

В осадках, полученных в кислой ванне с  $0,07$  М *p*-крезолом и  $0,07$  М амиловым спиртом (рис. 5), ячейки совсем не образуются (количество выделяющегося водорода в этих случаях остается прежним). Это объясняется тем, что поверхностноактивные вещества, уменьшая краевые углы, облегчают отрыв пузырьков (см. выше). Возможно, что и в цианистых ваннах наблюдаемое нами уменьшение краевого угла можно отнести не только за счет изменения потенциала, но и отчасти и за счет адсорбционных процессов на электроде.



Нужно отметить, что прибавление к ванне амилового спирта 0,07 М (концентрация, достаточная для полного исчезновения ячеек) не портит внешнего вида осадка. В ванне с *p*-крезолом получают осадки темного цвета.

Нами был проведен ряд опытов в кислой ванне с электродами, покрытыми вазелиновым маслом. В осадке, полученном на таком электроде (рис. 6), ячейки больше и глубже (доходят до железа), чем в осадке, полученном в тех же условиях на чистом электроде (рис. 7, увеличение в 1,3 раза больше, чем на остальных фотографиях). Это объясняется тем, что вазелиновое масло ухудшает смачивание металла электрода, т. е. увеличивает краевые углы пузырьков, вследствие чего отрыв пузырьков затрудняется.

### Выводы

1. Исследованы осадки цинка, полученные при различных условиях.

2. Показано, что небольшое изменение ячеистости с увеличением плотности тока (в кислом растворе) и отсутствие ячеистости на цинке, полученном в цианистом растворе, зависят от изменения краевого угла пузырьков, а не от изменения количества выделяющегося водорода.

3. Установлено, что при прибавлении к раствору поверхностно-активных веществ, уменьшающих краевой угол пузырька (амилового спирта, *p*-крезола), в электролитическом осадке цинка ячейки не образуются.

4. Наблюдаемые закономерности объяснены на основании электрокапиллярной теории смачиваемости металлов.

Выражаем глубокую благодарность А. Н. Фрумкину за советы, способствовавшие выполнению этой работы.

Москва,  
Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова.

Поступило в редакцию  
3 июля 1936 г.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. C. P. Madsen, Trans. Amer. Elec. Soc., 45, 249, 1924; O. P. Watts, Trans. Amer. Elec. Soc., 35, 279, 1919.
2. Macnaughtan a. Hotherhall, Trans. Farad. Soc., 24, 492, 1928.
3. Burgess a. Watts, Trans. Amer. Elec. Soc., 9, 229, 1906; Thompson, Trans. Amer. Elec. Soc., 41, 333, 1922.
4. Foerster u. Krüger, Z. Elektrochem., 33, 406, 1927.
5. Baker, Trans. Amer. Elec. Soc., 48, 92, 1925.
6. Б. Кабанов, Тр. 1 кр. конф. Физиков Зап. Сиб. 5, 8, 1935.
7. Б. Кабанов и А. Фрумкин, Журнал физич. химии, 4, 539, 1933.
8. Wark, Journ. Phys. Chem., 37, 623, 1933; см. также Кабанов и Frumkin, Z. physik. Chem. 166, 316, 1933.
9. А. Городецкая и Б. Кабанов, Журнал физич. химии, 4, 529, 1933.
10. Б. Кабанов и Н. Иванищенко. Изв. Акад. наук СССР, 1936.