

К ВОПРОСУ ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПЛОТНОСТИ ТОКА НА КАТОДЕ
В СВЯЗИ СО СТРУКТУРОЙ ЭЛЕКТРООСАДКА МЕТАЛЛА

А. Т. Ваграмян

Точное определение плотности тока на катоде при электролитическом осаждении металлов имеет большое значение при изучении явлений перенапряжения и пассивности в процессе электрокристаллизации металлов. Однако задача определения плотности тока более сложна, чем это кажется на первый взгляд.

Обыкновенное определение плотности тока делением силы тока на общую поверхность катода дает величины, грубо приближенные и резко отличающиеся от истинных значений. Это расхождение при изучении факторов, зависящих от плотности тока, часто приводит к неправильным выводам.

Так например, нами был проведен опыт одновременного осаждения серебра из двух различных электролитов (0,2 моль AgCN , 0,4 моль KCN и 3 N AgNO_3). Через эти последовательно включенные ячейки пропусклся ток в $0,001 \text{ A/cm}^2$. Катоды в обеих ячейках имели одинаковую поверхность и были очищены одинаковым способом.

При осаждении серебра из раствора цианистой соли образовался равномерный осадок по всей поверхности катода, тогда как из раствора азотнокислой соли осаждение произошло только на незначительной части всей поверхности. Большая часть катода ведет себя в последнем случае как изолированная (пассивная) поверхность. Если вычислить плотность тока для той части поверхности катода, на которой образовался осадок, то плотность тока во втором случае приблизительно в 400 раз больше, чем в первом ¹⁾. Если же принять для обоих случаев одинаковую плотность тока (как это следует из обычного определения ее), то вычисленная величина плотности тока для второго случая будет в 500 раз меньше истинной ее величины, и естественно, что все делаемые на этом основании выводы относительно зависимости между плотностью тока и другими факторами будут неправильными.

Таким образом при определении плотности тока нужно учитывать только ту часть поверхности катода, которая действительно участвует в электролизе, т. е. сумму поверхностей растущих кристаллов. Определенную таким образом плотность тока обозначим через d_2 .

¹⁾ На основании результатов исследования Самарцева ² также можно показать, что плотность тока на поверхности растущего кристалла больше в 606 раз.

Кольшюттер и Торричелли¹ при исследовании нормального роста монокристалла серебра при строго постоянном напряжении на электродах нашли, что после образования зародыша кристалла сила тока растет в линейной зависимости от времени.

В процессе электролиза повышение силы тока сопровождается ростом монокристалла. Отсюда с большой степенью вероятности можно предположить, что плотность тока на поверхности растущих кристаллов остается постоянной. Самарцев² при изучении катодной пассивности серебра получил результаты, подтверждающие этот вывод. Для стабилизации тока Самарцев включал электролитическую ячейку в анодную цепь электронной лампы, работающей на токе насыщения. Поверхность катода наблюдалась под микроскопом. После появления кристалла на катоде вследствие его дальнейшего роста увеличивалась активная поверхность, а так как сила тока была постоянна, происходило постепенное уменьшение плотности тока. При этом плотность тока изменялась в небольшом интервале и в очень короткий срок, так как после достижения некоторой минимальной величины плотности тока наступает последовательное пассивирование отдельных граней кристалла, и через известный промежуток времени отложение металла происходит только на одной грани. Величина активной поверхности и после этого не изменяется, и растущий кристалл превращается в иглу и нить постоянного сечения (рис. 1). Металл выделяется только на конце нити, так как боковая ее поверхность пассивна. Измеряя скорость роста подобной кристаллической серебряной нити, Самарцев определял плотность тока на активной поверхности (в его опытах плотность тока достигала $0,6 \text{ А/см}^2$).

При внезапном увеличении силы тока в цепи, в опыте Самарцева, активная поверхность увеличивается и далее продолжает развиваться нить большего поперечного сечения. При этом линейная скорость роста нити не изменяется, что указывает с большей вероятностью на постоянство истинной плотности.

Таким образом не только в случае самопроизвольного увеличения силы тока, как это было в опытах Кольшюттера и Торричелли, но и при искусственном повышении ее плотности тока d_2 , как это видно из работы Самарцева, остается постоянной. Далее, Самарцев наблюдал, что линейная скорость кристаллизации серебра меняется в зависимости от свежести электролита и качества препарата, служившего для его приготовления. Отсюда следует, что плотность тока d_2 очень чувствительна по отношению к этим условиям электролиза.

Проведенные нами³ опыты (при постоянной силе тока в цепи $6 \cdot 10^{-6} \text{ А}$) с моно- и поликристаллами серебра, а также и предварительные опыты со свинцом подтвердили результаты исследования Самарцева, что величина активной поверхности приспособляется к силе тока.

Постоянство плотности тока d_2 для данного электролита дает возможность определить величину активной поверхности катода, соответствующую данной силе тока¹⁾.

¹⁾ В связи с тем, что при изменении силы тока в цепи плотность его на катоде остается постоянной, взаимоотношения между силой тока и поляризацией, с этой точки зрения, могут быть разъяснены по-новому. Этот вопрос будет разобран нами в следующей статье.

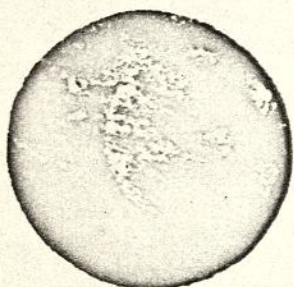
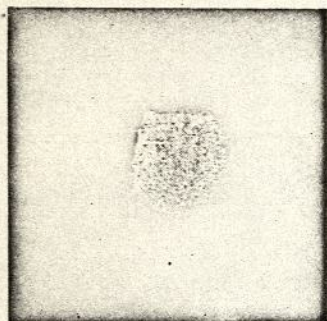


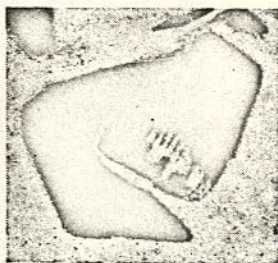
Рис. 1.



Рис. 2.



а, 0



б, 11

Рис. 5.



с, 83

В предыдущих работах нами изучалось также влияние концентрации электролита на скорость изменения силы тока при постоянном напряжении на электродах. В этих опытах условия были подобраны так, чтобы на катоде во всех случаях рос только один правильный кристалл серебра, что проверялось под микроскопом. Исследование растворов AgNO_3 разных концентраций показало, что скорость повышения силы тока при высоких концентрациях больше, чем при низких. Отсюда следует, что с повышением концентрации электролита плотность тока d_2 на активной поверхности растет, как это естественно и предполагать.

То обстоятельство, что плотность тока d_2 для данного электролита не изменяется при увеличении силы тока, естественно объясняет влияние силы тока на структуру электроосадка. При увеличении силы тока плотность его d_2 увеличиваться почти не может, так как образованная концентрационная поляризация возле данной грани препятствует дальнейшему возрастанию плотности тока. Поэтому при увеличении наложенного потенциала появляется возможность образования новых зародышей кристаллов и вообще увеличения активной поверхности катода и следовательно изменения структуры электроосадка металла. При очень высокой силе тока постоянство плотности его на катоде может сохраняться только при сильном увеличении активной поверхности катода (рис. 2), т. е. при образовании губчатого или рыхлого осадка, что и имеет место в действительности. Известно, что в практике избегают образования губчатого осадка металлов, применяя высокие концентрации электролита и перемешивание. При этом может увеличиться плотность тока без увеличения активной поверхности катода, т. е. без образования губчатого осадка. Мы тут не рассматриваем тех случаев, когда образование губчатого осадка объясняют выделением водорода и образованием гидроокиси металла.

Более подробное исследование различными авторами^{4,5} процесса электрокристаллизации металлов показало, что рост наблюдаемых под микроскопом кристаллов происходит не на всей поверхности растущей грани кристалла равномерно, а лишь на строго определенных активных местах грани, остальная же часть поверхности грани кристалла не принимает участия в электролизе. Первоначальными активными местами при электролизе из водных растворов являются вершины и края кристаллов. На этих местах и начинается выделение металла, которое образует начало нового слоя на грани кристалла. Углы и грани ступеней, образованных этим слоем, становятся новыми активными местами, по которым идет и дальнейшее осаждение, ведущее к расширению слоя на всю поверхность грани.

Наблюдая под микроскопом растущий кристалл, можно видеть, как у его вершин или краев образуются ступеньки новых слоев, продолжающих свой дальнейший рост по граням кристалла, и только путем наложения таких слоев друг на друга происходит рост кристалла.

Эта картина образования осадка аналогична представлениям Странского⁶ о росте гомеоплярных кристаллов (рис. 3).

Дальнейшее исследование показало, что при электролитическом выделении металлов вновь образующийся слой обладает различной толщиной, причем скорость нарастания данного слоя тем больше, чем меньше его толщина. Изменение силы тока вызывает временное изменение в скорости нарастания слоев, а также и их

числа на данной грани. Эти временные изменения исчезают, как только с изменением поверхности кристалла плотность тока на его грани достигает прежнего значения. На разных гранях кристалла скорость распространения слоев разная; на гранях с высокими индексами слои двигаются с меньшими скоростями. При выключении тока распространение слоев моментально прекращается, но при дальнейшем включении его слои продолжают свой рост, если промежуток времени между выключением и включением невелик. Оче-

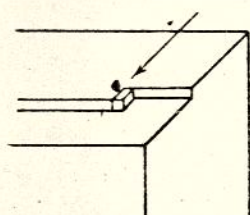


Рис. 3.

видно, что электролиз происходит на образуемых этими слоями ступенях, являющихся действительными активными местами. Следовательно, наиболее точным выражением плотности тока будет отношение силы тока к сумме поверхностей этих ступеней, которые мы обозначим d_3 . Однако толщина этих вновь образуемых слоев в зависимости от различных факторов бывает различна. Она сильно зависит от изменения концентрации электролита и загрязнения его посторонними солями, коллоидными веществами и т. д. Толщина слоев

определяет, в свою очередь, форму кристаллов. Поэтому необходимо в каждом отдельном случае определить толщину образующихся слоев. Толщину слоев можно определить, пользуясь следующей формулой:

$$d = k \frac{J}{n_s},$$

где d — толщина слоя, измеряемая числом атомов, J — плотность тока по активной поверхности растущего кристалла, k — постоянная, равная величине силы тока, необходимой для образования одноатомной решетки, поверхностью в 1 см^2 в 1 сек. и, наконец, n_s — число слоев, образовавшихся в течение 1 сек. на данной поверхности.

Определение толщины образующихся слоев может быть произведено легко и с большей степенью точности, если электролиз происходит только на одной грани кристалла, как это имело место в опытах Самарцева. Однако в ряде случаев это условие трудно осуществить.

Пользуясь данными Кольшюттера и Торричелли, вычислим толщину наблюдавшихся этими исследователями тонких слоев. Кольшюттер и Торричелли, изучая рост монокристалла серебра нашли, что на кристалле с диаметром, равным $0,2 \text{ мм}$, при силе тока $5 \cdot 10^{-5} \text{ А}$, в минуту образуется $100-120$ слоев. Слои двигались со скоростью $0,4 \text{ мм}$ в 1 сек. Авторы, к сожалению, не указывают форму кристаллов, и поэтому мы считаем нужным произвести расчет на минимальную и максимальную величины поверхности кристалла.

В случае a (рис. 4) поверхность кристалла будет равна $0,0024 \text{ см}^2$, в случае же $b-0,002 \text{ см}^2$. Если же кристалл представляет собой сложную комбинацию с поверхностью, близкой к предельной поверхности шара, то тогда поверхность его будет равна $0,0013 \text{ см}^2$. Так как линейная скорость роста граней кристалла одинакова по всем направлениям, то можно определить плотность тока для всей по-

верхности кристалла, представляющей сумму поверхностей его равномерно растущих граней.

Далее, так как 1 см^2 кристаллической решетки серебра содержит $1,2 \cdot 10^{15}$ атомов, а эквивалентная этому количеству атомов сила тока равна $2 \cdot 10^{-4} \text{ А}$ в 1 сек., нетрудно вычислить толщину слоя d .

В случае образования 120 слоев в минуту:

$$d_a = \frac{5 \cdot 10^{-5} \cdot 60}{0,0024 \cdot 2 \cdot 10^{-4} \cdot 120} = 52;$$

$$d_c = \frac{5 \cdot 10^{-5} \cdot 60}{0,0013 \cdot 2 \cdot 10^{-4} \cdot 120} = 96,$$

В случае образования 100 слоев в минуту:

$$d'_a = \frac{5 \cdot 10^{-5} \cdot 60}{0,0024 \cdot 2 \cdot 10^{-4} \cdot 100} = 62;$$

$$d'_c = \frac{5 \cdot 10^{-5} \cdot 60}{0,0013 \cdot 2 \cdot 10^{-4} \cdot 100} = 115.$$

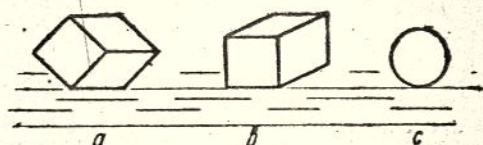


Рис. 4.

Рассматриваемые нами слои являются тонкими (в несколько сотых микрона) быстро движущимися слоями. Толщина медленно движущихся слоев достигает иногда нескольких тысяч атомов.

В зависимости от толщины образующихся слоев меняется форма кристалла: при образовании тонких слоев кристалл обыкновенно растет плоскими гранями и сохраняется кристаллографически несложная форма кристалла; при отложении же толстых слоев кристалл принимает более сложную форму, так как появляются новые грани с более высокими индексами.

Для наглядности приводим несколько снимков из микрокиноленты „рост кристалла серебра при электролизе“, полученной в коллоидо-электрохимической лаборатории Академии наук СССР Горбуновой и Ваграмян (1933).

На снимках (рис. 5) показана грань кристалла со слоями разной толщины. На рис. 5а видна плоская грань кристалла с тремя тонкими слоями. Следующие снимки (5б, с) показывают рост непрямого толстого слоя,двигающегося от ребра грани к другому. Цифры под снимками показывают время протекания электролиза в секундах. Как видно из этих снимков, толстый слой не продолжает свой нормальный рост до конца грани кристалла, так как благодаря медленному движению его в течение долгого промежутка времени не происходит выделения металла на остальной части грани кристалла, вследствие чего она пассивируется, и продвижение толстого слоя прекращается на половине грани. Ступень же этого слоя, разрастаясь, превращается в новую грань. Таким образом в случае образования толстого слоя на первоначальной гладкой поверхности кристалла образуются новые грани с более высокими индексами.

Из всего изложенного выше видно, что точный учет активной (т. е. участвующей в электролизе) поверхности катода дает возможность понять влияние изменения силы тока на структуру катодного осадка.

Кроме того, учет толщины вновь образующихся слоев (за счет которых и происходит рост отдельных кристаллов) в связи с теорией пассивности катода позволяет объяснить форму кристаллов и их деформацию.

Последнее обстоятельство очень важно для получения блестящих и других видов осадка.

Ереван
Государственный университет

Поступило в редакцию
25 мая 1937 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Kohlschütter u. Torricelli, Z. Elektrochem., 38, 210, 1932.
2. Самарцев, Докл. Акад. наук СССР, 2, 478, 1935.
3. Ваграмян, Журнал физич. химии, 9, 511, 1937.
4. Volmer, Z. physik. Chem., 102, 267, 1922.
5. Erdey-Gruz u. Volmer, Z. physik. Chem., 157, 165, 1931; Hoekstras, Rec. des Trav. chim. Pays-Bas, N 3, 1931; Volmer, Das Elektrolytische Kristallwachstum, Paris, 1931; Фольмер, Журнал физич. химии, 5, 319, 1934; Erdey-Gruz, Z. physik. Chem., 172, 157, 1935.
6. Stranski, Z. physik. Chem., B. 11, 342, 1931.