

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА СКОРОСТЬ РОСТА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО МОНОКРИСТАЛЛА СЕРЕБРА

Н. Т. Ваграмян и А. Т. Ваграмян

Один из основных вопросов в области электроосаждения металлов — выяснение механизма действия поверхностно-активных веществ на структуру осадка и на величину поляризации катода. Несмотря на большое число работ в этой области, детальная картина действия их на электродные процессы еще не выяснена.

В ряде работ [1] изменение структуры катодного осадка металла под действием поверхностно-активных веществ объясняется тем, что, адсорбируясь, они частично экранируют наиболее активные части кристалла, чем и вызвано, с одной стороны, изменение структуры осадка и, с другой стороны, повышение поляризации электрода.

В работах последних лет при изучении роста и образования отдельных кристаллов получен ряд результатов, которые, как нам кажется, наиболее наглядно показывают действие поверхностно-активных веществ на процесс электрокристаллизации металлов. Так, при изучении процесса электрокристаллизации серебра при постоянном электродном потенциале было установлено следующее: образование центров кристаллизации на катоде связано с наличием активных мест на электроде [2]. Число активных мест резко меняется в зависимости от условий проведения электролиза [3]. Так, было установлено, что очищенная поверхность электрода серебра, погруженная в электролит, в отсутствие тока в цепи со временем становится пассивной. В связи с этим найдено [2, 3], что число образующихся кристаллов на катоде является убывающей функцией от продолжительности пребывания электрода в электролите без тока, т. е., чем более длительное время находится электрод в соприкосновении с электролитом до включения тока, тем меньше число образующихся кристаллов. При этом следует отметить, что спустя 2—3 мин. пребывания электрода в электролите без тока число образующихся кристаллов достигает предельного значения, после чего дальнейшее пребывание в электролите существенно не отражается на их числе.

В этой серии работ [4] также было показано, что под током соскобленный электрод очень активен, при этом возникает очень много новых кристаллов на местах царапин. Если же соскобленный электрод оставить некоторое время в электролите без тока, то после включения он ведет себя как пассивный, соскобленные места уже не представляют преимуществ для образования центров кристаллизации. Как было показано, пассивность электрода в этом случае вызвана адсорбцией следов поверхностно-активных веществ, находящихся в электролите [5], которые, адсорбируясь на поверхности электрода, препятствуют дальнейшему выделению металла. Скорость пассивирования металла зависит от концентрации поверхностно-активных веществ, находящихся в электролите. Скорость пассивирования при этом лимитируется подачей пассиваторов к электроду [6]. При введении в электролит поверхностно-активных веществ число образующихся кристаллов резко уменьшается. Обычно поверхность электрода до включения тока в большей его части бывает пассивирована и поэтому при поляризации небольшим током ($\approx 10^{-6}$ А) на всей поверхности катода возник-

кает только 1—2 кристалла, что показывает наличие на электроде сравнительно незначительного числа активных участков [6]. При увеличении поляризации электрода новые кристаллы образуются также на менее активных участках катода, при этом число образующихся кристаллов с потенциалом электрода меняется приблизительно по экспоненциальному закону.

Таким образом, число образующихся кристаллизационных центров при постоянной поляризации электрода обусловлено наличием активных мест на катоде; количество последних резко уменьшается вследствие адсорбции поверхностно-активных веществ, находящихся в электролите. При изучении скорости электрокристаллизации серебра [6, 7] при постоянном потенциале электрода без введения специальных добавок было установлено, что после включения тока, при росте монокристалла серебра, сила тока I в цепи постепенно увеличивается соответственно увеличению растущей поверхности S кристалла $I=f(S)$, так что плотность тока на растущих участках остается постоянной. Интересно отметить, что при росте кристалла появление новых граней и исчезновение их соответствует изменению кривой $I-t$ [8]. Таким образом, величина силы тока при постоянной поляризации электрода определяет активную растущую поверхность катода.

Одновременное наблюдение за растущим кристаллом [7] серебра показывает, что в чистых электролитах кристаллы растут с совершенно правильными зеркальными ограничениями (рис. 1). При этом под микроскопом очень легко определить кристаллографическую форму возникающих кристаллов. Наиболее часто при электроосаждении серебра встречаются следующие формы кристаллов [8]: куб. {100}; комбинация октаэдр куб. {111/1 00} ромбододекаэдр {110} и т. д. Нужно отметить, что для нормального роста кристалла необходимо равномерное повышение силы тока соответственно его растущей поверхности: при задержке же силы тока кристалл деформируется [6, 8].

Из-за пассивирования отдельных его частей при введении в электролит поверхностно-активных веществ скорость кристаллизации сильно уменьшается, что выражается наклоном $I-t$ кривой [6], при этом величина его значительно ниже, чем для чистого электролита. Это указывает на то, что активная растущая поверхность электрода в присутствии добавок значительно меньше, чем в случае чистого электролита.

В этой серии работ остается невыясненным вопрос, соответствует ли прирост поляризации уменьшению растущей поверхности электрода?

В ряде работ по влиянию поверхностно-активных веществ на величину поляризации и на структуру осадка было высказано интересное предположение о механизме их действия. Так, Н. А. Изгарышев и его сотрудники [9] действие поверхностно-активных веществ на величину поляризации объясняют тем, что органические добавки, введенные в электролит, образуют «адсорбированные комплексы (мицеллы)», разряд которых замедлен по сравнению с обычными гидротированными катионами, поэтому наблюдается сравнительно высокая поляризация катода.

Ванюкова и Кабанов [10] при изучении перенапряжения водорода на свинце предполагали, что наряду с описанным эффектом экранирования может быть изменение поляризации электрода при действии органических добавок, вызванное адсорбцией дипольных молекул на поверхности электрода, создающих дополнительное электрическое поле, которое может ускорять или замедлять электрохимическую реакцию. Несколько отличные высказывания о действии добавок имеются в работе М. Лошкарева, О. Есина и В. Сотниковой [11].

Сложность изучения влияния поверхностно-активных веществ при снятии кривых поляризации в электролитах простых солей заключается в том, что, с одной стороны, изменяется число активных мест при введении добавок во время электролиза, в зависимости от природы вещества и их кон-

центрации, а с другой стороны, изменяется поверхность электрода со временем в связи с ее ростом, вследствие чего затрудняется точный учет истинной плотности тока. В этом отношении изучение роста электролитического монокристалла в присутствии поверхностно-активных веществ является удобным объектом проверки вышеупомянутых взглядов.

Экспериментальная часть

Методика, применяемая нами в настоящей работе, подробно описана в предыдущей статье [2]. В качестве электролита применялся раствор 2N азотнокислого серебра, электролиз проводился в герметически закрытом стеклянном сосуде емкостью в 50 см³. Для одновременного наблюдения за изменением поверхности электрода во время электролиза верхняя часть прибора была припаяна покровной пластинкой из особого не искажающего картины стекла. Температура опыта 20—22° С. Опыт проводился при постоянной силе тока в цепи. Постоянство силы тока достигалось включением в цепь большого сопротивления (1,5 мΩ), для измерения потенциала катода электродом сравнения служила посеребренная серебряная пластинка.

Измерение потенциала электрода осложнялось тем, что для получения монокристаллов серебра ток поляризации был очень невелик $\sim 10^{-8}$ А. Для увеличения точности измерения потенциал электрода определялся при помощи высокоомного катодного вольтметра (рис. 2). В качестве измерительного прибора был использован короткопериодный гальванометр Ленинградского института приборостроения с собственной частотой 100 Hz и чувствительностью 2×10^{-7} А/м.

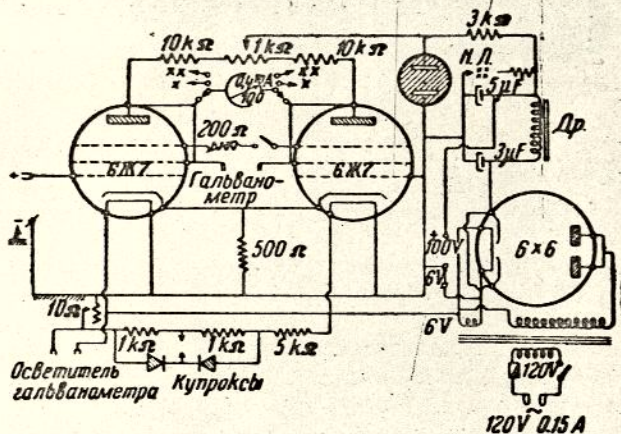


Рис. 2. Схема милливольтметра

Как хорошо известно из литературы, при поляризации электрода небольшим постоянным током образуется монокристалл, который растет нитеобразно с постоянным конечным сечением (рис. 3) в течение всего процесса электролиза. При росте монокристалла можно очень легко определить плотность тока для растущей поверхности катода* и одновременно измерить величину поляризации.

* Для нахождения действительной плотности тока необходимо знать растущую часть поверхности электрода, которая определяется следующим образом. Длина l растущего нитеобразного кристалла серебра для данного промежутка времени электролиза измеряется под микроскопом. Объем кристаллов серебра v определяется по пропускаемому через электролитическую ячейку току. Растущая часть поверхности

электродов $S = \frac{v}{l}$.

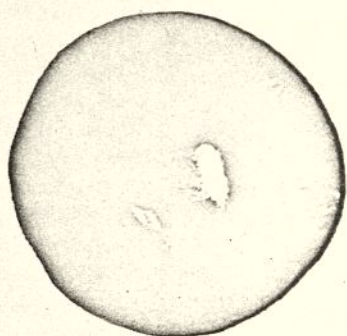


Рис. 1

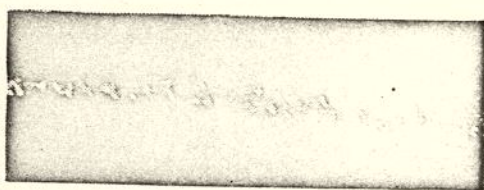


Рис. 3.



Рис. 6

Для выяснения влияния поверхностно-активных веществ на величину поляризации с учетом истинно растущей поверхности электрода нами были сняты кривые поляризации двумя совершенно различными методами.

1. Для снятия поляризационных кривых [$\eta = f(d_2)$], где d_2 — плотность тока, рассчитанная на растущий участок поверхности электрода. Изменение плотности тока при $I = \text{const}$ достигалось введением в раствор различных добавок поверхностно-активных веществ (декстрин, желатина, сапонины и др.). Добавки этих веществ вызывают резкое изменение самоприспосабливающейся поверхности кристалла S . Чтобы получить поляризационную кривую, выражающую зависимость между плотностью тока d_2 и величиной поляризации η , для каждого отдельного случая определяли значение плотности тока и соответствующую величину поляризации.

Экспериментальные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

№ п.п.	Состав электролита	A/cm ²	Поляризация (η) в TV	Примечание
1	2N AgNO ₃	0,056	5—6	Электролит не очищен
2	»	0,064	6—7	
3	»	0,070	7—7,5	
4	»	0,068	7—7,5	
5	2N AgNO ₃	0,31	11—11,5	Остатки отработанных электролитов, слитые вместе
6	»	0,32	11, 11,5	
7	»	0,34	11,5—12	
8	»	0,31	11,5—12	
9	2N AgNO ₃ + сапонины	0,6	13—14	
10	»	0,68	13—14,5	
11	»	0,78	13,5—14,5	
12	»	0,70	13,5—14,5	
13	2N AgNO ₃ + декстрины	0,22	10—10,5	
14	»	0,22	10—10,5	
15	»	0,21	10—10,5	
16	»	0,22	10,5—11	
17	2N AgNO ₃ + масляная кислота	полукристаллический осадок	19—20	
18	»		17—18	
19	»		15—16	
20	2N AgNO ₃ + желатин	0,22	9	
21	»	0,33	11	
22	»	0,33	11	
23	»	0,34	12	

Как видно из табл. 1, при введении поверхностно-активных веществ резко уменьшается растущая поверхность электрода, т. е. увеличивается истинная плотность тока и одновременно растет поляризация катода.

Для того чтобы установить, соответствует ли уменьшение растущей поверхности электрода при введении поверхностно-активных веществ приросту величины поляризации, нами было проведено снятие кривых поляризации по другому, совершенно отличному методу.

2. Для снятия поляризационных кривых $\eta = f(d_2)$ было использовано то обстоятельство, что при изменении силы тока изменение активной поверхности катода и восстановление прежнего значения плотности тока происходит не сразу, а в течение некоторого времени [16]. Известно, что в первый момент после увеличения силы тока плотность его соответственно возрастает, так как поверхность катода еще не успела практически измениться.

Зависимость между плотностью тока d_2 и величиной поляризации устанавливается из кривых изменения поляризации со временем для разных плотностей тока. Для построения кривых поляризации брались значения поляризации, соответствующие первому моменту $\sim 0,01$ сек. после изменения силы тока. При этом, как показывает опыт, из-за небольшого наклона кривой поляризации $\eta/\lg d_2$ даже при достаточно высоких плотностях тока на растущих участках кристалла поляризация электрода не достигает значения, при котором выделение металла может происходить на адсорбированных участках.

Полученные таким способом данные сведены в табл. 2.

Таблица 2

№ п/п.	Состав электролита	A/cm ²	η /mV	Сила тока
1	2N Ag NO ₃	0,071	6,5—7,5	10 ⁻⁶
2	»	0,33	11,5—11	4,6·10 ⁻⁶
3	»	0,6	15—16	8,3·10 ⁻⁶
4	»	0,023	3,8—4,2	0,32·10 ⁻⁶

При сопоставлении результатов, полученных по первому и по второму методам, можно видеть их идентичность* (рис. 4, где квадратиками обозначены данные, полученные по второму методу).

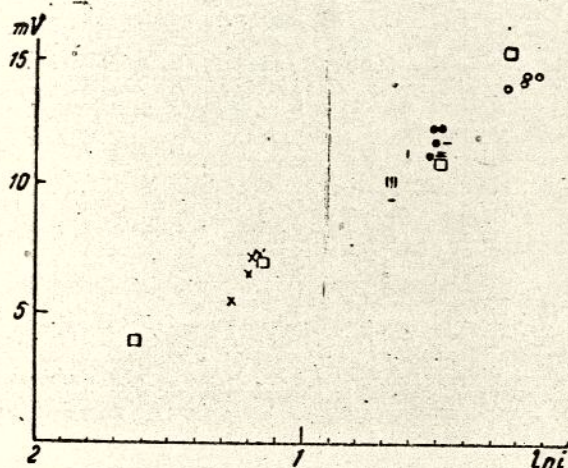


Рис. 4

При введении в электролит различного рода добавок поверхностно-активных веществ было установлено, что действие их на рост кристалла и на поляризацию различно. Так, при постоянной силе тока в присутствии желатин и декстрина, если концентрация этих добавок не велика, растет только нитеобразный монокристалл, а в присутствии масляной кислоты рост монокристалла нарушается и образуется поликристаллический осадок**.

* Величина поляризации, полученная по первому методу, при больших плотностях тока имеет заниженное значение из-за облегченной подачи ионов металла вследствие «точечного» размера катода [16].

** Аналогичное явление наблюдал А. Самарцев.

Как было показано в предыдущих работах [2, 6], поляризация в «чистых» растворах, а также в растворах с добавками желатинны, декстрина и др. после включения тока вначале имеет высокое значение, которое со временем падает, достигая некоторого постоянного значения. Наблюдаемое высокое значение поляризации в начале опыта в случае декстрина и желатинны показывает, что выделение металла на начальной (пассивной) поверхности электрода затруднено по сравнению со свежееобразовавшейся поверхностью катода, чем и объясняется, что новые кристаллы в этих случаях не образуются, а продолжают расти уже образовавшиеся кристаллы.

При сравнении поляризационной кривой для масляной кислоты с кривыми желатинны и декстрина можно видеть, что, в отличие от последних, в кривой для масляной кислоты конечное значение поляризации устанавливается моментально и не меняется в течение всего процесса. Наблюдаемое постоянство поляризации в случае добавок масляной кислоты во время всего процесса электролиза указывает на то, что в данном случае рост кристаллов затруднен, так что при этом значении поляризации одновременно протекают процессы как образования, так и роста кристаллов. На самом деле, при наблюдении под микроскопом можно видеть, как на определенном участке происходит выделение металла, а затем кристаллы образуются в другом месте, и так постепенно на катоде появляются все новые и новые кристаллы, в результате чего образуется поликристаллический осадок.

При росте кристаллов возникшая поляризация вокруг образовавшихся и растущих кристаллов становится больше необходимой для образования нового кристалла, поэтому происходит перераспределение тока с образованием новых центров кристаллизации. В соответствии с этим изменением наблюдаются периодические колебания потенциала в пределах 1–2 мВ. Аналогичные периодические колебания имеют место также при росте монокристалла серебра в присутствии декстрина (рис. 5) (кривая снята при постоянной поляризации электрода), при этом вместо гладких граней кристалла, получаемых в чистых растворах, растет кристалл с шероховатой поверхностью многочисленными выступами соответственно колебаниям «пульсациям» тока (рис. 6).

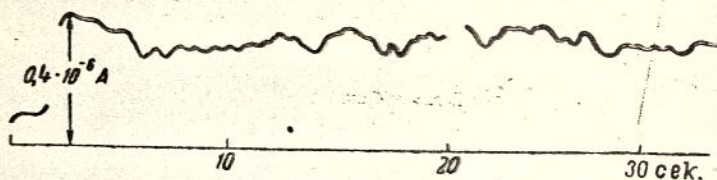


Рис. 5

Обсуждение результатов

Приведенные данные показывают, что наблюдаемое повышение поляризации при введении в электролит поверхностно-активных веществ обусловлено неточным учетом истинной плотности тока. При правильном определении истинно растущей поверхности электрода в присутствии добавок и без них величины поляризации практически совпадают.

Не делая различия между истинной растущей поверхностью электрода и кажущейся и считая, что при выделении металла на ртутном катоде поляризация практически отсутствует даже при высоких плотностях тока 10^{-2} А/см², в то время как на твердом катоде наблюдается значительная поляризация при сравнительно низких плотностях тока, Фольмер [12] пришел к выводу, что поляризация в процессе электрокристаллизации

металлов является не концентрационной, а химической и связана с задержкой образования кристаллической решетки. Для подтверждения своего взгляда он приводит опыты Гекстра [13] падения поляризации при соскабливании электрода, не принимая во внимание, что в данном случае падение поляризации объясняется не нарушением кристаллической решетки, а увеличением растущей поверхности катода благодаря механической очистке экранированной части его поверхностно-активных веществ. Фольмер не учитывает, что на твердой поверхности катода, вследствие обычно имеющего место пассивирования ток проходит главным образом через отдельные небольшие не отравленные участки электрода. При этом плотность тока, как видно из приведенных данных, на этих активных местах катода значительно превышает приведенные Фольмером значения плотности тока для ртутного электрода. Естественно, что при высоких плотностях тока, которые наблюдались в наших опытах, процесс осаждения серебра должен был сопровождаться значительной концентрационной поляризацией [16]. В некоторых случаях самоприспособляющаяся плотность тока достигала очень большого значения. Так, в работе Самарцева [14] указано, что при концентрациях желатины 1 г/л плотность тока достигала 2 А/см². К сожалению, в этих интересных работах Самарцева, где он приводит значения истинной плотности тока, не определялись соответствующие величины поляризации.

Если бы наблюдаемая при электроосаждении серебра поляризация была в основном не концентрационной, а химической, как предполагал Фольмер, то резкое сокращение кристаллографических активных участков электрода (вершины, граней, растущие «ступеньки» кристалла) в присутствии поверхностно-активных веществ привело бы к резкому повышению величины поляризации, чего на самом деле не наблюдалось при учете истинной плотности тока.

Действие находящихся в электролите поверхностно-активных веществ на характер электроосаждения для приведенного нами случая можно представить следующим образом. Как известно, рост кристалла происходит не по всей поверхности растущей грани кристалла равномерно, а периодически, волнообразно, слоями. Изменение силы тока вызывает изменение в скорости нарастания этих слоев, а также их числа на данной грани кристалла [15]. При медленном распространении растущего слоя часть поверхности кристалла пассивируется и препятствует дальнейшему продвижению его, в результате чего образуется новая грань, и кристалл растет на сокращенном участке. В дальнейшем аналогичным образом происходит пассивирование поверхности кристалла и вместо первоначальной плоской грани получается шероховатая, со многими выступами «микрорекристаллы», что имеет место в случае добавок масляной кислоты.

Надо полагать, что, если скорость пассивирования достаточно велика, попадающие органические молекулы могут создать густую сетку или пленку, которая препятствует дальнейшему выделению металла на этих участках. Если же количество органических молекул, попадающих на поверхность электрода, недостаточно для создания такого типа препятствия, то, повидимому, отдельные молекулы могут быть либо вытесненными осаждающимся слоем металла, либо включаться в осадок, не влияя заметно при этом на поляризацию электрода.

Вследствие пассивирования части поверхности электрода растет плотность тока, соответственно увеличивается скорость и число растущих слоев, в силу этого дальнейшее пассивирование поверхности не происходит. Таким образом устанавливается самопроизвольное стационарное состояние, в результате чего растет нитеобразный кристалл с постоянным поперечным сечением.

Совокупность перечисленных фактов приводит к заключению, что при

электроосаждении серебра в присутствии поверхностно-активных веществ не наблюдается поляризации, связанной с комплексобразованием, задерживающим разряд ионов металла, или же с образованием дополнительного электрического поля из-за адсорбции дипольных молекул.

Более того, нельзя обнаружить поляризационных эффектов, указывающих на присутствие адсорбированных органических молекул на растущей части поверхности кристалла.

Выводы

1. Изучена зависимость величины поляризации от плотности тока в присутствии добавок поверхностных веществ и без них при росте монокристалла серебра двумя совершенно различными методами с учетом истинной плотности тока.

2. Установлено, что при учете истинной плотности тока величины поляризации в обоих случаях практически совпадают.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
27.IV.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Макарьева, Журн. физ. хим., 17, 169, 1943; Н. Т. Кудрявцев, Гальванотехника 1940; Ваграмян, Труды Второй конференции по коррозии металлов, 1, 1940; Marg, Z. phys. Chem., 68, 104, 1910; 75, 710; Z. Elektrochem., 19, 431, 1913; Foerster u. Dekert, Z. Elektrochem., 36, 901, 1930.
2. Н. Т. Ваграмян, Журн. физ. хим., 14, 1130, 1940.
3. К. М. Горбунова и А. Т. Ваграмян, ДАН СССР, 4, 443, 1934.
4. К. М. Горбунова и А. Т. Ваграмян, ДАН СССР, № 3, 1934.
5. А. Т. Ваграмян, ДАН СССР, 27, 805, 1940; Acta Physicochimica USSR 19, 148, 1944.
6. А. Т. Ваграмян, Журн. физ. хим., 19, 305, 1945.
7. А. Т. Ваграмян, Журн. физ. хим., 9, 511, 1937.
8. Kohlschütter u. Torricelli, Z. Elektrochem., 38, 213, 1932.
9. Н. А. Изгарышев, П. С. Титов, К. Пономарев, Ж.Ф.ХО., 49, 573, 1917; Kollch. Beih., 14, 25, 1921; Н. А. Изгарышев, Труды Второй конференции по коррозии металлов, 1, 1940.
10. Л. Ванюкова и Б. Кабанов, Журн. физ. хим., 14, 1620, 1940.
11. М. Лошкарёв, О. Есин и В. Сотникова, Ж.О.Х., 9, 1412, 1939.
12. M. Volmer, Z. phys. Chem., 139, 597, 1928; T. Erday - Grúzu. Volmer, A 157, 165, 1931; M. Volmer, Das elektrolytische Kristallwachstum, Paris, 1934.
13. J. Hoekstra, Coll. Trav. chim. Tchecosl., 6, 17, 1934.
14. А. Г. Самарцев, Труды Второй конференции по коррозии металлов, 1, 1940.
15. А. Т. Ваграмян, Журн. физ. хим., 10, 443, 1937.
16. А. Т. Ваграмян, Диссертация, 1943.