

О ПЕРЕНАПРЯЖЕНИИ СЕРЕБРА

А. Т. Вагрян

Данные о перенапряжении металлов показывают, что зависимость между плотностью тока и величиной поляризации довольно сложна. Так, например, Эрдей-Груц и Фольмер¹ установили, что величина поляризации изменяется различно при прямом и обратном ходе изменения плотности тока. Поляризационные кривые при прямом и обратном направлении изменения поляризации не совпадают друг с другом.

Причина этого расхождения подробнее не выяснялась. Естественно возникает вопрос, какая же из этих кривых выражает действительную зависимость между плотностью тока и перенапряжением, и в чем причина расхождения их?

При электролитическом осаждении серебра из растворов его солей Эрдей-Груц² установил, что зависимость между плотностью тока и перенапряжением выражается различно для растворов, содержащих различные комплексные соединения серебра.

В работах Есина и его сотрудников³ на других металлах также найдено, что зависимость между плотностью тока и перенапряжением получается различная в разных растворах.

В ряде работ⁴ было показано, что в первые моменты электролиза величина поляризации гораздо больше, чем в последующие, как в случае чужеродного, так и в случае однородного (при серебре) катода.

С другой стороны, из экспериментальных результатов Самарцева и Евстропьева⁴ видно, что величина поляризации (η) не зависит от силы тока.

В предыдущей работе⁵ было показано, что кажущаяся и действительная плотности тока очень часто резко отличаются друг от друга¹⁾, и вследствие этого неточный учет плотности тока при изучении перенапряжения металлов, а также и других явлений, имеющих место при электроосаждении металлов и зависящих от плотности тока, может привести к ошибочным результатам.

Мы полагаем, что отмеченная выше неоднозначность результатов исследования зависимости величины поляризации от плотности тока объясняется в первую очередь неточным учетом действительной плотности тока.

Аналогичное предположение в отношении начальной поляризации высказал Михалев⁷. Однако это предположение им не было экспериментально обосновано. Для проверки этого предположения мы исследовали изменение перенапряжения серебра при электроосаждении последнего из раствора $AgNO_3$ с учетом изменения активной поверхности электрода.

¹⁾ То обстоятельство, что действительная и кажущаяся плотности тока отличаются друг от друга, отмечалось многими авторами⁶. Однако ни одним из них эта мысль не была развита.

Экспериментальная часть

Одновременное наблюдение изменения величины поляризации и увеличения активной поверхности электрода во время электролиза требует введения некоторых изменений в обычный прибор.

Нами применялся следующий прибор (рис. 1): электролит вводился в резервуар *A* емкостью в 100 см³, и в течение 2,5 час. насыщался азотом (азот предварительно пропускался через печь с медной сеткой для очистки от кислорода). Затем электролит под давлением азота перекачивался в катодную часть прибора *B*. Катодом служил конец платиновой проволоки, впаянной в стеклянный капилляр. Капилляр этот посредством длинного шлифа вводился в катодную часть прибора; это давало в конце каждого опыта возможность после перекачки электролита обратно в резервуар *A* вынимать катод для обновления его поверхности. Поверхность катода обновлялась следующим образом. После удаления осевших кристаллов серебра осколком стекла электрод в течение 10 мин. поляризовался в чистой 1*N* серной кислоте, сначала анодно, а затем катодно. Вслед за этим он тщательно промывался дважды дистиллированной водой, после чего снова переносился в сосуд *B*. Перед началом опыта через катодную часть в течение некоторого времени пропускался азот; только после этого в нее перекачивался электролит из резервуара *A*.

Анодом служила серебряная пластинка. Для того чтобы воспрепятствовать попаданию загрязнений из анодной части прибора в катодную, анод помещался в отдельном сосуде *C*, который отделялся от катодной части хорошо пришлифованным краном.

В сосудике *D* находилась посеребренная серебряная пластинка, служившая электродом сравнения.

Раствор электролита приготовлялся из химически чистого азотнокислого серебра, предварительно трижды перекристаллизованного из бидистиллята.

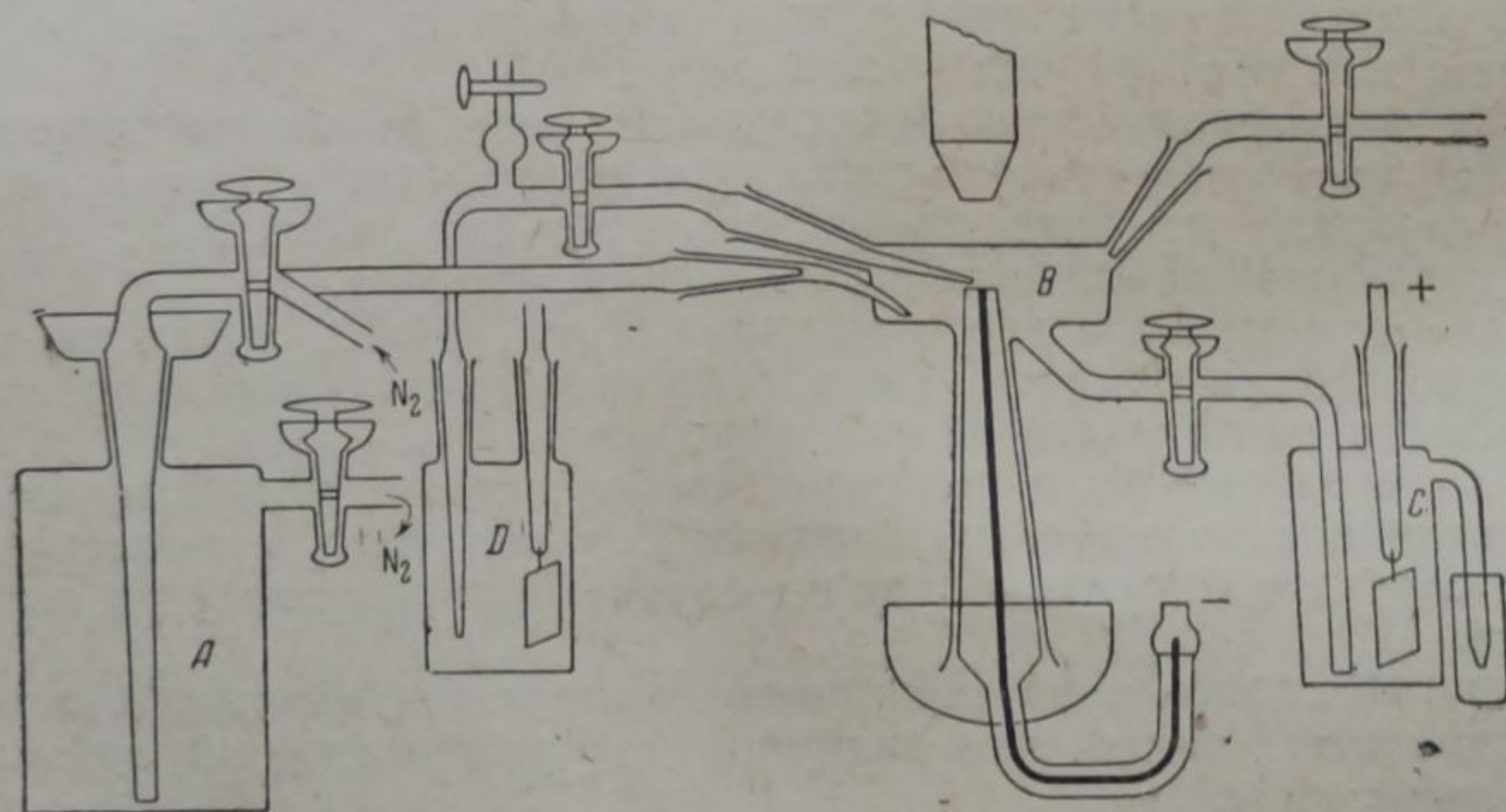


Рис. 1

При проведении опытов в описанном приборе сила тока с момента включения и до самого конца опыта оставалась постоянной, за исключением тех случаев, которые нами далее специально оговорены. Постоянство силы тока в цепи достигалось путем последовательного включения большого сопротивления. Опыты проводились при температуре 20—22°. Колебания найденных нами значений величины поляризации в одинаковых условиях опыта не превышали 0,2 мВ. При изменении степени очистки электролита и количества попадающего в раствор кислорода величина поляризации изменялась очень сильно.

Полученные нами результаты приведены на рис. 2, 3 и 4. На оси абсцисс отложено время, а на оси ординат — перенапряжение. Как видно из рис. 2, в начале электролиза электродный потенциал быстро повышается, а затем после некоторого падения достигает постоянной величины¹⁾.

¹⁾ Аналогичные кривые ранее были получены другими авторами.

Рис. 2 показывает, что полученные в трех различных опытах точки хорошо ложатся на одной кривой¹⁾.

Наблюдения над поверхностью электрода во время поляризации катода показывают, что независимо от того, сколько зародышей образуется на катоде в первый момент, дальнейший процесс идет следующим образом: с ростом зародышей некоторое время растет активная поверхность электрода и вместе с тем уменьшается плотность тока d_2 и уменьшается перенапряжение металла.

Когда d_2 снижается до определенной величины, наступает пассивирование отдельных граней или целых кристаллов, и рост их прекращается. Таким образом скорость пассивирования при данных условиях определяет величину плотности тока и перенапряжения, которые при дальнейшем пропускании постоянного тока уже не изменяются в силу равновесия двух взаимнопротивоположных процессов — отложения и пассивирования. Когда на поверхности катода растет только один кристалл, то при постоянной силе тока он принимает вид нити⁸.

При электролизе более чистых растворов нитеобразный рост кристалла вследствие меньшей скорости пассивирования нарушается. В некоторых долго длившихся опытах наблюдалось нарушение нитеобразного роста кристалла, с образованием в конце нити шарообразной массы²⁾. Нарушения эти обуславливались уменьшением количества растворенного в электролите кислорода или других пассивирующих примесей, вследствие чего уменьшалась скорость пассивирования.

Измерение потенциала электрода и одновременное наблюдение за ростом кристалла при постоянной силе тока показывает, что всякое изменение активной поверхности электрода вследствие роста и пассивирования отражается на величине поляризации катода.

Каждая из приведенных на рис. 3 кривых изображает средние результаты измерения перенапряжения, полученные в нескольких опытах. Измерения производились в 6, 1,0 и 0,1N растворе.

Кривая I изображает изменение перенапряжения при электролизе 6N раствора азотнокислого серебра, при силе тока в $1,1 \cdot 10^{-5}$ А.

Поверхность катода равнялась $7,8 \cdot 10^{-3}$ см². Через некоторое время после включения тока в поле зрения микроскопа образовывалось 2—3 кристалла. Вслед за этим число растущих кристаллов уменьшалось, через некоторое время оставался только один расту-

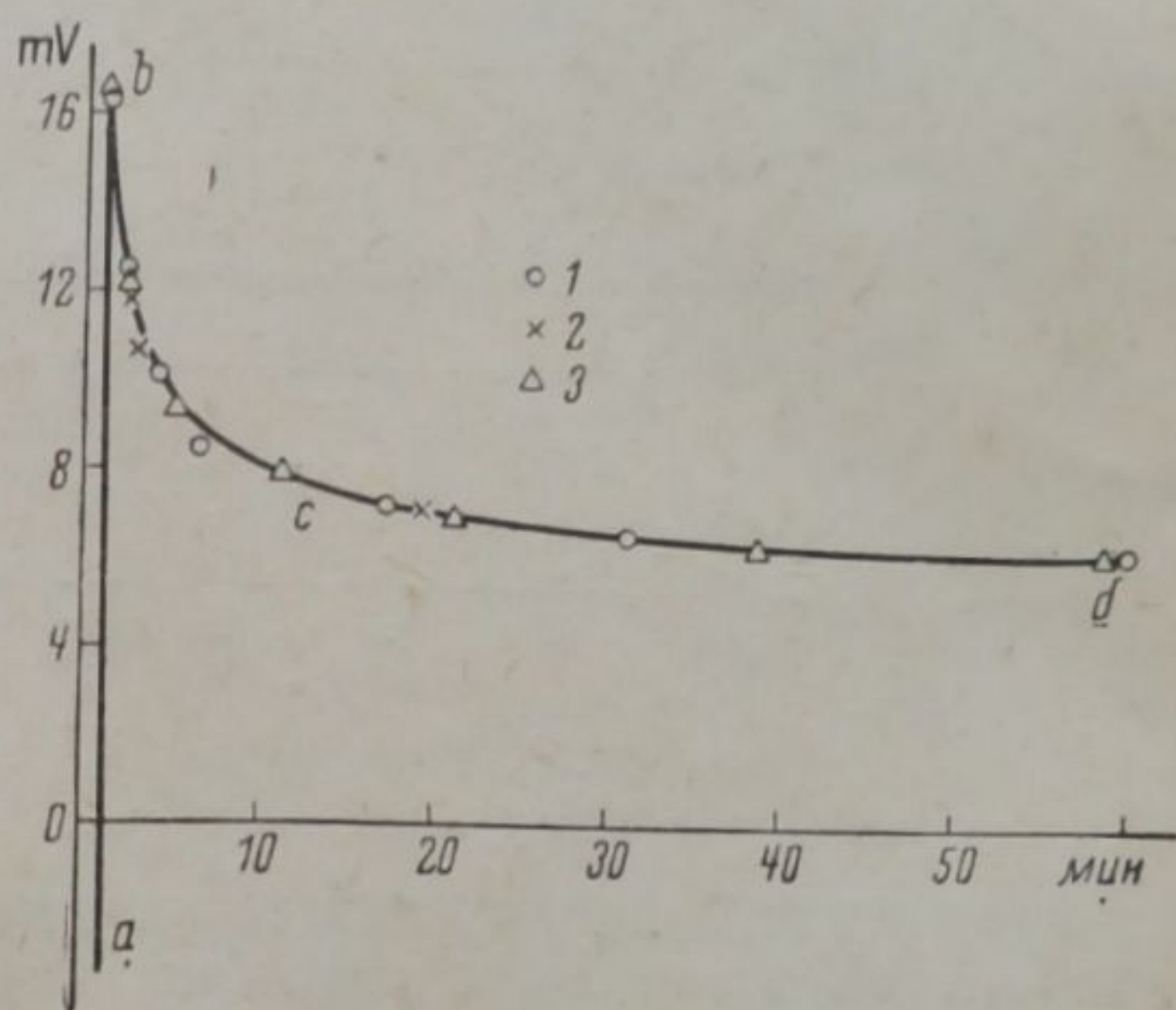


Рис. 2

¹⁾ Мы не приводим значений кажущейся плотности тока — d_1 (определяемой отношением силы тока к общей поверхности катода), так как эта величина, как показали наши опыты, совершенно не совпадает со значениями действительной силы тока — d_2 , выражаемой отношением силы тока к активной растущей части поверхности катода.

Так, при последовательном включении двух электролитических ячеек с катодами, отличающимися друг от друга по величине своей поверхности в 200 раз, измерения перенапряжения в одном и том же растворе дали почти одинаковую величину, из чего видно, что d_1 совершенно не обуславливает явления перенапряжения. Действительная плотность тока — d_2 в обоих случаях была одинакова.

²⁾ Аналогичные наблюдения были сделаны Самарцевым.

ший кристалл. Плотность тока на этом кристалле равнялась приблизительно $8 \cdot 10^{-2}$ А/см².

Следующая кривая II изображает изменение перенапряжения в опытах электролиза однонормального раствора азотнокислого серебра при силе тока в $1,1 \cdot 10^{-5}$ А. При этом образовывалось от 18 до 25 кристаллов.

Кривая III (рис. 3) изображает результаты исследования в 0,1N растворе азотнокислого серебра. При электролизе образовывалось от 50 до 70 кристаллов.

Рассмотрение приведенных на рис. 3 кривых приводит к следующим выводам.

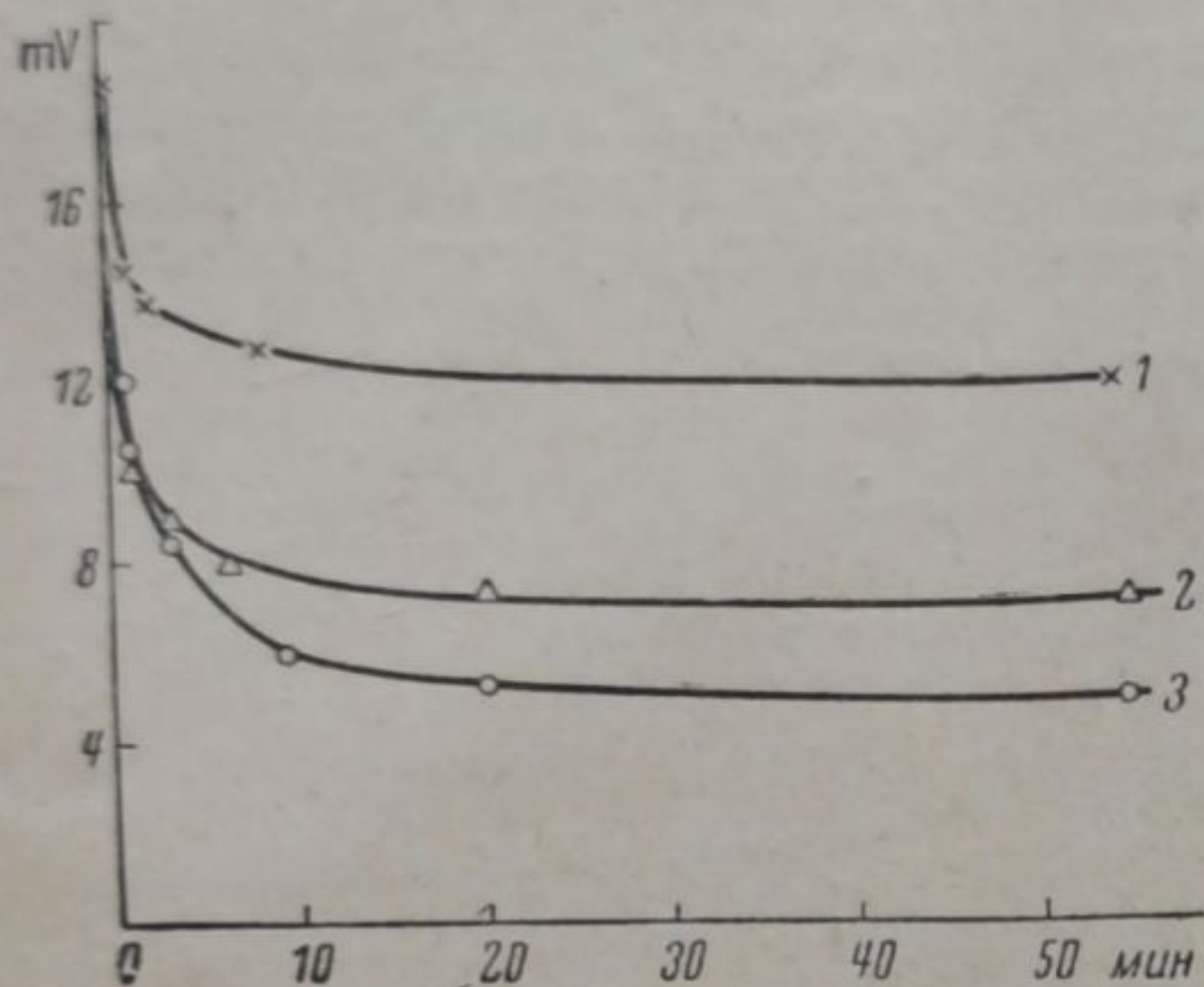


Рис. 3

1. Величина первоначальной активной поверхности при электролизе разбавленного раствора больше, чем в случае раствора концентрированного, что доказывается числом образующихся вначале кристаллических центров.

2. Величина перенапряжения при электролизе разбавленного раствора больше, чем при электролизе раствора концентрированного (при одинаковой кажущейся плотности тока d_1).

Представленные на рис. 4 кривые изображают результа-

ты влияния изменения силы тока на ход поляризационных кривых. При включении в начале опыта тока данной постоянной силы, как сказано выше, наблюдается высокий отрицательный потенциал, который, постепенно понижаясь, достигает некоторой постоянной величины. Одновременное наблюдение над поверхностью электрода показывает, что при этом активная поверхность также достигает постоянной величины. Увеличение силы тока с $2,4 \cdot 10^{-6}$ до $9,8 \cdot 10^{-6}$ А приводит к новому скачку потенциала (на рис. 4 обозначено буквой М). Это временное повышение потенциала вскоре исчезает, так же как и в начале поляризации, и потенциал практически достигает прежней величины.

Кривая II (рис. 4) изображает влияние изменения силы тока на перенапряжение при электролизе раствора азотнокислого серебра той же концентрации, что и в первом опыте, т. е. 6N, но в отличие от него тщательно очищенного от кислорода насыщением азотом. В этих условиях поляризация электрода при разных силах тока уже не сохраняет вполне одинакового значения.

Уменьшение первоначальной силы тока с $9,4 \cdot 10^{-6}$ до $1,15 \cdot 10^{-6}$ А вызывает быстрое падение катодного потенциала. Далее потенциал постепенно повышается и достигает в конце концов некоторой постоянной величины, отличной, однако, от его первоначального значения. Дальнейшее увеличение и уменьшение силы тока приводит, как видно из кривой, к совершенно аналогичным изменениям потенциала, причем каждый раз устанавливается некоторое постоянное значение его, несколько различное для токов разной силы. Наблюдение над поверхностью катода показало, что при изменении силы тока образования новых кристаллов не происходит, а только имеет место утолщение или утоньшение линейно растущего кристалла.

Кривая III (рис. 4) представляет изменение потенциала с изменением силы тока при электролизе насыщенного азотом 0,1N раствора азотнокислого серебра. В этом опыте сила тока изменялась от 10^{-6} до 10^{-5} А. Как видно из кривой, изменение силы тока в этом опыте вызвало изменения поляризации, совершенно аналогичные изменениям, наблюдаемым в предыдущем опыте.

Таким образом рассмотрение кривых на рис. 4 приводит к следующим выводам.

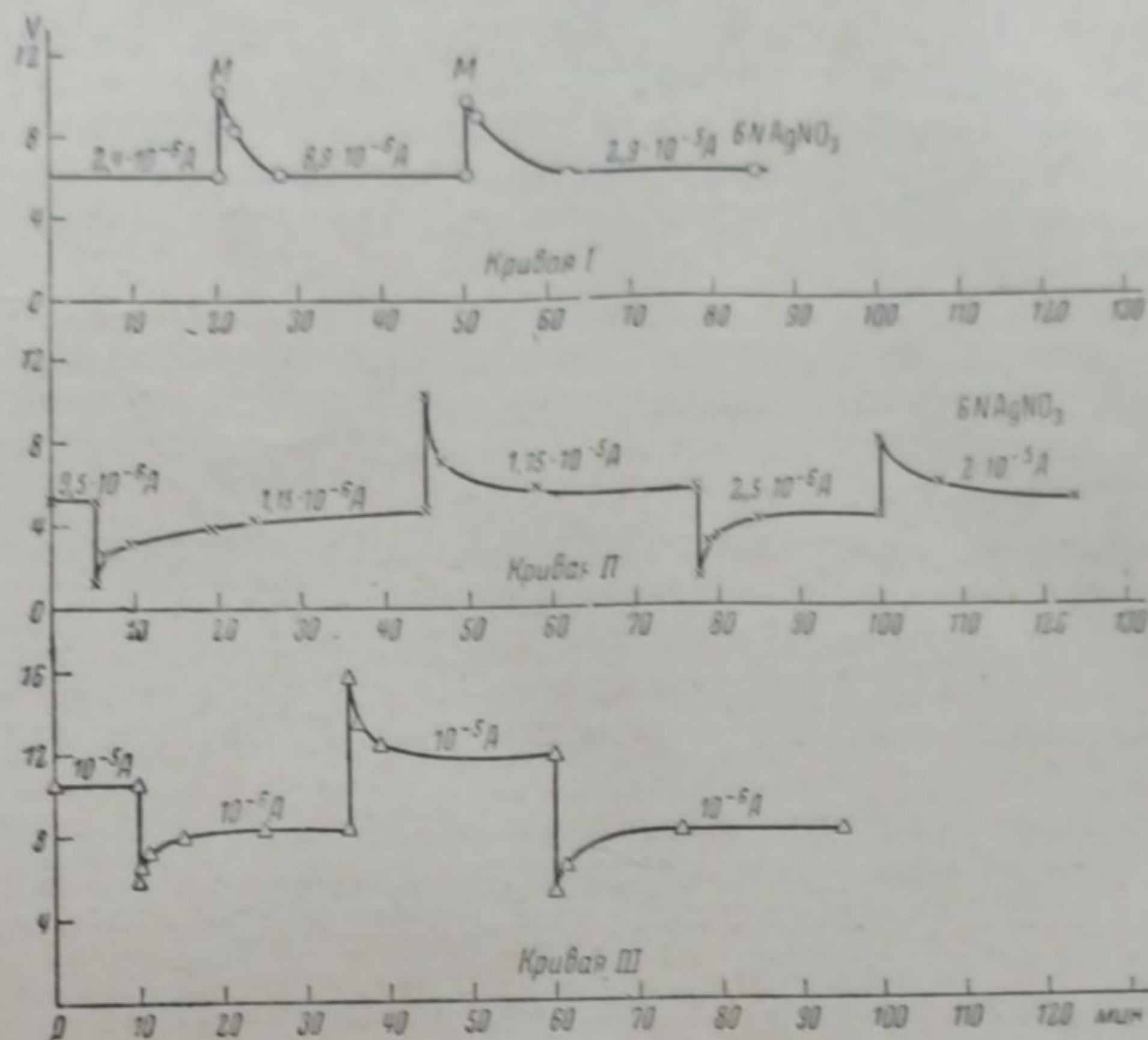


Рис. 4

1. Увеличение силы тока вызывает такое же временное повышение потенциала, какое наблюдается в начале электролиза. Уменьшение силы тока вызывает временное снижение потенциала.

2. При электролизе растворов, содержащих кислород воздуха и приготовленных из азотнокислого серебра, перекристаллизованного лишь один раз, величина устойчивого значения потенциала ¹⁾ не зависит от силы тока.

3. В растворах, насыщенных азотом и приготовленных из трижды перекристаллизованной соли, величина устойчивого катодного потенциала несколько изменяется с изменением силы тока, и это изменение тем больше, чем больше разбавлен раствор.

Обсуждение результатов

Теоретическое объяснение высокой катодной поляризации в первые моменты электролиза было дано рядом авторов. Так, Эрдей-Груц и Фольмер, Эрдей-Груц и Вик предположили, что для образования новой фазы (кристаллический зародыш) необходима затрата добавочной работы, чем и объясняется повышенная поляризация катода при образовании первых зародышей.

Самарцев и Евстропьев объясняют это явление тем, что нейтрализация ионов и вхождение их в кристаллическую решетку не

¹⁾ Участок кривой *cd* (см. рис. 2) мы называем участком устойчивого потенциала.

являются одним актом, а образуется промежуточное состояние металла, и для образования зародышей необходимо известное пересыщение в этом состоянии. Степень пересыщения определяет величину максимума потенциала. После образования зародышей происходит быстрая кристаллизация. Вследствие «рассасывания» происходит падение напряжения вплоть до наступления равновесия между выделившимся металлом и промежуточной фазой.

Недостаточность объяснения Эрдей-Груц и Фольмера очевидна из наших опытов по влиянию изменения силы тока на ход поляризационных кривых (кривая II, рис. 4). В этих опытах повышение силы тока вызывает резкое временное повышение поляризации, совершенно аналогичное высокой поляризации начального момента электролиза. Поскольку при этом не наблюдалось образования новых кристаллов, постольку повышение поляризации должно быть объяснено повышением силы тока, а следовательно, и его плотности на активных местах катода. С другой стороны, понижение силы тока вызывает такой же скачок потенциала в обратную сторону.

Неправильность представления о промежуточном пересыщенном состоянии, лежащее в основе объяснения Самарцева и Евстропьева, была показана Фольмером.

Несовпадение полученных Эрдей-Груц и Фольмером поляризационных кривых при изменении плотности тока в одних и тех же пределах в прямом и обратном направлениях объясняется именно тем, что во втором случае активная поверхность больше, а следовательно, действительная плотность тока d_2 больше, чем в первом случае.

Устойчивый потенциал выделения металла должен быть постоянным при разной силе тока, так как изменение силы тока вызывает соответственное изменение активной поверхности электрода. Действительная плотность тока d_2 при этом стремится к постоянной величине. Независимость величины поляризации от силы тока ясно выражена в результате опытов электролиза неочищенного раствора AgNO_3 . Наоборот, при электролизе очищенных растворов величина устойчивого потенциала изменяется с изменением силы тока, вероятно, в связи с тем, что устойчивый потенциал устанавливается медленнее. При этом с увеличением разбавления электролита зависимость величины поляризации от силы тока увеличивается (кривые II и III, рис. 4), что объясняется тем, что тут, наряду с изменением активной поверхности электрода, влияет также и изменение концентрации электролита.

Из приведенных материалов видно, что точный учет плотности тока d_2 дает возможность лучше понять ход поляризационных кривых.

Считаю приятным долгом выразить благодарность Б. Н. Кабанову за ценные советы и помощь при выполнении этой работы.

Выводы

1. При включении тока катодная поляризация сразу повышается, а затем быстро падает, со временем достигая почти постоянной величины, которая зависит от концентрации электролита и других факторов, а также от загрязнений.

2. При включении тока первоначальная повышенная поляризация является следствием высокой плотности тока на растущих частях катода.

3. Величина устойчивой поляризации катода уменьшается с увеличением концентрации электролита.

4. При высоких концентрациях электролита ($6N \text{ AgNO}_3$) с изменением силы тока в цепи (в 30 раз) величина устойчивой поляризации катода в менее чистых электролитах практически не меняется (в пределах $0,5 \text{ mV}$).

5. При низких концентрациях электролита ($0,1 N$) с увеличением силы тока потенциал устойчивого выделения увеличивается, особенно в чистых растворах.

Москва
Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
Отдел поверхностных явлений

Поступило в редакцию
20 июля 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Erdey-Gruz и. Volmer, Z. physik. Chem. **157**, 165, 1931.
2. Erdey-Gruz, Z. physik. Chem. **172**, 157, 1935.
3. Есин и Левин, Журн. общ. химии, 1302, 1935; Есин и Матацев, Журн. физич. химии, **8**, 326, 1936; Есин и Алфимова, Журн. физич. химии, **8**, 137, 1936; Есин и Беклемышева, Журн. физич. химии, **10**, 145, 1937.
4. Le Blanc, Abh. Deutsch. Bunsen-Ges. **3**, 76, 1910; Erdey-Gruz и. Volmer, Z. physik. Chem. **157**, 182, 1931; Erdey-Gruz и. Wick, Z. physik. Chem. **162**, 63, 1932; Самарцев и Евстропьев, Журн. физич. химии, **5**, 854, 1934; Есин, Антропов и Левин, Acta Physicochimica, **3**, 1937 и т. д.
5. А. Т. Ваграмян, Журн. физич. химии, **10**, 443, 1937. См. также Ваграмян, ДАН, **22**, 234, 1939.
6. Erdey-Gruz и. Volmer, loc. cit.; Фольмер, Журн. физич. химии, **5**, 319, 1934. J. Billiter, Prinzipien der galvanotechnik, 1934; Б. Н. Кабанов, см. М. Дол, Основы электрохимии; Aten и. Voerlage, Rec. Trav. Chim., **39**, 720, 1920.
7. Махалев П. Ф., Изв. АН СССР, стр. 789, 1937, Отд. математики и естественных наук.
8. Самарцев, Доклады АН СССР, **2**, 478, 1935.
9. Volmer, Das elektrolitische Kristallwachstum, Paris, 1934.