

К. М. ГОРБУНОВА и П. Д. ДАНКОВ

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 2 IX 1944)

Элементарные процессы электрокристаллизации ⁽¹⁾ могут быть рассмотрены на примере изолированного роста грани монокристалла, являющегося частью катода электролитической ячейки. Последовательно с ячейкой включено весьма высокое сопротивление, обеспечивающее постоянство силы тока. В начальный момент времени у поверхности катода — в двойном электрическом слое происходит быстрое накопление избыточных ионов. При достаточно высоком перенапряжении ($\eta > \eta_2$) ионы металла начинают разряжаться, образуя двумерный зародыш у ребра или трехгранного угла грани. При этом возникает ток, сила которого будет определяться скоростью образования двумерных зародышей ⁽²⁾:

$$I_2 = k_2' e^{-k_2''/\eta}, \quad (1)$$

где I_2 — сила тока, представляющая собой величину, пропорциональную количеству ионов металла, выделяющихся на катоде в единицу времени; k_2' — коэффициент пропорциональности; k_2'' — коэффициент пропорциональности, связывающий работу образования зародыша A_2 с перенапряжением η .

Практически при росте грани происходит образование двумерного зародыша только у одного из углов или ребер. Для простоты дальнейших рассуждений допустим, что в нашем случае происходит то же самое, тем более, что на общности выводов это допущение не отразится.

Осуществляемый при возникшем перенапряжении ток I_2 сравнительно мал для того, чтобы потребить все число ионов, прибывающих в двойной электрический слой; поэтому даже в момент образования первого двумерного зародыша перенапряжение на электроде продолжает расти, хотя вслед за появлением двумерного зародыша потребление ионов осуществляется путем более быстрого процесса отложения цепочки строительных частиц, располагающихся вдоль ребер зародыша. Развитие новой стадии процесса отразится на общей силе тока в цепи появления тока I_1 , выражающего собой потребление ионов за счет образования цепочки вдоль края двумерного зародыша:

$$I_1 = k_1' e^{k_1''\eta}, \quad (2)$$

где k_1' — коэффициент, изменяющийся с высотой и шириной фронта роста, и k_1'' — коэффициент, постоянный при заданных условиях электрокристаллизации.

Однако, несмотря на то, что ток разряда уже связан с менее затрудненным процессом выделения цепочки строительных частиц, его величина еще настолько мала, что перенапряжение не только

не снижается, но даже — ввиду дальнейшего скопления положительных ионов в двойном слое — продолжает повышаться, что в свою очередь повышает вероятность образования двумерного зародыша и ускоряет образование цепочек. Тогда лавинообразно развиваются параллельные процессы: 1) образование двумерного зародыша (на уже разросшемся первом зародыше) и 2) рост цепочек вдоль ребер двумерных кристалликов.

Явления повторного образования двумерных зародышей и их развитие приводит к нагромождению двумерных кристалликов*, что обнаруживается в отмеченных различными исследователями наблюдениях многоступенчатого слоеобразования, проявляющегося в видимом движении фронта роста слоя. При этом количество выделяющегося в единицу времени металла будет равно сумме количеств, выделяющихся путем указанных параллельных процессов, и отвечать силе тока разряда

$$I_{\text{разр}} = I_2 + I_1 = k_2' e^{-k_2''/\eta} + k_1' e^{k_1''\eta}. \quad (3)$$

В некоторый момент времени t_1 (см. рисунок), когда перенапряжение на катоде достигает своего максимума, сила тока разряда ионов становится равной силе тока во внешней цепи, т. е. $I_{\text{разр}} = I_0$. Это отвечает уже значительно возросшему потреблению ионов металла при кристаллизации. Высота фронта роста, а вместе с тем и сила тока продолжает расти, пока перенапряжение на катоде не станет меньшим некоторого среднего значения η_2 , при котором время образования двумерных зародышей делается сравнимым со временем распространения слоя металла на грани. При этом сила тока разряда металла растет ($I_{\text{разр}} > I_0$) и, достигая максимума к моменту прекращения образования двумерных зародышей, падает вместе с перенапряжением и затем приближается к постоянному значению

$$I_0 = k_{01}' e^{k_{01}''\eta_0}, \quad (4)$$

при котором происходит стационарное разрастание слоя на грани кристалла. С этого момента перенапряжение η_0 и коэффициент k_{01}' уже постоянны до момента достижения фронтом роста края грани.

На рисунке тонкой линией $Oabc$ показан вероятный ход перенапряжения на катоде в описанные выше фазы разряда ионов металла. Очевидно, повторение этого процесса опишется линией $ca'b'c'$ и т. д.

Действительность вносит существенные поправки в рассмотренную выше схему.

1. Перенапряжение на катоде при периодической электрокристаллизации сохраняется приблизительно постоянным.

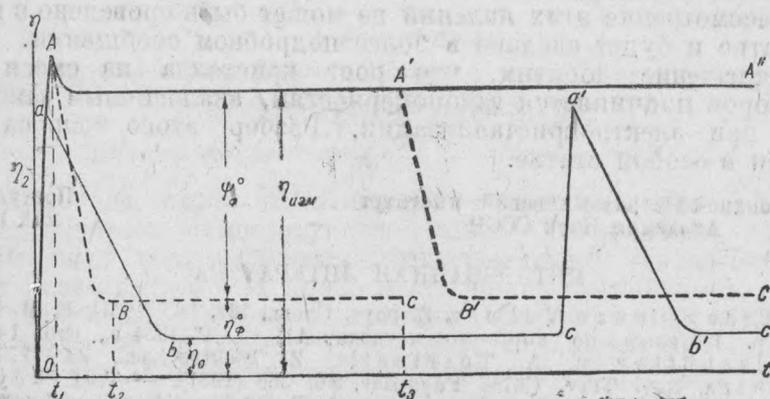
2. Различными исследователями показано, что высота фронта роста и скорость его перемещения изменяются при изменении концентрации ионов металла в растворе или силы тока в цепи ячеек.

3. Одним из авторов настоящей статьи⁽³⁾ установлено, что смещение растущей грани по отношению к электролиту вызывает изменения в скорости и направлении движения фронта роста.

Последний факт с очевидностью показал, что элементарные процессы формирования фронта роста и его дальнейшего перемещения по грани находятся в непосредственной связи с факторами подвода к нему ионов металла. Возможность изменения условий питания фронта роста (ионами металла) при тангенциальном смещении приэлектродного слоя раствора делается понятной в связи с выводами Грандтля⁽⁴⁾, установившего возможность тангенциаль-

Большая вероятность выделения новых двумерных зародышей на ранее образовавшихся связана с большей чистотой вновь возникшей поверхности.

ного смещения тонкого пограничного слоя жидкости в противоположность мнению Нернста о его неподвижности. В соответствии с изложенным, упомянутый факт влияния движения на элементарное слоеобразование на грани указывает на существование вдоль грани градиента концентрации ионов металла, обуславливающего через механизм концентрационной поляризации ψ снижение эффективного перенапряжения η_{ϕ} .



Изменение перенапряжения катода и эффективного перенапряжения фронта роста при периодической электрокристаллизации на грани кристалла.

Сплошная линия — измеряемое перенапряжение на катоде. Пунктирная линия — эффективное перенапряжение на фронте роста. Сплошная тонкая линия — перенапряжение на катоде в отсутствие концентрационной поляризации

В связи с этим мы должны поправить уравнение силы тока при формировании фронта роста, так как

$$\eta_{\phi} = \eta - \psi_{\phi}. \quad (5)$$

Поэтому уравнение (3) перепишется так:

$$I_{\text{разр}} = k_2' e^{-k_2''(\eta - \psi_{\phi})} + k_1' e^{k_1''(\eta - \psi_{\phi})} \quad (6)$$

и будет отвечать более резкому снижению эффективного перенапряжения $\eta - \psi_{\phi}$ при практически постоянном перенапряжении на всем катоде в целом η , если размеры грани достаточно малы по сравнению с поверхностью катода. Очевидно, что и уравнение (4) преобразуется:

$$I_0 = k_{01}' e^{k_{01}''(\eta^0 - \psi_{\phi}^0)}. \quad (7)$$

В последнем уравнении как η , так и ψ_{ϕ} будут постоянными величинами: $\eta = \eta^0$ и $\psi_{\phi} = \psi_{\phi}^0$, при которых процесс оказывается стационарным до тех пор, пока фронт роста не достигнет края грани. В этот момент у исходного края грани, так же как и в других местах ее, откуда фронт роста уже ушел, благодаря явлению диффузии восстанавливается первоначальная концентрация ионов металла и эффективное перенапряжение автоматически достигает величины $\eta_{\phi} = \eta$. Вследствие этого процесс образования фронта роста повторяется. Ход изменения эффективного перенапряжения фронта роста при учете концентрационной поляризации показаны на рисунке линиями $OABC$ (для первого периода) и $A'B'C'$ (для второго и последующих периодов). Перенапряжение катода η показано сплошной линией $OAA'A''$.

Анализ рассмотренных выше схем процесса электрокристаллиза-

ции приводит к заключению, что они правильно описывают экспериментально наблюдаемую картину роста грани, изменения высоты (толщина слоя) и скорости распространения фронта роста в зависимости от силы тока и концентрации электролита.

По этой же схеме могут быть описаны процессы роста нитевидного кристалла⁽⁵⁾, образования зародышей⁽⁶⁾, рост многогранных кристаллов, поликристаллических осадков и др. За недостатком места рассмотрение этих явлений не может быть проведено в настоящей статье и будет сделано в более подробном сообщении.

В заключение добавим, что рост кристалла из смеси газов и растворов подчиняется закономерностям, аналогичным закономерностям при электрокристаллизации. Разбор этого вопроса будет проведен в особой статье.

Коллоидно-электрохимический институт
Академии Наук СССР

Поступило
2 IX 1944

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. Erdey-Gruz и Volmer, Z. phys. Chem., **157**, 165 (1931); К. М. Горбунова, Тр. 1-й конф. по коррозии металлов АН СССР 1934 г., стр. 144 (1934); V. Kohlschütter и A. Torricelli, Z. Elektrochem., **38**, 213 (1932); J. Hoekstra, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **50**, 339 (1931). ² T. Erdey-Gruz и M. Volmer, I. c. ³ К. М. Горбунова, Тр. 2-й конф. по коррозии металлов АН СССР 1940 г., II, стр. 142 (1943). ⁴ L. Prandtl, см., например, Современные проблемы гидродинамики, I, стр. 64, 1943. ⁵ А. Г. Самарцев, ДАН, II, 478 (1935). ⁶ А. Г. Самарцев и К. С. Евстропьева, Изв. АН СССР, ОМОН, 603 (1934).