

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Н. БАЛАШОВА, Ю. С. ЦАРЕВА и А. Т. ВАГРАМЯН

АКТИВИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 4 I 1950)

Предварительная подготовка поверхности электрода перед электроосаждением металла является одним из существенных факторов для получения практически ценных осадков⁽¹⁾. Удовлетворительного качества структура первого слоя осаждаемого металла, а также хорошая сцепляемость его с основным металлом получаются лишь при соответствующей обработке поверхности металла.

Отсутствие методики, дающей возможность контролировать состояние поверхности электрода, затрудняет изучение данного вопроса. Для изучения состояния поверхности электрода может быть использована методика, применяемая при изучении скорости пассивирования при электроосаждении металлов^(2,3).

Измеренная по этой методике повышенная поляризация η , наблюдаемая в начале электролиза при электроосаждении металлов, обусловлена малой начальной величиной активной поверхности катода (свободной от окислов, а также поверхностно активных веществ).

По мере протекания электролиза активная растущая поверхность увеличивается, соответственно падает поляризация, достигая постоянной величины η_0 ^(4,5).

Величина $\Delta\eta = \eta - \eta_0$ характеризует степень пассивности электрода, поэтому может быть использована для определения состояния поверхности металла до покрытия.

Известно, что ряд металлов перед покрытием имеет склонность к пассивации в электролитах^(6,7), на воздухе⁽⁸⁾, в атмосфере различных газов и т. д. Образующаяся пассивная пленка препятствует нормальному процессу электролитического покрытия.

В практике применяются различные способы активирования поверхности катода (декапирование).

При изучении поляризации электрода в растворах цианистых и простых солей было обнаружено активное состояние поверхности электрода в цианистых растворах, даже в случае введения в электролит поверхностно-активных веществ. Введение последних в растворы простых солей вызывает пассивацию электрода. Различие в поведении простых и цианистых растворов доказывает активирующее действие KCN.

Нами изучалась активация уже запассивированных серебряных и медных электродов.

Опыты проводились следующим образом. Перед каждым опытом электрод зачищался на стекле и тщательно промывался дистиллированной водой. Для получения постоянного состояния поверхности электрод после вышеуказанной обработки выдерживался в течение 10 мин. в 2N растворе азотнокислого серебра без тока. Таким образом

подготовленная поверхность принималась нами за стандартную. После этого электрод промывался водой, погружался в электролит и поляризовался постоянным током определенной величины ($D_k = 10^{-3}$ а/см², $t = 18 - 20^\circ$).

Величина поляризации в момент включения тока и изменения ее в процессе электролиза записывались на фотопленке (9, 10). Полученные данные для 2N AgNO₃ представлены на рис. 1, кривая 1.

Повышенная поляризация в начальном момент указывает на пассивное состояние катода, поэтому для определения состояния поверхности электрода определяется скачок потенциала $\Delta\eta$.

При обработке „стандартного электрода“ в растворе цианистого калия и снятия поляризационных кривых в растворе AgNO₃ получались кривые, отличные от приведенных выше (кривая 2 рис. 1). Как видно из приведенных кривых, первоначального сильного роста поляризации не наблюдается при предварительной обработке катода в растворе KCN, что указывает на его активирование.

Потенциал электрода, как видно из кривой 2 рис. 1, медленно возрастает со временем. Повышение поляризации в течение электролиза объясняется следующим образом. Как известно (11), в растворах AgNO₃ при постоянной силе тока в цепи растущая поверхность в процессе электролиза стремится к постоянной величине S_0 , т. е. $I/S_0 = \text{const}$, что является результатом двух противоположных процессов: пассивирования и осаждения.

В результате активирования электрода в начале электролиза растущая поверхность S значительно больше S_0 . При электроосаждении металлов в результате пассивирования растущая поверхность постепенно уменьшается, достигая S_0 ; соответственно этому увеличиваются истинная плотность тока и поляризация, что видно из кривой 2.

Активирующее действие KCN подтверждается также при подсчете числа образующихся кристаллов. Как известно, при постоянной поляризации электрода число образующихся кристаллических центров на катоде является функцией состояния поверхности. Наряду со снятием поляризационных кривых, нами подсчитывалось также число образующихся кристаллов.

Было обнаружено, что при обработке электрода раствором KCN число кристаллов резко возрастает по сравнению с необработанной поверхностью (рис. 2.)

Опыты производились следующим образом: а) электрод зачищался стеклом (соскабливался); б) погружался в электролит и выдерживался без тока 10 мин.; в) вынимался и промывался в первом случае водой, во втором — цианистым калием и водой; г) повторно погружался в электролит и выдерживался в электролите без тока с целью пассивирования его строго определенное время (от 0,1 до 20 мин.), затем

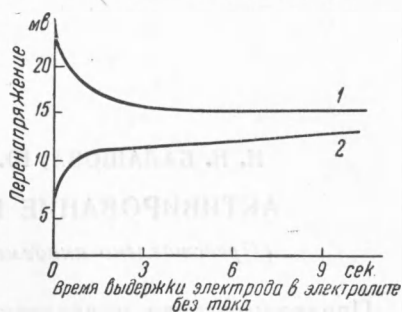


Рис. 1. 1 — электрод не активирован, 2 — электрод активирован раствором KCN

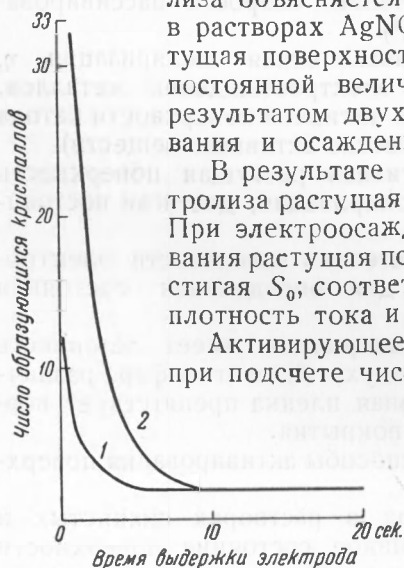


Рис. 2. Обозначения те же, что на рис. 1

поляризовался. Все опыты проводились при постоянном электродном потенциале (¹²). Возникающие при этом кристаллы выращивались до определенного размера и подсчитывались под микроскопом*.

Полученные результаты представлены на кривых 1 и 2 рис. 2. Как видно из кривых, резкое различие, наблюдаемое при обработке в KCN и без обработки, исчезает с увеличением времени выдержки электрода без тока в растворе AgNO₃, что указывает на пассивирование активного катода в электролите.

Применение этих двух методов позволило установить активирующее действие цианистого калия. Совпадение результатов показывает надежность применяемого метода для изучения состояния металлической поверхности.

Этим методом было установлено, что активирование поверхности электрода в растворе KCN происходит в течение нескольких секунд. Пассивирование в растворе AgNO₃ происходит сравнительно медленно (10 мин.).

Активирующее действие цианистого калия было проверено также на медном электроде. Получены подобные же результаты, т. е. при обработке в растворе цианистого калия электрод активировался (рис. 3, кривая 2).

Нами изучалось также активирующее действие этилового спирта. При этом обнаружено, что этиловый спирт не активирует серебряный электрод (кривая поляризации не меняется), в то время как на медный электрод оказывает существенное влияние, т. е. активирует аналогично цианистому калию. Этим и обусловлено, по всей вероятности, применение в медном кулонометре добавки этилового спирта.

В заключение отметим, что методика, применяемая для изучения пассивирования катода, может быть применена для определения состояния поверхности электрода перед покрытием.

Выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за интерес к работе.

Поступило
21 XII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Н. Лайнер и Н. Г. Кудрявцев, Основы гальваностегии, 1943.
² А. Т. Ваграмян, ДАН, 27, 805 (1940). ³ А. Т. Ваграмян и З. Соловьева, ДАН, 68, 321 (1949). ⁴ А. Г. Самарцев и Е. П. Евстропьев, ЖФХ, 5, 854 (1934). ⁵ О. А. Есин, Л. И. Антропов и А. И. Левин, ЖФХ, 9, 267 (1937). ⁶ А. Г. Самарцев, ДАН, 2, 476 (1935). ⁷ V. Kohlschütter u. A. Torricelli, Zs. f. Elektrochem., 38, 215 (1932). ⁸ К. М. Горбунова и А. Т. Ваграмян, ДАН, 4, 445 (1934). ⁹ А. Т. Ваграмян, ЖФХ, 22, 217 (1948). ¹⁰ Н. Т. Кудрявцев, ЖФХ, 23, 549 (1949). ¹¹ А. Т. Ваграмян, ЖФХ, 19, 305 (1945). ¹² А. Т. Ваграмян, ЖФХ, 14, 1120 (1940).

* При постоянной поляризации число образующихся кристаллов не меняется со временем.

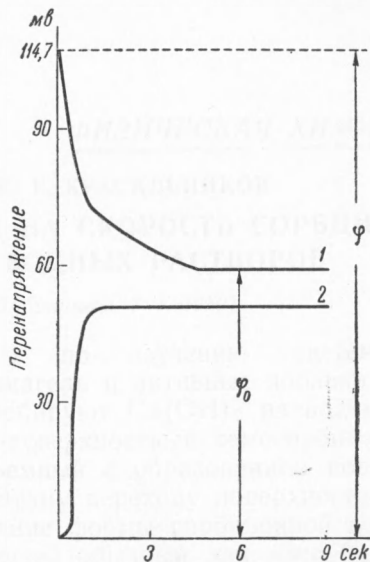


Рис. 3. Обозначения те же, что на рис. 1