

электродах, изменения концентраций у электродов не могут достигать большой величины. Приводимые ниже измерения показывают, что такое представление неправильно, и что именно при высокой плотности тока, к переходу на которую имеется тенденция в технике, концентрационная поляризация может достигать большой величины.

В процессе электролиза воды, в слое электролита, прилегающем к катоду, происходит несомненное уменьшение концентрации ионов водорода (и без того очень малой), тогда как у анода одновременно имеет место уменьшение концентрации ионов гидроксидов. В результате этих изменений концентрации катодный потенциал делается более отрицательным, анодный — более положительным, и общая противодействующая э. д. с. поляризации возрастает.

Вместо потенциалов выделения водорода и кислорода, соответствующих средней концентрации щелочи в ванне — $E_{H_2}^0$ и $E_{O_2}^0$, мы имеем теперь некоторые другие, которые в сумме дают э. д. с. большую, чем вычисленная термодинамически обратимая э. д. с. разложения воды. Разность между этими величинами дает величину концентрационной поляризации, которая может быть выражена по Нернсту уравнением:

$$E_k = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{H^+}^a}{C_{H^+}^k} = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{OH^-}^k}{C_{OH^-}^a}, \quad (1)$$

где $C_{H^+}^a$ и $C_{H^+}^k$ — активные концентрации ионов водорода у анода и соответственно у катода (в приэлектродном слое), а $C_{OH^-}^a$ и $C_{OH^-}^k$ — соответствующие концентрации ионов гидроксидов. Эти концентрации связаны между собою, как известно, соотношением:

$$C_{H^+}^a \times C_{OH^-}^a = C_{H^+}^k \times C_{OH^-}^k = k_w \quad (2)$$

(k_w — ионное произведение для воды).

Необходимо подчеркнуть, что речь идет о концентрациях именно в слоях, непосредственно прилегающих к электродам, и в остальной части раствора предполагается достаточная циркуляция, устраняющая возможность заметного изменения концентрации во всем анолите и катодите.

Уравнение (1) не дает еще полной величины э. д. с. концентрационной поляризации, так как в нем не учтено влияние диффузии раствора из слоя более высокой концентрации в слой с более низкой концентрацией.

Из катодного слоя мы имеем диффузию в окружающий раствор; с другой стороны, из раствора ванны идет диффузия к анодному слою. Так как число переноса для щелочи не равно 0,5, эта диффузия создает дополнительную э. д. с., причем благодаря большей подвижности гидроксидиона по сравнению с катионом (натрий, калий), диффузионная э. д. с. направлена против э. д. с. концентрационной поляризации (E_k) и уменьшает ее влияние на общую противодвижущую силу поляризации. Значение диффузионной э. д. с. находится по уравнению

$$E_d = \frac{U - V}{U + V} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{OH^-}^k}{C_{OH^-}^a}, \quad (3)$$

в котором U — подвижность катиона, а V — аниона.

Суммируя уравнения (1) и (3), найдем величину, которая показывает полное влияние изменения концентраций в приэлектродных слоях на напряжение ячейки:

$$\Delta E = E_k + E_d = \frac{2U}{U + V} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{OH^-}^k}{C_{OH^-}^a}. \quad (4)$$

Следует указать, что при обычной температуре электролиза (60—70°C) величина $\frac{2U}{U + V}$ близка к 0,5 (по данным Джонстона³), т. е. диффузионная

э. д. с. в данном случае сильно уменьшает величину э. д. с. концентрационной поляризации.

Многочисленные исследования ряда авторов над концентрационной поляризацией при катодном осаждении металлов (4) показали, что значительное изменение концентрации при электролизе наблюдается только в очень тонком слое, непосредственно прилегающем к электродам, что полностью устранить это изменение концентрации не удастся даже при энергичном размешивании раствора вращением катода, и что при размешивании изменяется только толщина слоя, в котором происходит обеднение. Для изменения концентрации в диффузионном слое дано уравнение:

$$C_0 - C_k = \frac{1}{k} \cdot D \cdot \delta. \quad (5)$$

В этом уравнении C_0 — концентрация во всем растворе, C_k — в слое, прилегающем к катоду, k — коэффициент диффузии, D — плотность тока на катоде и δ — толщина слоя, в котором происходит изменение концентрации. Толщина его зависит от ряда условий и, в первую очередь, от скорости циркуляции раствора.

Из уравнения (5) видно, что с повышением плотности тока, при прочих равных условиях, изменение концентрации возрастает, и что это изменение может сделаться равным нулю только при условии обращения δ в нуль, так как D и k — величины конечные.

В случае электролиза воды с высокой плотностью тока мы имеем с одной стороны условие, способствующее увеличению разности $C_0 - C_k$, а именно, высокую плотность тока D , и в то же время с другой — большое газовыделение на электродах, ускоряющее диффузию, т. е. увеличивающее фактор k и тем стремящееся снизить величину $C_0 - C_k$. Так как процесс разрядки ионов, являющийся причиной изменения концентрации раствора у электродов, идет в очень тонком приэлектродном слое, трудно думать, что усиленная циркуляция раствора около электрода может обратить величину δ в нуль. В непосредственной близости к поверхности электрода всегда должно иметь место очень большое изменение концентрации раствора, хотя бы величина δ и была небольшой.

В настоящей работе была сделана попытка измерения величины э. д. с. концентрационной поляризации в условиях технического электролиза воды, а именно: в щелочном растворе (30% КОН) при температуре 60°C и при плотностях тока в 500, 1500, 2500 и 5000 А на м² поверхности электрода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поскольку в данном случае концентрационные изменения могли иметь место лишь в самом близком к электроду слое, необходимо было выбрать такой метод измерения, который позволял бы, не нарушая установившегося на электроде равновесия, определять добавочную э. д. с., возникающую в результате сдвигов концентрации.

Если в плоскости работающего электрода, у которого мы желаем определить изменение концентрации, поместить изолированный от него платиновый электрод, то последний, находясь в атмосфере выделяющегося на работающем электроде газа и будучи погружен в раствор той же концентрации, которая окружает работающий электрод, должен принять потенциал насыщающего его газа против раствора данной концентрации.

Измеряя потенциал этого вспомогательного платинового электрода в условиях, при которых мы предполагаем концентрационные изменения на работающем электроде, и сравнивая его с потенциалом того же вспомогательного электрода, когда теми или иными средствами эти концентрационные сдвиги устранены или ослаблены, мы могли рассчитывать найти величину э. д. с. концентрационной поляризации.

В самом деле, пусть потенциал вспомогательного платинового электрода против какого-либо сравнительного электрода, в случае наличия изменений концен-

трации в приэлектродном слое, будет найден равным E_k^0 . Его величина, по Нернсту, связана с концентрацией раствора уравнением:

$$E_k^0 = \pm \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_2 P_2}{C_k} \quad (6)$$

Потенциал того же электрода при устранении (или отсутствии) концентрационных изменений в слое у электрода выразится аналогичным уравнением:

$$E_0^0 = \pm \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_2 P_2}{C_0} \quad (7)$$

Разность между уравнениями (6) и (7) дает:

$$E_k^0 - E_0^0 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_0}{C_k} \quad (8)$$

т. е. величину добавочной э. д. с., вызванной изменением концентрации ионов у данного электрода.

Сумма полученных величин для обоих электродов дает полную э. д. с. концентрационной поляризации всей ячейки, а из каждой величины отдельно можно вычислить изменение активной концентрации ионов у каждого из двух электродов.

Для измерений был построен специальный электрод, состоящий из двух частей: работающей и измерительной. Общий вид электрода показан на рис. 1. Работающая часть его представляла собою кольцо *a*, для катода железное, для анода — железное никкелированное. В центре этого кольца и в одной плоскости с ним помещался измерительный платиновый электрод в форме круга *b*, для катода платинированный, для анода — из гладкой платины. Измерительный электрод изолирован от работающего эбонитом *c*; оба они с задней стороны также закрыты эбонитом и битумом, что давало возможность точного учета плотности тока на работающем электроде. Подвод тока к работающей части осуществлялся по *d*, присоединение измерительного электрода к потенциометру — проводом *e*.

К измерительному электроду плотно прижимался капиллярный кончик жидкостного мостика, ведущего к вспомогательному электроду из ртути в 30%-ном растворе КОН, насыщенном окисью ртути. Измерение разности потенциалов измерительного электрода против окисно-ртутного щелочного электрода производилось потенциометрически с капиллярным электрометром в качестве нуля-инструмента.

Перед измерением платиновый электрод поляризовался после установки на место анодно (для анода) или катодно (для катода) током плотностью в 7,5 мА/см² при одновременном пропускании через раствор кислорода (на аноде) или водорода (на катоде) непосредственно у поверхности измерительного электрода; газ вводился через капиллярную трубку, которая при измерениях служила соединительным мостиком к сравнительному электроду. После поляризации, имевшей целью ускорить достижение измерительным электродом равновесного потенциала, включался ток заданной плотности на работающую часть электрода, и производилось измерение потенциала платинового электрода до тех пор, пока он не достигал постоянной величины.

Ячейкой служил Н-образный стеклянный сосуд (рис. 2), в два колена которого помещались электроды, причем они находились против соединительной горизонтальной

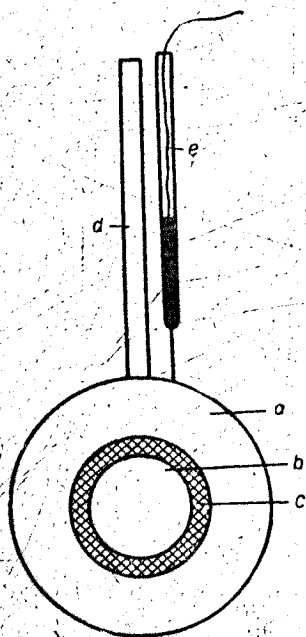


Рис. 1.

ной части сосуда для обеспечения наиболее равномерного распределения плотности тока по их поверхности. Во избежание деполяризации одного электрода газом, выделяющимся на втором, горизонтальная соединительная трубка имела U-образную форму. В вертикальной части сосуда снизу имелась трубка, позволяющая подводить свежий раствор, сверху — перелив для спуска его.

Устранение концентрационных изменений у электродов, необходимое для определения величины E_0^0 [уравнение (8)], достигалось двумя путями. С одной стороны, был измерен потенциал платинового измерительного электрода при выключении тока на работающей части электрода и при пропускании газа мимо него: при этом потенциал платинового электрода должен был соответствовать неизменной концентрации раствора. С другой стороны, для проверки полученных этим путем величин, мы применяли во время пропускания тока на рабочем электроде интенсивную циркуляцию раствора снизу вверх, вдоль электрода. Таким путем можно было ожидать смещения диффузионного слоя у электрода при достаточной скорости протекания раствора и, если не полностью, то хотя бы частично, устранить концентрационные изменения у его поверхности, т. е. уменьшить величину δ . Для того чтобы не иметь при этом значительной деполяризации электродов растворенным в циркулирующей щелочи воздухом, один и тот же небольшой объем раствора циркулировал через ячейку, насыщаясь в ней соответствующим газом.

В приводимых ниже таблицах даются потенциалы измерительных платиновых электродов против щелочного окиснорудного электрода при комнатной температуре, причем знак минус перед водородными потенциалами отброшен. Из описанной схемы измерений видно, что в найденные величины входит также диффузионная э. д. с., т. е. они указывают полный эффект концентрационных изменений на электродах. Кроме того, в эти величины включена еще (как показывает ориентировочный расчет, небольшая) э. д. с., возникающая на границе холодного и горячего раствора щелочи (в жидкостном мостике) в результате изменения числа переноса и активности едкого кали с температурой.

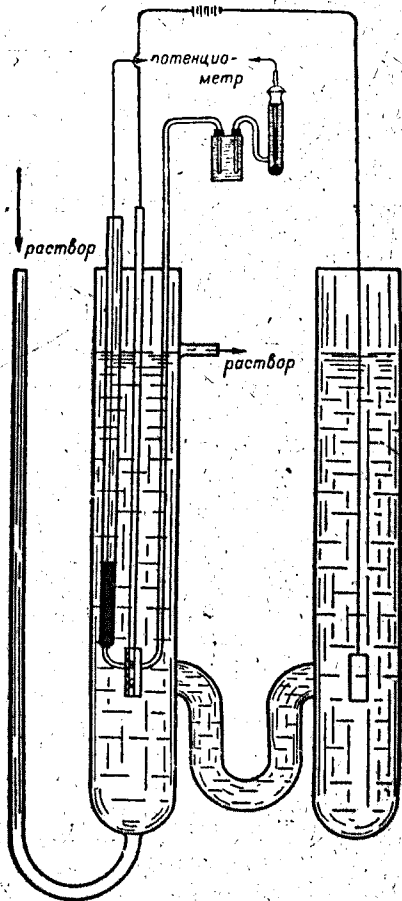


Рис. 2.

а) Концентрационные изменения на катоде

Описанным выше способом была определена концентрационная поляризация на катоде с помощью вспомогательного платинового платинированного электрода. Измерения повторялись много раз. Сходимость их при работе под током в неподвижном растворе хорошая для средних плотностей тока и несколько хуже для верхней и нижней плотности. Потенциалы, полученные без тока на насыщенном водородом платиновом электроде, сходились хорошо. Измерения в протекающем растворе под током сходятся хуже, но все же дают вполне ясную картину.

В табл. 1 приводятся средние результаты всех измерений на катоде.

В этой таблице в графе 1 даны величины потенциала, полученные в растворе неподвижном, размещаемом только газами, выделяющимися на рабочей части электрода, т. е. в нормальных условиях электролиза; в графе 2 приведены потенциалы, установившиеся при протекании раствора мимо катода с линейной скоростью 85 м в час, в графе 3 — аналогичные величины, при скорости протекания 170 м в час, и наконец в графе 4 — величины потенциала, полученные на платиновом вспомогательном электроде при отсутствии тока на рабочей части электрода и при насыщении раствора газообразным водородом.

ТАБЛИЦА 1

Потенциал измерительного электрода на катоде-вольты
Раствор 30% КОН. Т-ра—60° С

Плотность тока А/м²	Электролит неподвижн. 1	Электролит проточн.		Без тока 4	ΔE		
		85 м/ч 2	170 м/ч 3		1—2	1—3	1—4
500	0,808	0,796	0,786	[0,755]	0,012	0,022	0,053
1500	0,829	0,838	0,756	[0,755]	— 0,009	0,073	0,074
2500	0,825	0,828	0,768	[0,755]	— 0,003	0,057	0,070
5000	0,853	0,837	0,788	[0,755]	0,016	0,065	0,098

Данные таблицы вполне определенно указывают на наличие значительных концентрационных изменений у катода, которые делают его потенциал более отрицательным и могут быть, в большей или меньшей степени, устранены интенсивной циркуляцией раствора.

Как и следовало ожидать, величина концентрационной поляризации на катоде зависит от плотности тока (разность 1—4 в табл. 1). Устранить концентрационную поляризацию можно почти полностью при скорости протекания раствора в 170 м в час и при плотности тока 1500 А/м². При меньшей скорости протекания раствора и при больших плотностях тока она может быть уменьшена, но полностью не устраняется.

Здесь необходимо отметить, что снижение потенциала при протекании раствора нельзя, повидимому, отнести только за счет выравнивания концентраций и уменьшения толщины диффузионного слоя δ: одновременно с этим протекание раствора частично вызывает „газовую деполяризацию“ электрода, растворяя и смывая газ с его поверхности, т. е. изменяя величину k_2P_2 в уравнении (6). Поскольку электрода, мы полагаем, что нет необходимости отделять этот эффект от устранения собственно концентрационной поляризации.

ТАБЛИЦА 2

Потенциал измерительного электрода на аноде-вольты
Раствор 30% КОН. Т-ра—60° С

Плотность тока А/м²	Электролит неподвижн. 1	Электролит проточн.		Без тока 4	ΔE		
		85 м/ч 2	170 м/ч 3		1—2	1—3	1—4
500	0,246	0,117	0,117	[0,025]	0,129	0,129	0,221*
1500	0,190	0,100	0,107	[0,025]	0,090	0,083	0,165
2500	0,183	0,104	0,103	[0,025]	0,079	0,080	0,158
5000	0,227	0,105	0,109	[0,025]	0,122	0,118	0,202

б) Концентрационные изменения на аноде

Изменения на аноде производились во всем аналогично катодным, причем только вместо платинированного применялся гладкий платиновый электрод в качестве измерительного, так как на нем потенциал устанавливался быстрее. Как обычно, измерения на аноде имели худшую сходимостъ, чем на катоде, но все же полученные величины позволяют сделать вполне определенный вывод о наличии и на аноде концентрационной поляризации. Более того, в связи с менее интенсивным, чем на катоде, газовыделением, величина концентрационных изменений на аноде больше, чем на катоде, как это видно из табл. 2, передающей средние из большого числа измерений.

В отличие от катода, на аноде снижение потенциала при протекании раствора далеко не доходит до предела, если принять за предельный тот потенциал, который был получен на измерительном электроде без тока (графа 4). Однако, видимо, эту величину потенциала следует считать несколько заниженной, потому что при измерениях на работающем аноде платина измерительного электрода находится в атмосфере активного кислорода в момент его выделения, и следовательно потенциал его в этих условиях должен быть выше.

Зависимость концентрационных изменений от плотности тока на аноде почти та же, что и на катоде, с той лишь разницей, что при низшей плотности тока, очевидно вследствие слабой естественной циркуляции раствора (малое количество газа), концентрационная поляризация имеет наибольшую величину.

Протекание раствора мимо анода очень сильно снижает концентрационную поляризацию: уже при скорости протекания в 85 м в час достигается снижение потенциала, которое при удвоении скорости не увеличивается.

Разумеется, и в этом случае надо иметь в виду упомянутую выше частичную „газовую деполяризацию“ электрода протекающим раствором.

в) Суммарное влияние концентрационных изменений и вычисление их величины

На основании данных, приведенных в табл. 1 и 2, можно вычислить полную величину концентрационной поляризации при электролизе воды в упомянутых выше условиях.

В табл. 3 приведены соответствующие различным плотностям тока величины суммарного эффекта концентрационной поляризации.

В этой таблице за величину концентрационной поляризации на катоде и на аноде принята разность между потенциалом измерительного электрода в неподвижном растворе и его потенциалом в растворе, протекающем мимо рабочего электрода со скоростью 170 м/час.

Из приведенных в таблице чисел ясно, что никак нельзя говорить о незначительности концентрационной поляризации при электролизе воды в исследованных условиях. Добавочная э. д. с., возникающая в результате концентрационных изменений у электродов и поддающаяся устранению путем создания достаточно быстрой циркуляции раствора вдоль электродов, достигает 0,15—0,18 В, т. е. составляет очень значительную часть полного напряжения электролитической ячейки.

Пользуясь приведенными в табл. 3 числами, можно ориентировочно подсчитать, каковы должны быть изменения концентрации активных ионов у электродов,

ТАБЛИЦА 3

Суммарная э. д. с. концентрационной поляризации-вольты

Плотность тока А/м ²	Катод	Анод	Сумма
500	0,022	0,129	0,151
1500	0,073	0,083	0,156
2500	0,057	0,080	0,137
5000	0,065	0,118	0,183

чтобы они могли создать найденную величину э. д. с. концентрационной поляризации.

Если принять, что увеличение потенциала на катоде в результате концентрационных изменений в среднем равно 0,054 V, а на аноде — 0,105 V, то из уравнения (4) после подстановки соответствующих величин получаем

$$\text{для катода} — \frac{C_{\text{ОН}}^k}{C_{\text{ОН}}^0} = 13,7,$$

$$\text{а для анода} — \frac{C_{\text{ОН}}^0}{C_{\text{ОН}}^a} = 180.$$

Здесь $C_{\text{ОН}}^0$ — активная концентрация ионов гидроксила в растворе начальной концентрации, а $C_{\text{ОН}}^k$ и $C_{\text{ОН}}^a$ — активные концентрации его в прилегающем к катоду, и соответственно к аноду, слое.

Подсчет этот не вполне точен по двум причинам. В нем, во-первых, не учтено отмеченное выше возможное влияние газовой деполяризации, при которой изменяется не только концентрация раствора, но и концентрация газа в электроде; во-вторых, при подсчете принято число переноса для едкого кали по данным Джонстон³ для бесконечно разбавленного раствора, что, конечно, не вполне точно для нашего случая.

Тем не менее этот ориентировочный расчет показывает, что изменения концентраций у электродов должны достигать очень большой величины.

Приведенным материалом можно считать доказанным существование значительной э. д. с. концентрационной поляризации при электролизе воды, несмотря на обильное выделение газов на электродах. Этим самым утверждения некоторых авторов о незначительности концентрационной поляризации при электролизе воды ставятся под большое сомнение.

Резюме

В настоящей работе:

1. Предложен новый метод измерения концентрационной поляризации при электролизе путем определения потенциала вспомогательного газового электрода, смонтированного в работающий электрод.
2. С помощью такого электрода показано наличие значительной э. д. с. концентрационной поляризации в условиях технического электролиза воды при плотностях тока от 500 до 5000 А на м².
3. Установлено, что применением ускоренной циркуляции раствора мимо электрода концентрационная поляризация может быть почти полностью устранена на катоде и сильно снижена на аноде.
4. На основании полученных величин э. д. с. концентрационной поляризации сделан ориентировочный подсчет изменения концентраций при электролизе воды в щелочном растворе (30% КОН), показавший колоссальные сдвиги концентрации в прилегающих к катоду и аноду слоях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Baars, статья в Handbuch d. Physik VIII, 564 (1929). 2. Pfeleiderer, статья в монографии Engelhardt, Handbuch der technischen Elektrochemie, Bd. 11, Teil 1. 3. L.-B. T. I Erg.-Bd. (1927). 4. John. Z. phys. Ch., 26, 408 (1898); Brunner, Z. phys. Ch. 47, 56 (1904); Weigert, Z. phys. Ch. 60, 520 (1907); Nernst u. Merriam, Z. phys. Ch. 55, 235 (1905); Foerster, Elektrochemie wässriger Lösungen, 3-te Auf. (1922).

Поступило в Редакцию
29 марта 1936 г.