

ЕМКОСТЬ ДВОЙНОГО СЛОЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСТИННОЙ
ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДА В ПРОЦЕССЕ СНЯТИЯ
ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ КРИВЫХ

А. Левин и В. Сотникова

Уральский индустриальный институт им. С. М. Кирова, Свердловск

Снятие поляризационных кривых при осаждении и растворении металлов в ряде случаев представляет значительные трудности. Это объясняется в первую очередь тем обстоятельством, что величина истинной и активной поверхности электрода в процессе электролиза непрерывно меняется. Любой заданной плотности тока, при достаточной длительности процесса осаждения металла соответствует своя микроструктура, а следовательно, и своя истинная поверхность электрода (S). Отсюда определение плотности тока в каждый данный момент электролиза, например, делением силы тока на кажущуюся поверхность электрода, дает величины грубо приближенные.

В связи с этим Фольмер¹ полагает, что делать какие-либо выводы о механизме процессов поляризации металлических электродов, на основании исследования $\eta-i$ кривых, проведенных обычным методом, рискованно. Этой точки зрения придерживается ряд исследователей (Ваграмян², Ронтер³, Кабанов⁴ и др.⁵). Этим отчасти можно объяснить тот факт, что в области выделения металлов, в противоположность выделению водорода, мы не только не имеем надежно установленных количественных закономерностей, но здесь поражает также чрезвычайно малый объем экспериментального материала.

Однако есть основание полагать, что наблюдающиеся изменения поверхности с током, при снятии поляризационных кривых, не всегда приводят к невоспроизводимым результатам. Необходимо лишь избрать такие экспериментальные условия, при которых можно в значительной степени элиминировать влияние вторичных процессов и тем самым вывинуть на первый план первичные электродные процессы.

Известно, что осаждение металлов из комплексных электролитов, обладающих относительно высокой электродной поляризацией, характеризуется образованием мелкозернистых осадков. Основной причиной образования та их покрытий является чрезвычайно небольшая концентрация простых ионов металла в растворах их комплексных солей. Таким образом, следствием затруднений, связанных с доставкой материала (малая концентрация ионов) к растущим центрам кристаллизации, является замедленность роста граней кристаллов. Вместо этого образуются все новые центры кристаллизации. Последнее позволяет предполагать, что особенности, связанные со слоевым ростом кристаллов, а следовательно, с изменением фактической активной поверхности с плотностью тока, не играют здесь такой существенной роли, как, например, при осаждении металлов из концентрированных растворов простых солей. При известных условиях и на твердых электродах при снятии поляризационных кривых ($\eta-i$) можно получить хорошо воспроизводимые результаты⁶.

К этим условиям относится определенный порядок снятия кривых потенциал — плотность тока:

а) предварительное получение мелкокристаллических, гладких, плотных осадков (растворы комплексных солей);

б) определение „равновесного“ электродного потенциала и

в) последующее определение электродных потенциалов при различных плотностях тока с достаточной быстротой, с перемешиванием и в некоторых случаях в обратном порядке, т. е. от больших плотностей тока к малым. При этом в процессе измерений ведется непрерывное наблюдение за поверхностью электрода.

Для подтверждения того положения, что в снятых таким образом кривых сила тока прямо пропорциональна плотности тока, был применен осциллографический метод определения истинной поверхности путем измерения емкости двойного слоя, устанавливающегося на границе электрод—электролит.

Впервые измерение емкости для суждения об истинной поверхности никеля, серебра и платины было осуществлено Боудэном и Райдилом⁷. В дальнейшем эта методика неоднократно применялась и другими авторами и была значительно усовершенствована акад. А. Н. Фрумкиным и его сотрудниками. Установка в той форме, которая нашла отражение в работах Проскурнина⁸ в институте им. Карпова, и была с некоторыми изменениями принята в настоящем исследовании.

Принципиальная схема установки для измерения емкости двойного слоя методом переменного тока приведена на рис. 1.

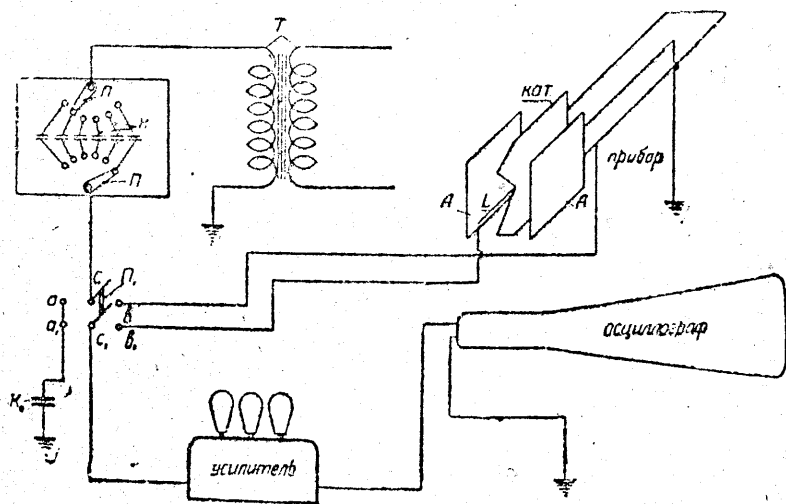


Рис. 1. Схема осциллографической установки для измерения емкости двойного слоя

Переменный ток напряжением в 120 В подается на понижающий трансформатор T , откуда через переключатель $П$ поступает на ряд стандартных конденсаторов, обладающих различной емкостью (0,01; 0,02; 0,03; 0,07; 0,1; 0,24 μF); конденсаторы для удобства включения монтировались на одной доске. Чтобы сделать соизмеримыми величины стандартных конденсаторов с емкостью двойного слоя, последовательно с указанными конденсаторами малой емкости включался конденсатор K_0 в 16 μF . Переводя комбинированный переключатель $П$ из положения $a-a'$ в $b-b'$, представлялось возможным сопоставлять емкости стандартных конденсаторов и двойного электрического слоя. Вследствие малой чувствительности катодного

осциллографа *O*, потребовалось очень значительное усиление (в несколько тысяч раз). В этих целях был применен трехкаскадный ламповый усилитель, схема которого приведена на рис. 2.

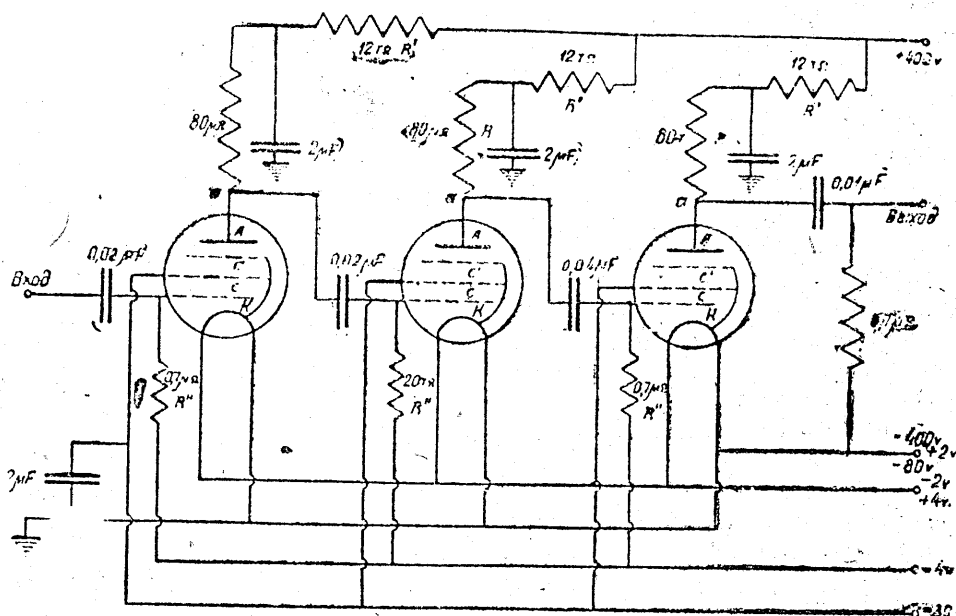


Рис. 2. Схема усилителя

Все каскады были смонтированы на катодных лампах марки I—E—S (R. C. A. Radiotron).

Вычисление емкости двойного слоя производилось по формуле:

$$C = \frac{C_a}{C_b} \frac{l_a}{l_b} 16,$$

где C — емкость двойного слоя; C_a — емкость стандартного конденсатора; C_b — емкость конденсатора, включенного с электролизером, что позволяет на экране получить черту, близкую к длине черты, соответствующей C_a ; l_a — длина черты, соответствующая емкости C_a ; l_b — длина черты, соответствующая емкости C_b ; 16 — емкость стандартного конденсатора, постоянно включенного в цепь (в μF).

Таким образом, подставляя известные емкости стандартных конденсаторов и длины черт в мм, определяем емкость двойного слоя.

На рис. 3 приведен прибор для определения емкости двойного слоя.

Здесь a — платиновые аноды; k — платиновый катод, имеющий форму флажка; N — электрод сравнения, который, будучи выключенным из цепи переменного тока, имеет постоянный потенциал.

При получении осадков в этом приборе сохранялись все условия, обычно сопровождающие опыты по снятию кривых $\eta - i$. Электролизер через воронку наполнялся раствором того состава и концентрации, которые применялись при измерениях поляризации. Затем в течение получаса пропусклся ток определенной силы (обычно $0,5 \text{ mA/cm}^2$) для получения гладкого мелкокристаллического осадка, после чего электродит из при-

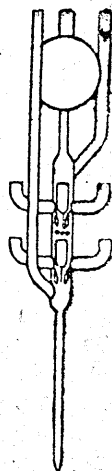


Рис. 3. Прибор для определения емкости двойного слоя

бора выливался и электроды тщательно промывались бидистиллятом. В качестве нейтральной проводящей среды при замерах емкости употреблялся 1 н. раствор хлористого калия. Так как при измерениях емкости двойного слоя поверхность металла должна быть вполне восстановленной, через прибор в течение длительного времени (50 минут) пропускался сухой, очищенный от примесей водород. Далее, по уже описанному порядку производились измерения емкости полученного таким образом водородного электрода.

После определения начальной истинной поверхности электрод в течение 1,5—2 минут катодно или анодно поляризовался при тех плотностях тока, которые применялись обычно при замерах поляризации. Затем после промывки, заполнения хлористым калием и пропускания водорода измерялась емкость двойного слоя для электрода с осадком, полученным при заданной плотности тока и т. д. В каждой поляризационной кривой устанавливалась истинная поверхность электрода, по крайней мере, для десятка точек, в широком диапазоне: от очень малых до предельных плотностей тока.

В таблице 1 сведены результаты этих измерений.

ТАБЛИЦА

Емкость двойного слоя, как функция изменений истинной поверхности серебряных электродов в процессе снятия поляризационных кривых в различных комплексных электролитах

i мА	Емкость μF			
	0,1 н. К [Ag (CN) ₂]	0,1 н. К [AgJ ₂]	0,1 н. К [Ag (CNS) ₂]	0,1 н. [AgNH ₃]NO ₃
0	52,0	58,5	75,5	103
0,10	—	59,0	73,0	103
0,15	53,0	58,5	—	—
0,20	52,5	59,5	75,0	105
0,30	53,5	59,5	74,0	104
0,40	53,5	60,0	73,5	105
0,50	54,0	61,0	74,5	105
0,60	53,5	62,0	74,5	105
0,70	53,0	62,0	74,0	103
0,80	—	67,0	—	103
0,90*	53,5	74,0	75,0	125
1,00	53,0	—	—	190
1,20	53,5	—	—	—
1,50**	78,0	—	83,0	—
2,00	148,0	—	178,0	—

Из таблицы следует, что емкость двойного слоя в условиях, сопровождающих измерения электродной поляризации при электролизе комплексных солей серебра, практически не меняется. Только при плотностях тока, значительно превосходящих предельные условия, когда на электроде наблюдается интенсивное выделение водорода (в случае катодной поляризации), или имеет место образование пленки из нерастворимых солей серебра (анодная пассивация), поверхность начинает меняться более заметно.

Как видно из приведенных в таблице данных, поверхность электрода, в зависимости от примененного комплексообразователя (вернее, от концентрации свободных ионов металла в растворе), несколько меняется. Так, например, если емкость электрода, покрытого сереб-

* Предельная плотность тока для растворов 0,1 н. К [AgJ₂] и 0,1 н. [AgNH₃]NO₃.

** Предельная плотность тока для растворов 0,1 н. К [Ag (CN)₂] и 0,1 н. К [Ag (CNS)₂].

ром в ионистой ванне, оказалась равной 52,0 μF , то в аммиачном комплексном электролите она достигла 100 μF . Таким образом, в последнем случае поверхность электрода увеличилась почти в два раза.

Что касается возможного изменения активности электродной поверхности, то, в случае осаждения металлов из растворов комплексных солей и сильно разведенных растворов простых солей, она также остается практически неизменной. Таким образом, широко распространенное мнение о непригодности обычной методики снятия поляризационных кривых для изучения механизма осаждения и растворения металлов (в противоположность газовым электродам) в данном случае, по видимому, не основательно.

Убедительные опыты Фольмера, Самарцева, А. Т. Ваграмяна и др., установивших непостоянство действительной активной поверхности электрода и ее изменения с током, не находятся в неразрешимом противоречии с изложенной выше точкой зрения. Наоборот, исходя из экспериментальных данных указанных авторов, были произведены как подбор объектов исследования (не простые, а комплексные соли), так и выбор соответствующей методики эксперимента (быстрое снятие кривых потенциал — плотность тока, ход от больших i к малым и т. п.). Здесь следует указать, что исследуемые Ваграмяном, Самарцевым и др. объекты (серебро, медь и другие металлы из растворов простых солей), во-первых, склонны к образованию крупнокристаллических, несвязных, иногда игольчатых осадков, во-вторых, их катодное выделение, как было показано нами и другими⁹ исследователями, сопровождается относительно малой поляризацией.

Указанные обстоятельства оказывают особенно сильное влияние на изменение активной поверхности с током, что не свойственно, например, осадкам, полученным при электролизе растворов комплексных солей.

ВЫВОДЫ

1. Для суждения об изменениях истинной поверхности электрода в процессе снятия поляризационных кривых был применен осциллографический метод измерения двойного слоя, устанавливающегося на границе электрод — электролит.

2. Показано, что изменения истинной поверхности и активности электрода в процессе снятия поляризационных кривых в указанных выше условиях настолько незначительны, что ими можно пренебречь.

THE CAPACITY OF THE DOUBLE LAYER AND THE DETERMINATION OF THE TRUE SURFACE OF THE ELECTRODE IN THE PROCESS OF TAKING POLARIZATION CURVES

A. Levin and V. Sotnikova

Summary

1. In order to foresee the changes of the true surface of the electrode in the process of taking polarization curves, the oscillographic method has been used for measuring the double layer that is formed on the interface electrode — electrolyte.

2. It has been shown that the change in the true surface and in the activity of the electrode in the process of taking polarization curves under the conditions described above is so insignificant, that it can be disregarded.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Фольмер. ЖФХ, 5, 317 (1934). — 2. А. Т. Ваграмян. ЖФХ, 10, 443 (1937); Труды 2-й конференции по коррозии металлов, 1, 149 (1940). — 3. В. Ройгер, В. Юза и Е. Полуян. Бюллетень ВХО, 6-7, 28 (1940); ЖФХ, 13, 605 (1939). — 4. Б. К. Кабанов, см. М. Дол. Основы теоретической и экспериментальной электрохимии, гл. 28 (1937). — 5. А. Г. Самарцев. ДАН, 2, 478 (1935); Труды 2-й конференции по коррозии металлов, 1, 133 (1940); Н. Т. Ваграмян. ЖФХ, 8 (1940); А. И. Кан-Коган. ЖФХ, 13, 1097 (1939). — 6. А. И. Левин. Электродные процессы при осаждении металлов из растворов комплексных солей, Диссертация, Свердловск (1942). — 7. Bowden and Rideal. Proc. Roy Soc., 120, 59, 8 (1928). — 8. M. Proskurnin and A. Frumkin. Trans. Farad. Soc., 31, 110 (1935); T. Borissowa, M. Proskurnin. Acta Physico-chim. USSR, 4, 819 (1936); А. Городецкая и М. Проскурнин. ЖФХ, 12, 412 (1938); Т. Борисова и М. Проскурнин. ЖФХ, 13, 368 (1940); см. также Б. Кабанов и Р. Юдкевич. ЖФХ, 13, 813 (1939). — 9. О. Есин и А. Левин. ЖОХ, 6, 1532 (1936); Труды Уральск. индустр. ин-та им. С. М. Кирова, 1, 47 (1936); А. Левин. Исследование электродных процессов при осаждении металл в из растворов простых солей. Кандидатская диссертация, Свердловск (1936) (там же список литературы).

Поступило в Редакцию
8 февраля 1943 г.