

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА ПРИ БОЛЬШОЙ ПЛОТНОСТИ ТОКА

Б. Кабанов

Современные теории перенапряжения дают различные теоретические значения константы b в эмпирическом уравнении Тафеля. Так, теория Тафеля требует, чтобы b равнялось 0,029; по теории Гейровского¹ b должно равняться 0,058; наконец, по теории Фольмера² b должно быть равно 0,116. Таким образом точное определение значения константы b в широком интервале плотности тока имеет значение для оценки пригодности теории.

В области малых и средних плотностей тока соответствующий материал дан Боуденом, Гейровским и другими. Боуден³ на ртутном электроде нашел два различных значения: при малых плотностях тока (меньше 10^{-5} А/см²) $b = 0,116$; при средних плотностях тока (особенно в растворах с малой кислотностью) $b = 0,23$. В некоторых опытах получались и промежуточные значения. С платиной⁴ получались кривые, наклон которых зависел от продолжительности электролиза: b изменялось от 0,085 (в первый момент электролиза), через 0,115 (после 1 часа электролиза) и до 0,17 после продолжительного электролиза. Свинец и таллий дают более высокие значения b , что объясняется⁵ образованием на поверхности этих металлов тонкой пленки окислов, которые не восстанавливаются и при значительной катодной поляризации. Герасименко и Шлендик⁶ на каплю ртутном электроде получили $b = 0,086$, но значение это в некоторой степени зависит от скорости капания ртути и не может считаться вполне надежным. Таким образом в пределах от 10^{-7} до 10^{-2} А/см² в большинстве точных работ на чистых металлах было получено значение b , близкое к 0,116, что подтверждает правильность теории Фольмера (табл. 1).

Для области больших плотностей тока (от 10^{-2} А/см²) имеются следующие экспериментальные данные. Ньюбери⁷ нашел, что в этой области перенапряжение водорода на разных металлах снижается с увеличением плотности тока. Гласстон⁸ опроверг эти данные. Кнобель и другие⁹ нашли, что при большой плотности тока (порядка 1 А/см²) кривые перенапряжения водорода на всех металлах сходятся в одной точке (около 1,2—1,3 В).

Эти данные ненадежны, так как при измерении перенапряжения из раствора не устранялись в достаточной степени деполяризаторы-кислород и различные примеси (металлы и каталитические яды), влиявшие на перенапряжение.

Таким образом для больших плотностей тока надежных экспериментальных данных нет. Теоретически нельзя с полной уверенностью предсказать, как пойдет в этой области кривая перенапряжения. С точки зрения теории Фольмера при очень больших плотностях тока можно было бы ожидать качественных изменений в механизме

ТАБЛИЦА 1

Значение коэффициента b для разных металлов

Металл	b	Автор
Hg	0,116	Боуден ³
Hg	0,086	Г. расименю и Шлендик ⁶
Hg	0,116	По неопубликованным данным С. Левиной и Заринского
Ni	0,113	} Боуден и Райдиль ⁴
Ag	0,117	
Ag	0,120	
Au	0,123	} Барс ²
Cu	0,105	
Pt	0,085—0,170	} Боуден и Райдиль ⁴
Pt	0,12	
C (уголь)	0,115	По нашим данным
Ta	0,21	} Эрдей-Груц и Фик ⁵
Pb	0,198	

выделения водорода. Так, при увеличении перенапряжения растет заряд двойного слоя, соответственно увеличивается деформация катионов в двойном слое, от чего уменьшается толщина двойного слоя. В результате уменьшается энергия активации разряда иона водорода ¹⁰ и увеличивается плотность тока. С другой стороны, при больших перенапряжениях меняется отношение наклонов потенциальных кривых протона и атома водорода, вследствие чего замедляется рост силы тока с перенапряжением. Оба эти эффекта могут частично взаимно уничтожаться.

Наконец, можно себе представить, что при большом перенапряжении энергия, выделяющаяся при разряде иона, может быть использована соседним ионом в качестве энергии активаций. Такой цепной механизм разряда ионов водорода привел бы к более быстрому увеличению плотности тока с повышением перенапряжения при больших перенапряжениях, чем при малых.

Экспериментальная часть

1. Методика. Большая плотность тока создает ряд осложнений при измерении перенапряжения водорода ¹¹. Главные из них: 1) нагревание электролита током (например при плотности тока внутри раствора 10 А/см², температура раствора такой электропроводности, как у нас, поднимается примерно на 30° в секунду), 2) концентрационная поляризация, 3) выделение пузырьков водорода, экранирующих электрод (ток в 30 А выделяет в секунду около 3,5 см³ водорода), и, наконец, 4) при измерении катодного потенциала под током возникает ошибка, зависящая от падения потенциала в растворе между катодом и концом электролитического ключа (например при плотности тока 30 А/см², при расстоянии между катодом и концом электролитического ключа 0,25 мм и при удельной электропроводности раствора 0,7 Ом⁻¹ ошибка в измерении потенциала плоского катода составит 1,05 В).

Для преодоления этих затруднений мы применили следующую методику: концентрированный электролит сильной струей протекал мимо катода, сделанного в виде тонкой короткой проволоочки.

Такое устройство имеет следующие преимущества перед применением плоских или „точечных“ электродов и перед перемешиванием мешалкой или вращением электрода: 1) малая поверхность электрода сильно снижает среднюю плотность тока в растворе, вследствие чего практически во время опыта температура раствора не повышается и средняя концентрация раствора не изменяется; 2) при протекании (скорость струи до 20 м/сек) перемешивание получается значительно более эффективное, чем перемешивание мешалкой или вращением катода. Тот факт, что увеличение скорости протекания в 5 раз практически не изменяло потенциала катода даже при самых больших плотностях тока, показывает, что в наших опытах не происходило сколько-нибудь значительных нагреваний раствора у катода и концентрационной поляризации; 3) опыт показал, что в этих условиях на катоде не образуются пузырьки водорода, а выделяющийся водород переходит в раствор, пересыщая раствор, протекающий возле катода¹²; таким образом мимо катода протекает прозрачный раствор, и лишь на расстоянии примерно 0,5 см от катода протекающий электролит мутнеет от выделения большого количества пузырьков; 4) такая форма катода дает возможность точно вычислять поправки на падение потенциала в растворе, при измерении потенциала*; наконец, 5) катод в форме проволоочки имеет еще то преимущество, что поверхность проволоочки микроскопически весьма однородна, так как кристаллы металла при протяжке проволоки ориентируются гранями по поверхности.

Прибор имел следующее устройство. Две колбы А (рис. 1) емкостью по 1 л были соединены трубкой диаметром 9 мм, имевшей в месте В сужение (1,5—2 мм). Катодом служила платиновая или серебряная проволоочка а, впаянная в стеклянный капилляр. Серебряная проволоочка со стороны внутренней части капилляра укреплялась пиценом, так как место впая плохо держало вакуум; пицени при этом не входил в соприкосновение с раствором. Колбы А были соединены с двумя колбами С: в одну из них впускали электролитический водород из запасного резервуара, а другую колбу закры-

* Формула для вычисления поправки в этом случае выводится следующим образом. Сопротивление электролита между проволоочкой диаметра d , длины l и цилиндрической поверхностью, мысленно проведенной в растворе на расстоянии a от поверхности проволоочки, выразится так:

$$R = \int_{\frac{d}{2}}^{\left(\frac{d}{2} + a\right)} \frac{\rho \cdot dr}{2\pi r l} = \frac{\rho}{2\pi l} \ln \frac{2a + d}{d},$$

где ρ — удельное сопротивление электролита.

Если анод достаточно удален от проволоочки катода и катод поляризуется, то эквипотенциальные поверхности вблизи проволоочки представляют собой цилиндры, ось которых совпадает с осью проволоочки. Поэтому падение потенциала ε в растворе вблизи проволоочки при плотности тока D выразится формулой:

$$\varepsilon = 0,5 \cdot D \cdot d \cdot \rho \ln \frac{2a + d}{d}. \quad (1)$$

вали краном, через боковую трубку которого водород откачивался насосом. Создающаяся, таким образом, разность давлений водорода в колбах (от 50 до 450 мм рт. ст.) заставляла раствор, насыщенный водородом, быстро течь по трубке, омывая катод. Анод помещался в боковой трубке *D*, отделенной от остальной части прибора фильтром *E* и краном. Конец электролитического ключа был оттянут в очень тонкий тонкостенный капилляр и отстоял от катода на 0,1—0,3 мм. Расстояние это измерялось при помощи микроскопа. Из прибора тщательно удалялись следы кислорода. Прибор был сделан из стекла дюран. Электролитом служили 5 *N* растворы серной и соляной кислот. В анодное пространство всегда наливался раствор серной кислоты, чтобы избежать выделения хлора. Раствор серной кислоты „Кальбаум для анализа“ предварительно очищался продолжительным электролизом с большим платиновым катодом. Соляная кислота той

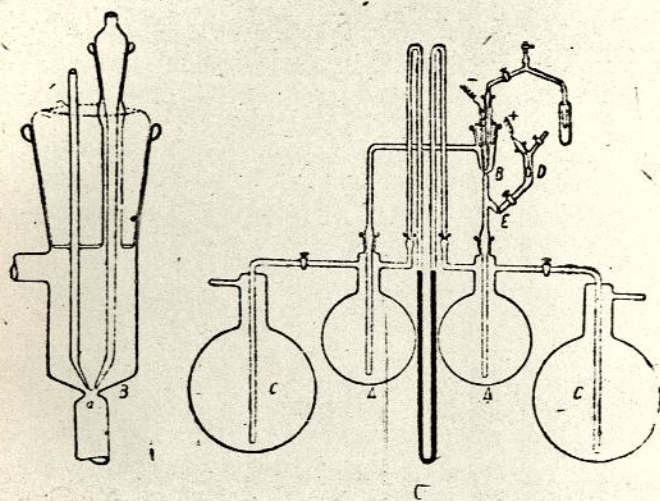


Рис. 1.

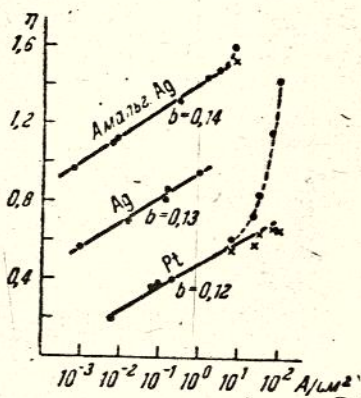


Рис. 2.

же марки разбавлялась водой до концентрации, при которой она перегоняется без изменения состава, и очищалась перегонкой под уменьшенным давлением в приборе из стекла дюран. В других опытах употреблялась без дальнейшей обработки соляная кислота специальной очистки производства ИРЭА, содержащая 0,00004% тяжелых металлов и 0,000005% мышьяка. Все растворы приготовлялись на дважды перегнанной воде. Измерения с серебряным и амальгамированным катодом производились в растворе серной кислоты.

2. Результаты опытов. Три типичные серии результатов измерения перенапряжения приведены на рис. 2. В полулогарифмической шкале получаются прямые, которые, начиная с определенного значения плотности тока, загибаются кверху (пунктирная часть). После введения поправки по формуле 1 получаем значения перенапряжения, удовлетворительно укладывающиеся на прямую (исправленные значения обозначены крестиками).

Как по абсолютным значениям величин при низких плотностях тока, так и по наклону кривых (постоянная *b*) наши данные согласуются с данными Боудена⁴.

Кривые, полученные с платиной, имеют наклон около 0,120, что соответствует кривым Боудена, полученным при непродолжительном электролизе.

В разных опытах наблюдались колебания найденных значений перенапряжений максимум до $\pm 0,03$ V.

В приведенной на чертеже серии измерений была употреблена платиновая проволока диаметром 0,02 мм, в других опытах употреблялась также проволока диаметром 0,05 мм. Серебряная проволока имела диаметр 0,1 мм. Платиновые катоды после окончания продолжительного электролиза (до 8 А-час на 1 см² поверхности катода) оставались блестящими. Это не согласуется с утверждениями некоторых авторов¹³, что при выделении водорода при большой плотности тока происходит быстрое разрыхление платины. Возможно, что такое разрыхление происходит лишь при условии большой концентрации поляризации электрода, чего в наших опытах не было.

3. Обсуждение результатов. Найденные нами значения коэффициента b указывают на то, что теория Фольмера применима и в области высоких плотностей тока. Отклонения от логарифмической прямой, найденные при больших плотностях тока Ньюбери, Капланом и другими, объясняются, повидимому, ошибками опытов.

Седергольм и Бенедикс¹⁴ нашли, что на величину перенапряжения водорода значительно влияет кривизна катода. Они дают формулу, которая для цилиндрического электрода получит следующий вид:

$$\eta = 0,9 \lg \left(1 + \frac{0,25}{r} \right) + \text{const},$$

где r — радиус кривизны катода. По этой формуле в нашем случае на платиновой проволоке радиуса 0,001 см перенапряжение должно было бы быть примерно на 2,16 V больше, а на проволоке радиусом 0,005 см — на 1,53 V больше, чем на плоской поверхности. Однако наши опыты показали, что (в пределах ошибки опыта) перенапряжение от кривизны катода не зависит. Надо заметить, что и теория перенапряжения Меллера¹⁵, при помощи которой авторы объясняют влияние кривизны катода на перенапряжение, в настоящее время не выдерживает критики.

Изложенный метод изучения электродных процессов при больших плотностях тока можно распространить и на другие объекты, помимо выделения водорода. Пределом плотности тока, при котором еще можно измерять перенапряжение в нашем приборе, можно считать несколько сот А/см² (при $d = 0,01$ мм и $a = 0,1$ мм).

Выводы

1. Разработана методика для изучения электродного процесса при больших плотностях тока (до 100 А/см²).
2. Измерено перенапряжение водорода на платине, серебре и амальгаме серебра в 5 N растворах соляной и серной кислот при высоких плотностях тока.
3. Найдено, что и при высоких перенапряжениях (до 1,5 V) сохраняется линейный вид зависимости перенапряжения от логарифма плотности тока.

4. Получены следующие значения коэффициента b : для Pt — 0,12; для Ag — 0,13; для амальгамы серебра приблизительно 0,14.

Считаю приятным долгом выразить глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину за советы, способствовавшие выполнению этой работы.

Москва,
Институт им. Карпова.
Лаборатория поверхностных явлений.

Поступило в редакцию
2 июня 1936 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Heyrovsky, Rec. trav. ch. Pays-Bas, 46, 582, 1926; 44, 473, 1925.
2. Volmer, Z. physik. Chem. 150, 203, 1930; Журнал физич. химии, 5, 319, 1934.
3. Bowden, Trans. Farad. Soc., 24, 473, 1928.
4. Bowden a. Rideal, Proc. Roy. Soc., 126, 107, 1929.
5. Erdey-Grúz u. Wick, Z. physik. Chem., 162, 53, 1932.
6. Herasymenko a. Šlendyk, Z. physik. Chem., 149, 123, 1930.
7. Newbery, J. Chem. Soc., 105, 2419, 1914; 109, 1051, 1916; 125, 511, 1924; Trans. Am. El. Soc., 58, 187, 1930.
8. Glasstone, J. Chem. Soc. (London), 123, 1745, 1923.
9. M. Knobel, P. Kaplan a. M. Eiseman, Trans. Am. El. Soc., 43, 55, 1923.
10. Horiuti u. Polanyi, Acta Physicochimica URSS, 2, 505, 1935.
11. Б. Кабанов, Измерение потенциала под током. Сб. под. ред. А. Шукарева: Физико-химич. методы химич. анализа, вып. 2-й, стр. 55, Ленинград 1935.
12. Б. Кабанов, Тр. 1 Кр. Конф. физик. Зап. Сиб., вып. 5, 8, 1935.
13. Tafel, Z. physik. Chem., 50, 641, 1905; Newbery, J. Chem. Soc. 105, 2419, 1914; Müller u. Weber, Z. Elektrochem. 9, 958, 1903.
14. Sederholm u. Benedicks, Z. Elektrochem., 38, 77, 1932.
15. Möller, Z. physik. Chem. 65, 226, 1908.