

ИССЛЕДОВАНИЕ СПАДА ВОДОРОДНОГО ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ НА ГУБЧАТОМ СВИНЦОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

Я. М. Колотыркин

В электрохимической литературе в последнее время уделяется большое внимание изучению спада водородного перенапряжения во времени после выключения поляризующего тока.

В обычных условиях спад перенапряжения происходит довольно быстро, что создает значительные экспериментальные трудности при проведении этих исследований. Основная трудность заключается в необходимости измерять потенциал в возможно короткий промежуток времени после выключения поляризующего тока. Экспериментальная техника в этом направлении достигла больших успехов. Особенно следует отметить работу Хиклинга и Сальта [1], которым удалось измерять потенциал через $5 \cdot 10^{-5}$ сек. после перерыва поляризующего тока, используя коммутаторный метод.

Все авторы, изучавшие явление спада, обнаружили наличие логарифмической зависимости между перенапряжением и временем. Скорость спада, даваемая наклоном $\eta - \lg t$ -кривой, различная для разных металлов, по мнению Баарса [2], пропорциональна постоянной « b » уравнения Тафеля. Это согласуется с выводами других авторов [3], основанными на допущении, что только одна из стадий процесса электрохимического выделения водорода является контролирующей (медленной).

Наиболее интересным, на наш взгляд, из приводимых в цитированных работах данных является взаимное пересечение кривых спада, которое наблюдали для ряда металлов Хиклинг и Сальт [1].

Это явление, представляющее безусловно интерес для теории водородного перенапряжения, заслуживает особенно внимательного изучения. К изучению спада водородного перенапряжения на свинцовом электроде автор данной статьи подошел при исследовании причин непостоянства наклона кривых перенапряжения ($\eta - \lg i$) в различных опытах на губчатом свинце. Была обнаружена взаимосвязь между изменениями величины b с условиями опыта и перекрещиванием кривых спада.

В работе Колотыркина и Фрумкина по саморастворению свинца в кислотах [4] было замечено, что величина постоянной b в уравнении Тафеля, найденная в различных опытах, колебалась между значениями 0,12 и 0,10. Между тем, в работах, появившихся за последние годы по перенапряжению водорода на свинцовых электродах [5] в кислотах, величина наклона кривых перенапряжения почти всегда равнялась 0,12. Причину обнаруженного нами явления, очевидно, следовало искать в различных условиях проведения опытов в нашей работе и цитированных работах других авторов.

Все наши измерения проводились на губчатом свинцовом электроде с хорошо развитой поверхностью, в то время как исследования других авторов относятся к гладкому свинцовому электроду. В связи с тем, что гладкий свинцовый электрод имеет небольшую поверхность, перенапряжение на нем чрезвычайно чувствительно к деполаризаторам и загрязнениям. Это обусловило некоторую специфичность методики снятия $\eta - \lg i$ -кривых на гладком свинце. Было замечено, что кривые перенапряжения тем лучше подчиняются уравнению Тафеля и тем лучше сходимость экспе-

риментальных данных, чем быстрее проводились измерения. Поэтому почти во всех работах с гладким свинцовым электродом применялся метод, при котором после продолжительной поляризации электрода постоянной плотностью тока (обычно близкой к $1 \cdot 10^{-3}$ А/см²) последняя быстро менялась и после каждого такого изменения по возможности быстро измерялся потенциал. Измеренные таким методом потенциалы при соответствующих плотностях тока не были устойчивы; снятые при медленных измерениях кривые перенапряжения не подчинялись уравнению Тафеля; они имели ненормально большой наклон при малых поляризациях.

Б. Н. Кабанову [5] удалось довести кривую перенапряжения только до плотности тока в $5 \cdot 10^{-7}$ А/см², несмотря на принятые всевозможные меры предосторожности, ограничивавшие попадание деполяризатора

в электролит, и быстроту измерений. При дальнейшем уменьшении тока потенциал электрода делался неустойчивым, что исключало возможность его измерения.

В отличие от гладкого губчатый свинец, имея хорошо развитую поверхность, значительно менее чувствителен к присутствию деполяризатора. Поэтому в наших опытах кривая перенапряжения снималась медленно; потенциалы были устойчивыми для каждой данной плотности тока.

Преимущество губчатого свинца перед гладким особенно проявилось при измерении кривых спада. Величина истинной поверхности таких электродов в сотни раз (500—700) превосходила видимую; в такой же степени емкость двойного электрического слоя превосходила емкость гладких электродов. Это давало возможность производить измерения потенциала электрода после выключения

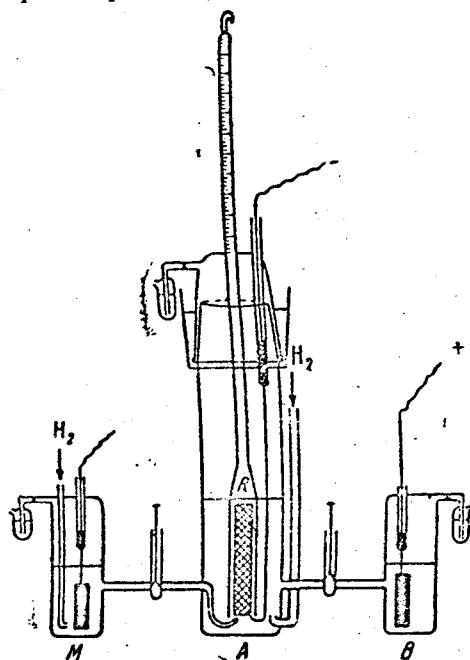


Рис. 1.

потока поляризующего тока через промежуток времени, значительно более продолжительный по сравнению с достигнутыми в работах других авторов, применявших гладкие электроды. Экспериментальная методика в связи с этим значительно упрощалась.

Экспериментальная часть

Способ приготовления свинцовых электродов с высокоразвитой поверхностью описан нами ранее [4].

Чтобы исключить деполяризующее действие кислорода, все опыты проводились в атмосфере водорода. Была использована методика, применявшаяся в работе по саморастворению никеля [6] в кислотах. Прибор, в котором проводились измерения, показан на рис. 1.

Губчатый свинцовый электрод помещался под стеклянным перфорированным колпаком *R* в ячейке *A*; в ячейке *B* находился вспомогательный электрод, служивший анодом при поляризации; потенциал измерялся против обратимого водородного электрода в том же растворе, помещавшемся в ячейке *M*. Электролитом служила чистая 8 *N* H_2SO_4 .

Перед началом измерений электрод продолжительное время катодно поляризовался с одновременным насыщением электролита в ячейках *A* и *M* водородом.

Кривые спада снимались при помощи катодного вольтметра, схема которого приведена на рис. 2. Напряжения, накладываемые на нить накала и анод лампы, величины которых указаны на схеме, поддерживались

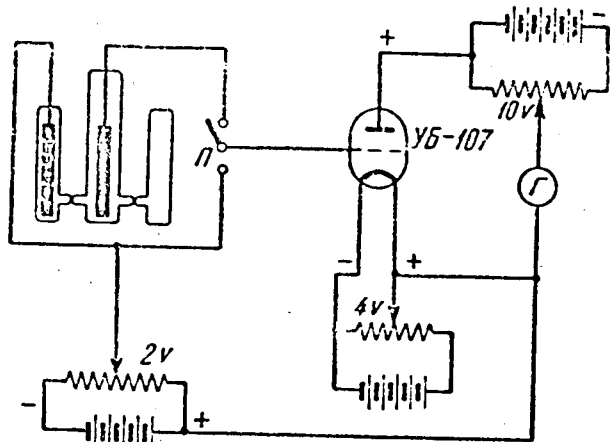


Рис. 2. Схема установки для измерения спада водородного перенапряжения во времени

вались постоянными при помощи обычных вольтметров; анодный ток измерялся при помощи прибора Г, который предварительно калибровался, т. е. фиксировались его показания в зависимости от величины напряжения, подаваемого на сетку лампы. Перед началом измерений

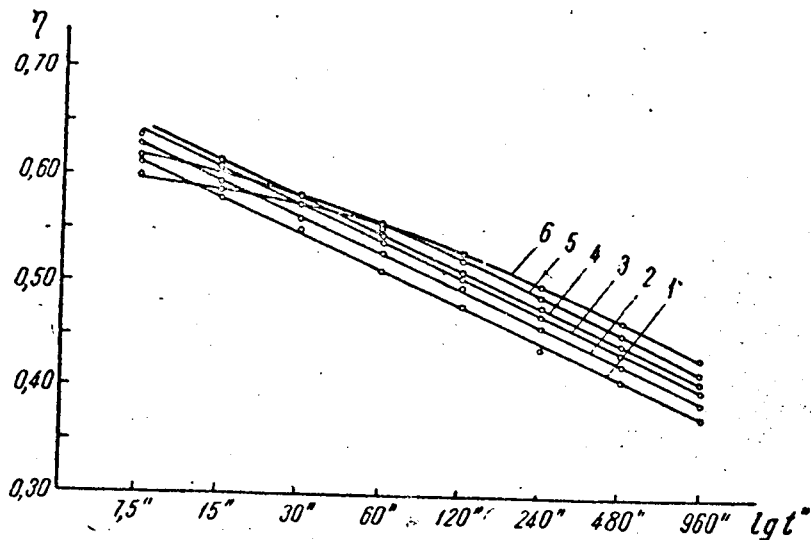


Рис. 3. Кривые спада (в полулогарифмической шкале):
 1 — $\eta_0 = 0,812$ V, $i_0 = 2,014 \cdot 10^{-3}$ A/cm²; 2 — $\eta_0 = 0,790$ V, $i_0 = 1,342 \cdot 10^{-3}$ A/cm²; 3 — $\eta_0 = 0,740$ V, $i_0 = 4,40 \cdot 10^{-4}$ A/cm²; 4 — $\eta_0 = 0,695$ V, $i_0 = 1,46 \cdot 10^{-4}$ A/cm²; 5 — $\eta_0 = 0,654$ V, $i_0 = 4,40 \cdot 10^{-4}$ A/cm²; 6 — $\eta_0 = 0,613$ V, $i_0 = 1,48 \cdot 10^{-3}$ A/cm²

сеточное напряжение подбиралось таким, чтобы прибор показывал 100 делений; затем на сетку дополнительно накладывалось перенапряжение (разность потенциалов между основным и обратным водородным электродами) — величина последнего находилась из показаний прибора. После перерыва поляризующего тока через определенные промежутки времени фиксировались положения стрелки прибора Г, по которым затем находилось соответствующее перенапряжение.

Вследствие относительно большой емкости электродов из губчатого

свинца наш метод измерений потенциалов спада давал возможность пренебречь током, проходящим в момент измерения через сетку лампы и исследуемый электрод, по сравнению с током саморазряда. Полученные таким методом данные приведены в виде кривых на рис. 3.

Особенно ценными для понимания изучаемого явления оказались кривые неполного спада перенапряжения, т. е. кривые изменения потенциала со временем при уменьшении плотности поляризующего тока. В процессе исследования было замечено, что изменения потенциала,

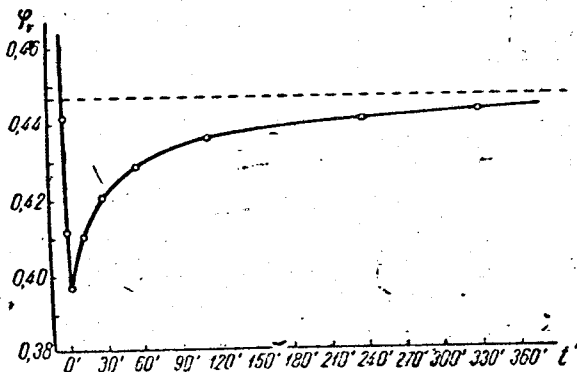


Рис. 4.

обусловленные переходом от больших поляризаций к меньшим, невозможно объяснить на основании происходящих при этом нарушений в двойном электрическом слое. Если электрод продолжительное время поляризовать высокой плотностью тока, а затем быстро снизить последнюю, то кинетика

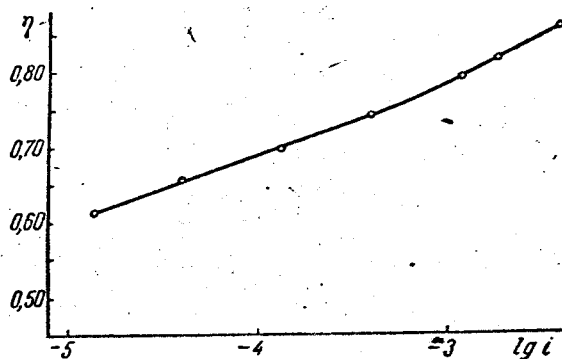


Рис. 5.

изменения потенциала со временем будет иметь вид кривой, представленной на рис. 4. С уменьшением плотности тока потенциал некоторое время быстро падает (делается более положительным), достигает некоторого минимального значения, а затем начинает расти. Как видно из приведенной кривой, кинетика этого возрастания, быстрая вначале, со временем делается довольно медленной; потенциал достигает стационарного значения, соответствующего новой плотности тока, только через несколько часов.

Кривые перенапряжения снимались по току. Но, как видно из рис. 1, устройство прибора давало возможность проверить эти данные определенным способом выделения водорода непосредственным измерением его объема. Во всех опытах данные измерений по току всегда (кроме потенциалов, очень близко лежащих к стационарному) соответствовали измерениям объема. Каждой плотностью тока, при которой проводилось измерение, электрод поляризовался до тех пор, пока потенциал не приня-

мал совершенно устойчивого значения. В полученной нами кривой перенапряжения (рис. 5) в отличие от кривых, полученных другими авторами, измеренные потенциалы являются стационарными для соответствующих им плотностей тока.

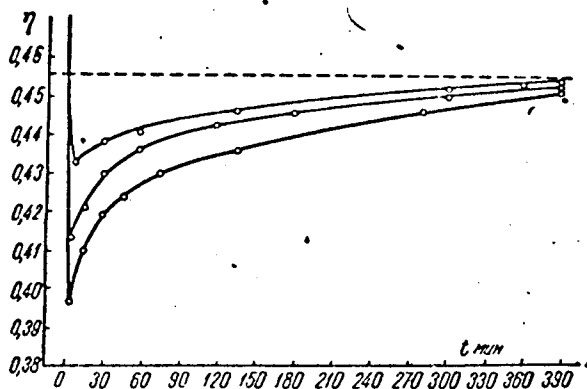


Рис. 6. Кривые неполного спада для конечного тока $4,5 \cdot 10^{-6}$ А/см². Исходные точки, при рассмотрении кривых сверху вниз, соответственно равнялись: $4,58 \cdot 10^{-3}$ А/см²; $4,58 \cdot 10^{-4}$ А/см²; $4,54 \cdot 10^{-3}$ А/см²

Из рис. 5 видно, что полученная кривая перенапряжения, вплоть до плотности тока $\sim 10^{-3}$ А/см², имеет наклон, равный 0,095, и только при плотностях тока $> 10^{-3}$ А/см² наклон делается равным 0,12.

Обсуждение полученных результатов

Как видно из рис. 3, результаты, полученные нами в случае свинца, подтверждают данные Хиклинга и Сальта о взаимном перекрещивании кривых спада. Как правильно указали Хиклинг и Сальт, это явление не следует непосредственно из теории замедленного разряда, водородных ионов, которая последнее время для случая платины была подтверждена работами Эршлера, Долина и Фрумкина [7]. В дальнейшем, высказав более категорическое утверждение о невозможности объяснения явления перекрещивания теорией замедленного разряда, Хиклинг и Сальт [8] пытались это сделать на основании развитой ими новой теории перенапряжения водорода, которая недавно была разобрана в статье А. Н. Фрумкина. Мы считаем, что полученные нами данные дают возможность объяснить явление перекрещивания кривых спада, не прибегая к теории Хиклинга и Сальта.

Как уже было сказано, ценные указания на природу перекрещивания дают кривые неполного спада (рис. 4). Наличие у этих кривых возрастающей ветви указывает на то, что, кроме нарушения равновесия в двойном слое, уменьшение плотности тока приводит также еще к нарушению равновесия, характеризующего состояние поверхности электрода, скорость восстановления которого очень медленна. Не вдаваясь пока в природу этого явления, приходится допустить, что состояние поверхности является функцией плотности тока. При этом нетрудно видеть, что уменьшение плотности тока вызывает такое изменение в состоянии поверхности электрода, которое соответствует повышению перенапряжения по сравнению с исходным. В дальнейшем была установлена полная обратимость этого явления в том смысле, что возвращение к исходной величине поляризующего тока всегда приводит к исходному значению перенапряжения.

В свете изложенного представляет интерес величина подъема потенциала, характеризуемая возрастающей ветвью кривой, т. е. разница между потенциалом, отвечающим минимуму кривой, и его стационарным значением. Эта величина должна количественно характеризовать степень

изменения состояния поверхности и, следовательно, должна зависеть от соотношения исходной и конечной плотностей тока.

На рис. 6 приведены кривые результатов серии опытов. Измерения проводились так, что конечная плотность тока, которую мы назовем нижней, оставалась постоянной; менялись только исходные плотности тока. В последовательно проведенных опытах электрод поляризовался в течение одного и того же времени различными плотностями тока, затем ток уменьшался всегда до одной и той же величины. Для всех приведенных кривых конечная плотность тока равнялась $4,5 \cdot 10^{-6}$ А/см²; исходные токи при рассмотрении кривых сверху вниз соответственно равнялись $4,5 \cdot 10^{-5}$; $4,58 \cdot 10^{-4}$ и $4,54 \cdot 10^{-3}$ А/см².

При рассмотрении приведенных данных прежде всего видно, что интересующая нас разность потенциалов тем больше, чем больше плотность исходного тока. Так как изменение в состоянии поверхности начинается с момента переключения поляризующего тока, очевидно, правильнее эту разность отсчитывать не от минимума кривой, а от точки пересечения экстраполированного продолжения возрастающей ветви с осью потенциалов.

Результаты более детального анализа полученных данных приведены в табл. 1. Заслуживают внимания данные п. 4. Отношение интересующей

Таблица 1

Плотность тока в А/см ²		Разность потенциалов $\Delta \varphi$, характеризующаяся возрастающей ветвью кривой в мВ	$\lg \frac{\Delta \varphi}{i_x}$
исходная I_x	конечная i_x		
1	2	3	4
$4,58 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	23,50	23,0
$4,58 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	46,08	22,95
$4,54 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	68,70	22,85

нас разности потенциалов $\Delta \varphi$ к логарифму отношения исходного тока к конечному имеет постоянное значение, близкое к 23. При уменьшении плотности поляризующего тока в 10 раз изменение в состоянии поверхности электрода характеризуется возрастанием перенапряжения на 23 мВ.

Стационарное состояние поверхности электрода устанавливается медленно; при быстрых измерениях перенапряжения водорода это состояние не должно существенно меняться.

Если для i_x откладывать потенциалы, отвечающие минимуму кривых неполого спада, с указанной поправкой, а для I_x — соответствующие им стационарные потенциалы, то получается система кривых перенапряжения с наклоном $\frac{\partial \eta}{\partial \lg i} = 0,12$. Эти кривые приведены на рис. 7 в виде

пунктирных линий. Каждая из полученных таким способом кривых относится к неизменному состоянию поверхности. Любой исходной плотности тока соответствует свое состояние поверхности и кривая перенапряжения, характеризующая это состояние; при этом, чем меньше плотность исходного тока, тем выше соответствующая ей кривая перенапряжения.

Кривая перенапряжения, отвечающая стационарным состояниям, приведена на рис. 7 в виде сплошной линии. Эта кривая выражает зависимость перенапряжения не только от плотности поляризующего тока, но и от состояния поверхности; она имеет наклон 0,095.

Приведенное в табл. 1 отношение $\frac{\Delta\eta}{\lg\left(\frac{i_x}{i_r}\right)}$, имеющее постоянное зна-

чение, является количественной характеристикой разности наклонов стационарной и нестационарной кривых перенапряжения.

Методика, примененная в работах Кабанова, Иофа и сотрудников, обеспечивала измерение перенапряжения в промежутки времени, в течение которого состояние поверхности не могло существенно меняться.

В соответствии с нашими представлениями кривые перенапряжения, полученные этими авторами, имеют наклон $\frac{\partial\eta}{\partial \lg i} = 0,12$.

В свете приведенных результатов и представлений были рассмотрены кривые спада. Согласно Хлупингу и Сальту, в спаде водородного перенапряжения участвуют два процесса: один, характеризующий электродный материал, обуславливает медленный спад, в то время как второй, проявляющийся только при высоких плотностях тока и не зависящий от материала электрода, приводит к быстрому спаду потенциала.

Это представление вытекает из развитой авторами теории, согласно которой перенапряжение водорода при различных плотностях тока определяется различными стадиями процесса. При

сравнительно невысоких поляризациях этой стадией является рекомбинация адсорбированных водородных атомов в молекулы, катализируемая электродным металлом; при больших поляризациях этой стадией служит скорость разряда ионов водорода на адсорбируемых атомах с последующим образованием молекул. По мнению авторов, в последнем случае прерыв поляризующего тока приводит к быстрому уменьшению концентрации адсорбированных на поверхности атомов водорода, благодаря чему скорость спада перенапряжения в первой стадии контролируется распадом (Collapse) двойного электрического слоя.

Согласно этой теории, экспериментальные кривые не должны на всем своем протяжении удовлетворять уравнению спада, выведенному для случая, когда ток спонтанного разряда подчиняется уравнению Тафеля:

$$\eta_t = \eta_0 - b \lg \left(1 + \frac{2,30 i_0 t}{cb} \right), \quad (1)$$

где b — постоянная, численно равная соответствующей постоянной в уравнении Тафеля; η_0 — перенапряжение при $t = 0$; η_t — перенапряжение в момент t ; i_0 — поляризующий ток; c — емкость электрода.

Применение этого уравнения к экспериментальным данным требует знания постоянной b и емкости электрода c . Величина наклона приведенных на рис. 3 $\eta - \lg t$ -кривых в линейной их части равняется $\sim 0,12$. В соответствии с уравнением (1) это должно означать, что соотношение между перенапряжением и током в момент спада подчиняется уравнению Тафеля с постоянной $b = 0,12$. Это находится в хорошем согласии с нашими выводами.

Величина емкости c находилась из самих кривых спада с использованием данных по перенапряжению и измерением по методу Кабанова. Данные, полученные обоими методами (табл. 2) в интервале потенциалов, в котором измерены кривые спада, удовлетворительно совпадали.

Таблица 2
Значение емкостей двойного электрического слоя электрода в $\mu F/cm^2$ при различных потенциалах электрода

Плотность поляризующего тока в I_0 , A/cm^2	Величина перенапряжения η_0 в вольтах	Значение емкости с в $\mu F/cm^2$	
		полученное из кривых спада	полученное по методу Кабанова
$1,342 \cdot 10^{-3}$	0,790	11 500	12 300
$4,40 \cdot 10^{-4}$	0,740	12 200	11 700
$1,46 \cdot 10^{-4}$	0,695	11 600	9 300
$4,40 \cdot 10^{-5}$	0,654	9 400	8 500
$1,482 \cdot 10^{-5}$	0,613	8 600	9 000

Как видно из приведенных результатов, значение емкости не оставалось постоянным с изменением поляризующего тока. Увеличение плотности тока сопровождалось некоторым увеличением емкости. Однако при сопоставлении данных, приведенных в табл. 2, необходимо иметь в виду, что примененные методики измерения емкости не являются вполне равноценными.

Оба метода основаны на спаде водородного перенапряжения. В то время как емкости, полученные по методу Кабанова, относятся к сравнительно малым промежуткам времени (2—10 сек.) после выключения поляризующего тока, емкости, полученные из кривых спада, относятся к более продолжительным промежуткам (1—5 мин.). В последнем случае состояние поверхности электрода за время измерения может несколько измениться.

Приведенные в табл. 3 данные показывают удовлетворительное совпадение между результатами расчета и эксперимента. Это прежде всего опровергает представление, развитые Хиклингом и Сальтом, показывая, что каждая из приведенных кривых спада удовлетворяет уравнению Тафеля. На первый взгляд может показаться, что полученные результаты противоречат простым теоретическим представлениям, исключая перекрещивание кривых спада, находящихся в согласии с уравнением Тафеля.

Однако, согласно полученным нами данным по неполному спаду и перенапряжению и развитых в связи с этим представлений, противоречий в этом нет. Взаимное перекрещивание кривых спада, удовлетворяющих уравнению (1), исключается в том случае, когда все экспериментальные величины, которыми мы при этом пользуемся, относятся к одной и той же кривой перенапряжения. В наших опытах это не имеет места. Измерение каждой кривой спада начинается после продолжительной предварительной поляризации электрода исходной плотностью тока I_0 ; изменение состояния поверхности электрода с изменением плотности поляризующего тока приводит к тому, что η_0 различных кривых спада соответствуют различным состояниям поверхности и, следовательно, относятся к различным кривым перенапряжения.

Кривые спада уже в самом начале оказываются смещенными друг относительно друга соответственно разности в наклонах стационарной и нестационарной кривых перенапряжения. Это первоначальное взаимное смещение и обуславливает перекрещивание кривых, несмотря на то, что каждая из них находится в согласии с уравнением Тафеля.

Для доказательства правильности сделанных выводов экспериментальные кривые спада, приведенные на рис. 3, были пересчитаны так, чтобы η_0 различных кривых удовлетворяли одной и той же кривой перенапряжения с наклоном 0,12.

Как видно из рис. 8, в этом случае кривые $\eta - \lg t$ лежат очень близко

Таблица 3

Время в сек. с момента выключения тока	Перенапряжение в вольтах для различных кривых спада									
	кривая 1		кривая 2		кривая 3		кривая 4		кривая 5	
	опытные данные ($c = 11\ 500$)	расчеты по ур. (1)	опытные данные ($c = 12\ 200$)	расчеты по ур. (1)	опытные данные ($c = 11\ 600$)	расчеты по ур. (1)	опытные данные ($c = 9\ 400$)	расчеты по ур. (1)	опытные данные ($c = 8\ 600$)	расчеты по ур. (1)
0	0,790	—	0,740	—	0,695	—	0,654	—	0,613	—
7,5	0,633	0,640	0,638	0,645	0,635	0,639	0,623	0,627	0,600	0,601
15	0,597	0,605	0,606	0,613	0,610	0,615	0,606	0,610	0,590	0,594
30	0,562	0,570	0,575	0,579	0,680	0,585	0,580	0,586	0,577	0,577
45	0,545	0,549	0,557	0,559	0,562	0,567	0,565	0,570	0,565	0,565
60	0,530	0,534	0,544	0,545	0,550	0,552	0,554	0,557	0,555	0,556
90	0,513	0,513	0,525	0,524	0,532	0,532	0,536	0,539	0,543	0,541
120	0,498	0,499	0,510	0,509	0,518	0,518	0,525	0,524	0,530	0,529
150	0,487	0,487	0,500	0,498	0,508	0,505	0,515	0,514	0,520	0,520
180	0,478	0,477	0,495	0,488	0,500	0,497	0,508	0,506	0,513	0,508
240	0,460	0,462	0,478	0,473	0,487	0,483	0,495	0,492	0,503	0,499
300	0,447	0,451	0,467	0,462	0,472	0,471	0,485	0,482	0,492	0,489
360	0,440	0,441	0,455	0,452	0,462	0,462	0,472	0,472	0,482	0,480
480	0,424	0,426	0,442	0,438	0,447	0,446	0,457	0,457	0,465	0,466
600	0,413	0,415	0,430	0,431	0,438	0,435	0,443	0,445	0,453	0,455
720	0,405	0,405	0,420	0,416	0,427	0,426	0,432	0,436	0,440	0,446
840	0,400	0,397	0,412	0,408	0,418	0,418	0,423	0,428	—	—
960	0,393	0,390	0,407	0,401	0,410	0,411	0,413	0,415	—	—

одна от другой; их взаимного перекрещивания практически не наблюдается. Результаты, приведенные на рис. 8, напоминают соответствующие данные для W-электрода, который Хиклинг и Сальт в своей работе при-

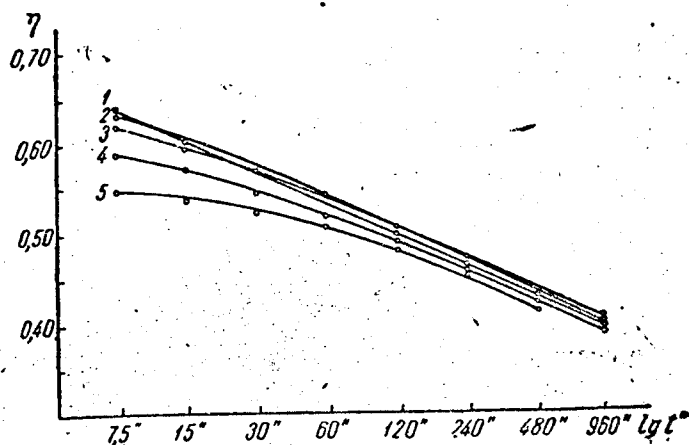


Рис. 8. Расположение кривых спада для случая, когда исходные значения перенапряжения (η_0) удовлетворяют одной и той же кривой перенапряжения с наклоном 0,12 (результат пересчета)

водят как типичный электрод, не обнаруживающий явления перекрещивания.

Заслуживает внимания, что следствия, вытекающие из этих результатов, не согласуются с выводами Хиклинга и Сальта. Снятые нами кривые спада охватывают интервал плотностей поляризующего тока (i_0) от $1,3 \cdot 10^{-8}$ до $1,4 \cdot 10^{-6}$ А/см²; во всем этом интервале кривые спада оказываются равномерно смещенными друг относительно друга. Между тем, согласно

Хиклингу и Сальту, смещение совершенно не должно сказываться при низких плотностях тока, где медленной стадией, контролирующей скорость всего процесса, является скорость каталитической рекомбинации водородных атомов в молекулы, и резко проявляется в узком интервале плотности тока, где контролирующей стадией становится электрохимический механизм.

В свете развитых представлений было интересно проследить изменение кривых спада со временем после снижения плотности поляризующего тока. Соответствующие кривые (рис. 9) были получены следующим способом.

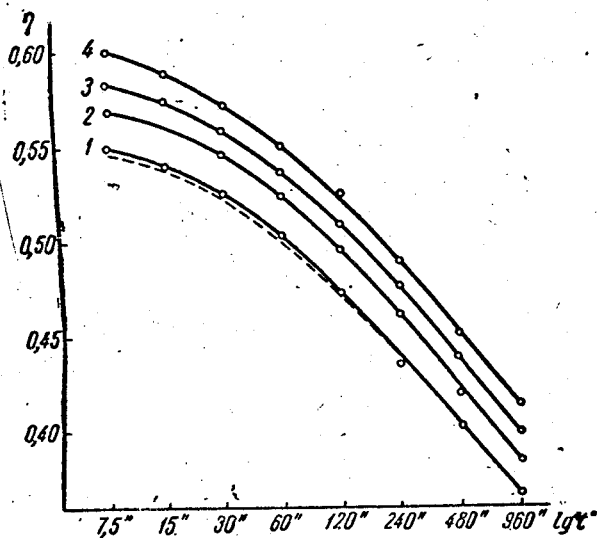


Рис. 9. Изменение спада водородного переполярижения при плотности тока $1,5 \cdot 10^{-5}$ А/см² в зависимости от времени, прошедшего после снижения плотности поляризующего тока в 133 раза (с $2 \cdot 10^{-3}$ до $1,5 \cdot 10^{-6}$): 1 — кривые спада, измеренные через 3 мин. после уменьшения поляризации; 2 — то же через 10 мин.; 3 — то же через 3 часа; 4 — то же через 20 час. Пунктиром обозначена соответствующая часть кривой спада, полученной при исходном токе ($2 \cdot 10^{-3}$)

После предварительной поляризации током $2 \cdot 10^{-3}$ А/см² снималась соответствующая кривая спада, затем поляризующий ток уменьшался до $1,5 \cdot 10^{-5}$ А/см² и при пониженной плотности тока через определенные промежутки времени снимались кривые спада. Как видно из приведенных данных, кривые спада со временем повышаются параллельно самим себе, достигая стационарного значения только через ~ 20 час. после поляризации данной плотностью тока.

Интересно отметить, что кривая спада, снятая быстро, после переключения почти совпадает с соответствующей частью кривой, снятой при исходной (высокой) плотности поляризующего тока.

Последний факт отчетливо показывает, что изменение величины поляризующего тока не вызывает еще само по себе переэквивалентирования кривых спада; последнее обуславливается последующим изменением в состоянии поверхности электрода.

В данной работе мы совершенно не затронули вопроса о природе процессов, обуславливающих изменение состояния поверхности с изменением поляризующего тока. Этот вопрос должен быть предметом специального исследования.

Выражаю благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные советы, способствовавшие выполнению данной работы.

Выводы

1. Состояние поверхности свинцового электрода в серной кислоте, характеризуемое величиной водородного перенапряжения, зависит от плотности поляризующего тока; понижение плотности тока приводит к состояниям с повышенным перенапряжением.

2. Скорость установления стационарного состояния поверхности чрезвычайно мала в сравнении со скоростями первичных электрохимических процессов.

3. При быстрых измерениях перенапряжения состояние поверхности электрода не успевает приходиться в равновесие с поляризующими токами; кривые, снятые с различными скоростями, имеют различные наклоны. Стационарная кривая перенапряжения имеет наклон $\sim 0,095$.

4. Все экспериментальные кривые спада находятся в удовлетворительном согласии с уравнением (1), выведенным для случая, когда только одна из стадий лимитирует скорость всего процесса электрохимического выделения водорода и соотношение между потенциалом электрода и током спонтанного разряда удовлетворяет уравнению Тафеля. Это противоречит представлениям, развитым Хиклингом и Сальтом.

5. Явление взаимного перекрещивания кривых спада находит объяснение в свете полученных результатов зависимости состояния поверхности электрода от величины поляризующего тока. Различные τ_0 относятся к различным состояниям поверхности и лежат на различных кривых перенапряжения. В конечном итоге это обуславливает взаимное перекрещивание кривых спада.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила
17.VIII.1945

ЛИТЕРАТУРА

1. Hickling a. F. W. Salt, Trans. Farad. Soc. 37, 450, 1941.
2. Цитируется по Hickling a. Salt.
3. A. Frumkin, Acta Physicochim. 18, 29, 1943.
4. Я. Колотыркин и А. Фрумкин, ЖФХ 15, 346, 1941.
5. Б. Кабанов, С. Филиппов, Л. Ванюкова, З. Иофа и Прокофьева, ЖФХ 13, 341, 1939; Б. Кабанов и З. Иофа, Acta Phys. Chim. 10, 617, 1939.
6. Я. Колотыркин и А. Фрумкин, ДАН, 33, 446, 1941.
7. P. Dolin a. B. Ershler, Acta Phys. Chim. 13, 747, 1940; P. Dolin, B. Ershler a. A. Frumkin, Acta Phys. Chim. 13, 779, 1940; A. Frumkin, P. Dolin a. B. Ershler, Acta Phys. Chim. 13, 793, 1940.
8. A. Hickling a. F. W. Salt, Trans. Farad. Soc. 33, 574, 1942.
9. Б. Кабанов и Р. Юдкевич, ЖФХ 13, 813, 1939.