

НОВЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ КРИВЫХ

А. Т. Ваграмян

Для выяснения механизма электролитического выделения металлов и регулирования катодного процесса во время электролиза весьма важно точно установить зависимость между величиной поляризации и плотностью тока. Однако при снятии поляризационных кривых обычным методом не получается однозначных результатов [1]. Экспериментальные данные различных авторов отличаются не только по абсолютным значениям, но и по характеру изменения хода кривой. Еще в очень ранних работах [2] предлагалось, что причина этого расхождения находится в неточном учете плотности тока. Однако в течение ряда лет при измерении величины поляризации этому обстоятельству не уделялось достаточного внимания. В работах последних лет [1] экспериментально было показано, что невозпроизводимость результатов при снятии кривых поляризации обусловлена неправильным учетом плотности тока. В связи с этим снова в центре внимания исследователей встает вопрос о точных методах снятия поляризационных кривых.

Трудность учета истинной плотности тока, а следовательно, и снятие кривых поляризации в основном связаны:

а) с неоднородностью поверхности катода, что вызывает неравномерное распределение тока;

б) при электролизе из-за выделения металла увеличивается поверхность катода, вследствие чего истинная плотность тока непрерывно меняется.

Чтобы обойти эту трудность при снятии поляризационных кривых, были предложены различные методы: например, Гекстера [3], видя главную причину невозпроизводимости кривых поляризации в нечистоте поверхности электрода, по аналогии с ртутным капельным катодом, предлагает непрерывно соскабливать поверхность электрода с целью получения постоянно чистой поверхности. Несмотря на интересные результаты, полученные этим методом, он все же имеет следующие недостатки: как было показано в работах Горбуновой и Ваграмяна [4], при соскабливании катода выделение металла происходит только на соскобленных «активных» местах катода и при низких потенциалах, поэтому неясно, как учитывать истинную плотность тока в случае опыта Гекстера. Воспроизводимость же результатов объясняется тем, что соскабливаются всегда равные участки катода. Кроме того, кривые, полученные этим методом, должны отличаться от обычных, так как при их снятии непрерывно нарушается структура растущих кристаллов.

Ройтер, Юза и Полуян [5] считают, что основная причина искажения результатов — изменение поверхности электрода во время электролиза. Необходимо отметить, что на приведенных ими кривых зависимости поляризации от времени имеется максимум, что весьма характерно для отравленного пассивного электрода. Они считают, что на основании этих кривых можно определить емкость электрода, а следовательно, и его истинную поверхность и отсюда строить обычную кривую зависимости величины поляризации от плотности тока. Поверхность, определяемая таким образом, является суммой как растущих, так и не растущих поверхностей. Поэтому нам кажется, что полученные таким образом кривые поляризации неточны.

Для более точного снятия кривых поляризации О. Есин и его сотрудники [6] предлагают во избежание изменения растущих поверхностей электрода проводить измерения на ртутном катоде. В данном случае он исходит из предположения, что поверхность ртути совершенно однородна, т. е. отсутствуют особые активные места, что имеет место для твердого металлического катода. Однако кривые поляризации, полученные на ртутном катоде, едва ли можно распространить на случай выделения твердого металла на одноименном катоде. Хорошо известно, что ртуть

в ряде случаев является деполяризатором, поэтому такой метод может иметь ограниченное применение. В предыдущих работах [2] нами был предложен метод снятия кривых поляризации на монокристалле. Однако в ряде случаев получить монокристаллы почти невозможно, что ограничивает использование этого метода. Имеется еще ряд методов снятия

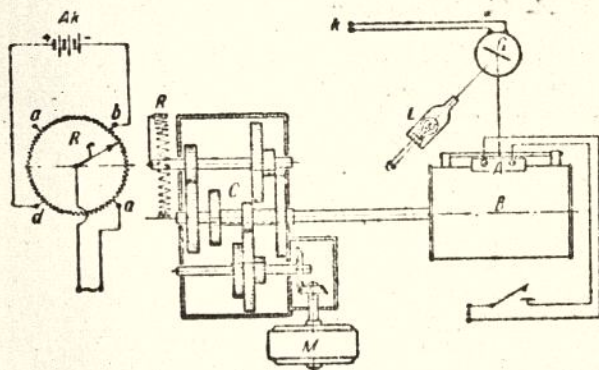


Рис. 1

относительно точных поляризационных кривых, которые обсуждать в данной статье нецелесообразно.

Исходя из вышесказанного, мы ставили целью разработать такую методику, которая дала бы возможность очень быстро (в течение короткого промежутка времени) снять кривые поляризации. Благодаря этому, с одной стороны, можно пренебречь изменениями поверхности электрода в течение электролиза и, с другой стороны, можно применять высокую плотность тока, избегая при этом концентрационной поляризации. Применение даже сравнительно высоких плотностей тока дает возможность равномерно покрыть электрод слоями свежеосаждающегося металла, что облегчает определение истинной плотности тока*.

Схематический чертеж прибора, построенного для этой цели, представлен на рис. 1. Принцип этого прибора заключается в следующем: ток из аккумуляторов Ak подается к проволоке, которая намотана на кольцеобразный стержень R (потенциометрическая проволока). Отвод тока осуществляется, с одной стороны, при помощи вращающегося плотно прижатого латунного стержня r, с другой стороны, проволокой a. Круговое вращение стержня r осуществляется при помощи мотора M через ряд зубчатых колес C (коробка распределения скоростей), что дает возможность менять скорость вращения. При вращении стержня r напряжение на клеммах ячейки меняется линейно** от нуля до максимального значения, после чего падает снова до нуля и затем ход кривой повторяется с обратным знаком, что дает возможность снять анодную и катодную поляризационную кривую.

При переключении проволоки от a к b напряжение будет меняться также линейно, но в этом случае можно снять только либо анодную, либо катодную поляризацию.

* Как показал опыт с растущим монокристаллом серебра, поляризация зависит от общей растущей поверхности электрода.

** Для получения полулогарифмического хода кривой необходимо сопротивление реостата наматывать не равномерно, а по логарифмическому закону.

Поляризационная кривая автоматически регистрируется на фото- пленке. Для того чтобы иметь одинаковую скорость вращения, ось фото- графического аппарата соединяется с осью вращающегося стержня, что дает возможность при изменении силы тока, проходящего через элек- трическую ячейку, одновременно записывать потенциал испытуемого электрода. Потенциал измеряется при помощи высокочувствительного короткопериодного гальванометра с собственной частотой 200 Гц, откло- нение которого регистрируется на фотопленке через щель А. Таким об- разом, при проявлении фотобумаги получаем график, изображающий зависимость поляризации от плотности тока (рис. 2).

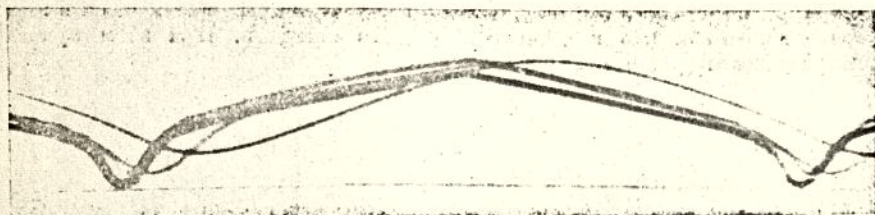


Рис. 2

Как было сказано выше, при быстром снятии кривых поляризации величина концентрационной поляризации уменьшается. Начиная с не- которой скорости, значение поляризации становится так мало, что им мож- но пренебречь. Однако слишком быстрое снятие кривых поляризации также нежелательно, так как часть тока при этом расходуется на зарядке- ние электрода [7], т. е. на повышение потенциала двойного слоя, и он становится значительным по сравнению с током, расходуемым на разряд ионов металла. Поэтому следует снимать кривые при некоторых средних скоростях, которые очень легко определяются. Так, на рис. 2 приведен ряд кривых, снятых с различными скоростями при токе $I_{\text{макс.}} = 2 \text{ мА}$; поверхность электрода $S = 0,5 \text{ см}^2$ в 2N растворе ZnSO_4 . Кривая 1 со ско- ростью 30 сек. *, 2—4,5 сек.; 3—1,5 сек., 4—0,5 сек. и 5—0,15 сек. Кривые 1, 2 и 3 почти совпадают, в то время как кривые 4 и 5 дают отклонение.

Как известно из литературы [8], сопротивление электрода в растворе электролита при поляризации переменным током можно рассматривать как комплексное сопротивление, состоящее из омического и емкостного, при этом ток и напряжение по фазе не совпадают. Получается некоторый сдвиг фаз, причем ток опережает напряжение на некоторый угол φ , ле- жащий между нулем и $\frac{\pi}{2}$.

Емкость электрода можно определить по формуле

$$\text{tg } \delta = \frac{1}{RC\omega},$$

где δ — угол потерь и равен $90^\circ - \varphi$. Определяя значение R из кривой поляризации, можно легко вычислить при заданной частоте емкость данного электрода.

Так, при частоте 4 Гц емкость нашего электрода составляет прибли- зительно 3000 μF **.

Из приведенных кривых видно, что при снятии кривых поляризации со скоростью меньше 1,5 сек. током заряжения практически можно пренебречь.

* Указанное время относится к продолжительности снятия всей кривой, начиная от нуля до его максимального значения.

** Вопрос о емкости данного электрода будет обсуждаться в другой статье.

На рис. 3 приведены кривые поляризации, снятые со скоростью 4,5 сек. Кривая I — при очищенных электродах из раствора $2N\ ZnSO_4$ и кривая 2 с добавками 0,2% декстрина. Как видно из кривых, полученных в чистых электролитах, зависимость между величиной поляризации и плотностью тока прямолинейная, и при значениях $2\ mA/cm^2$ величина поляризации составляет $10-11\ mV^*$. При сравнении этих данных с данными, полученными другими авторами, в частности Гекстра, увидим, что при одинаковых значениях плотности тока значение поляризации, полученной по этому методу, очень невелико, так как величина концентрационной поляризации резко снижена. При добавке декстрина в электролит величина поляризации резко увеличивается (кривая II). Зависимость между величиной поляризации и логарифмом плотности тока выражается в этом случае прямыми, что и естественно было ожидать. При этом кривые поляризации хорошо воспроизводимы.

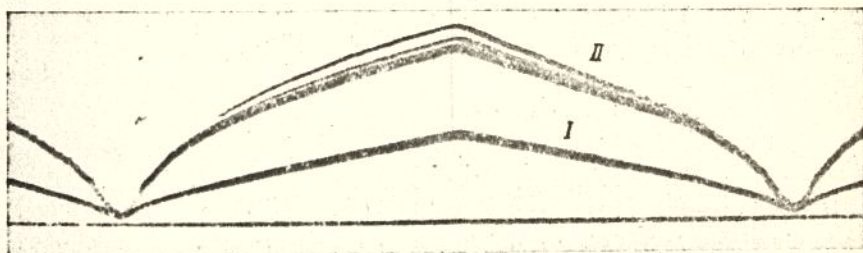


Рис. 3

Резюмируя изложенное, можно считать, что преимущество данного метода заключается в следующем: наряду с устранением изменения поверхности электрода во время электролиза резко снижается значение величины концентрационной поляризации, что дает возможность снимать кривые в большом интервале плотностей тока без дополнительных осложнений и введения новых факторов в естественных условиях электролиза. Кроме того, снятие кривых поляризации происходит со значительной экономией времени. Можно полагать, что разработанный метод может быть применен при исследовании химической поляризации.

Выражаю глубокую благодарность академику А. Н. Фрумкину за интерес и содействие при выполнении этой работы.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
16. VI. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ваграмян, ДАН 22, 343, 1939. Труды Второй конференции по коррозии металлов 1940 г. Журн. физ. хим. 13, 311, 1939.
2. Aten a. Voerlage, Rec. Trav. chim., 39, 720, 1920. Е. В. Коза, W. V. Snaab a. A. S. Daniel, Bul. Bur. of Stand., 9, 209-282, 1912.
3. Hoekstras, Coll. Trav. chim. Tchecoslovaquie 6, 17, 1934; Rec. Trav. chim. 50, 339, 1931.
4. К. Горбунов и А. Ваграмян, ДАН 3, 1, 1934.
5. Ройтер, Юза и Полуян, Журн. физ. хим. 13, 605, 1939.
6. О. Есин, Журн. физ. хим. 17, 159, 1943.
7. М. Дол, Основы электрохимии, 1937.
8. Долин, Эршлер, Журн. физ. хим. 14, 386, 1940;
Долин, Эршлер, Фрумкин, Журн. физ. хим. 14, 907, 1940.

* Мы не могли на одной кривой нанести данные других авторов из-за резкого отличия их значений.