

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕМКОСТИ РТУТНОГО КАТОДА ПО ИЗМЕРЕНИЮ ПОТЕНЦИАЛА ПОСЛЕ ВЫКЛЮЧЕНИЯ ПОЛЯРИЗУЮЩЕГО ТОКА

Н. А. Федотов

Изучение законов изменения потенциала электрода после выключения поляризующего тока представляет интерес для решения ряда важных вопросов теоретической электрохимии. Вопросы перенапряжения, емкости электрода, наличие или отсутствие на поверхности электрода адсорбированных электромоторноактивных газов, скорости ионизации атомов и другие вопросы могут быть частично поняты на основе данных по измерению потенциала электрода после выключения поляризующего тока.

Среди ранних работ [1—13] по изучению перенапряжения водорода мы находим работы, в которых применялся так называемый коммутаторный метод, т. е. такой метод, при котором потенциал электрода измеряется вскоре после выключения поляризующего тока. Применение коммутаторного метода преследовало цель выяснения роли так называемого «переходного сопротивления» в образовании потенциала электрода при прохождении тока. За последнее время вновь проявляется интерес к такого рода исследованиям [14, 15]. В частности, Хиклингом и Салтом опубликована серия работ [16—21], в которых применялся коммутаторный метод.

Применением катодных ламп авторам удалось существенно улучшить коммутаторный метод, преодолеть трудности, связанные с применением механических коммутаторов, и сократить промежуток времени, через который производилось определение потенциала электрода до $2 \cdot 10^{-5}$ сек. Потенциал электрода фиксировался указанными авторами через определенные промежутки времени с момента размыкания тока, и по отдельно найденным значениям потенциала строилась кривая спада потенциала. Далее, из найденной кривой путем простой экстраполяции находилось значение потенциала, соответствующее моменту времени $t = 0$, и предполагалось, что найденное значение потенциала соответствует значению такового во время прохождения тока. Таким путем были построены кривые зависимости перенапряжения от плотности тока вплоть до значений порядка 1 A/cm^2 .

Авторами было исследовано перенапряжение на ряде металлов в кислых и щелочных растворах при плотностях тока от $1 \cdot 10^{-3}$ до 1 A/cm^2 , при этом были найдены самые разнообразные зависимости перенапряжений от логарифма плотности тока, начиная от прямолинейной зависимости для W, Fe, Ni и Au и кончая кривыми для Pt и Pb, для которых значения величины перенапряжения проходят через максимум. Для ртутного электрода (амальгамированная серебряная проволока поверхностью $0,01 \text{ cm}^2$) была получена кривая перенапряжения с весьма большим отклонением от прямолинейности и стремлением величины перенапряжения к предельному значению с возрастанием плотности тока. Хиклинг и Салт подробно исследовали вопрос о скорости установления стационарного значения потенциала при заданной плотности тока и отмечают, что для получения надежных стационарных значений требуются иногда десятки минут.

На основе полученных экспериментальных данных авторы приходят к выводам о наличии на поверхности металлов адсорбированных атомов

Прерыватель-развертка

Верхняя часть схемы (рис. 1), очерченная пунктиром, служит для осуществления постоянной поляризации испытуемого электрода, прерывания тока и развертки явления во времени. Постоянная поляризация осуществляется при помощи батареи *В-120*, причем, в цепь поляризующего тока последовательно включена катодная лампа *УО-186*. Управляющая сетка этой лампы соединена с анодом лампы *6Ж7*, предназначенной для запирания лампы *УО-186* для осуществления развертки явления во времени. В цепь управляющей сетки лампы *6Ж7* через сопротивление R_2 включена батарея *В-100* (для запирания лампы). На экранирующую сетку этой лампы подается напряжение от батареи *В-90*. Управляющая сетка этой лампы может быть посредством ключа *К* соединена с катодом. В анодную цепь лампы *6Ж7* включен конденсатор C_1 , который через сопротивление R_1 ($10-20\text{ М}\Omega$) заряжается от батареи *В-1000*. Напряжение с конденсатора подается на дефлекторные пластины катодной трубки осциллографа.

Лампа *6Ж7* оказалась удобной для развертки благодаря малой зависимости анодного тока от анодного напряжения. Анодный ток, при помощи которого разряжается конденсатор C_1 , в значительной области анодного напряжения остается практически постоянным, благодаря чему осуществляется равномерная развертка во времени (при определенных режимах в области анодного напряжения $700-100\text{ В}$, анодный ток изменяется только на $2-3\%$).

В наших опытах скорость развертки варьировалась изменением емкости конденсатора C_1 . Исходное состояние измерительной схемы характеризуется следующими моментами: лампа *УО-186* отперта; через лампу и, следовательно, через ячейку проходит поляризующий ток, сила которого варьируется заданием анодного напряжения на лампе *УО-186*. Лампа *6Ж7* при этом заперта батареей *В-100*, конденсатор C_1 полностью заряжен, через сопротивление R_1 ток не течет, и светлое пятно находится у начала координатных осей. При замыкании ключа *К* сетка запертой лампы *6Ж7* соединяется с катодом, лампа опирается и конденсатор C_1 начинает разряжаться через лампу *6Ж7*, при этом отрицательный импульс (около 100 В) с анода этой лампы подается на управляющую сетку лампы *УО-186*, запирает ее и, таким образом, размыкает ток в ячейке. Измерения показали, что размыкание тока происходит практически полностью: остаточный ток не превышает $5 \cdot 10^{-8}\text{ А}$. Равномерно изменяющееся напряжение на конденсаторе C_1 подается на дефлекторные пластинки осциллографа.

Усилитель

В нижней половине общей схемы измерительной установки представлена подробная схема усилителя. Усилитель предназначен для усиления изменяющейся во времени разности потенциалов между испытуемым электродом и электродом сравнения. Усилитель, будучи собран по инверсной пушпульной схеме на проволочных безиндукционных сопротивлениях, позволил свести к минимуму искажения, связанные с нелинейностью характеристик усилительных ламп. Как это видно из приведенной схемы, усилитель дает возможность менять коэффициент усиления в широком интервале: амплитуда сигнала в $3-4\text{ мВ}$ на входе усилителя давала на выходе около $300-350\text{ В}$, что соответствует амплитуде на экране осциллографа около $50-60\text{ мм}$.

Все питание усилителя осуществлялось при помощи батарей и аккумуляторов, благодаря чему достигалась устойчивая работа усилителя. Постоянство работы усилителя контролировалось измерением анодных токов при помощи миллиамперметров, включенных в анодные цепи каждого каскада усилителя.

Осциллограф с камерой

В качестве катодной трубки была использована 7-дюймовая трубка — с голубым экраном, с тремя анодами (детали питания трубки не указаны на общей схеме). Для питания трубки был изготовлен выпрямитель на 3000 В . Напряжение на каждом аноде изменялось при помощи потенциометров. Путем подбора значений напряжений на каждом аноде удавалось фокусировать яркое интенсивное пятно до величины $1-1,5\text{ мм}$. Чувствительность при этом составляла $5-6\text{ В}$ на миллиметр смещения по экрану. Фотографирование производилось снаружи камерой с объективом $f = 1:2$. Съемка производилась на пленке «Изопан ультра» чувствительностью 23 дин. Катодная трубка и фотоаппарат находились в темной камере, в верхней части которой имелось смотровое окшко, благодаря наличию которого можно было следить за тем, что происходит на экране катодной трубки. Для того чтобы иметь возможность фотографировать данным аппаратом с близкого расстояния и производить запись многих кривых на одном и том же кадре пленки, к основному затвору (см. рис. 1, затвор *II*) была сделана насадка с короткофокусной линзой (17 см) и дополнительным затвором (затвор *I*). Благодаря такому устройству представлялась возможность при открытом затворе *II* при помощи затвора *I* фотографировать несколько кривых на том же самом кадре пленки. Изображение на экране в $50-60\text{ мм}$ регистрировалось на пленке в $10-12\text{ мм}$. Камера

«Контакт» оказалась удобной для решения задачи фотографирования благодаря тому, что задняя стенка аппарата снимается, фокусировка на пленку может быть произведена достаточно четко.

Синхронизация

По характеру исследования требуется прервать поляризующий ток и дать начало развертки явления во времени. Кроме того, необходимо обеспечить и одновременное фотографирование явления (чтобы избежать предварительного засвечивания фотопленки). Как уже было сказано, синхронизация осуществляется путем замыкания ключа K , при этом светлое пятно равномерно перемещается по экрану под действием равномерно изменяющегося напряжения на конденсаторе C_1 . Одновременно импульс с ячейки подается на вход усилителя и, следовательно, на другую пару дефлекторных пластин катодной трубки. Таким образом светлое пятно на экране перемещается одновременно в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Поскольку движение в одном из них происходит с равномерной скоростью и, следовательно, дает равномерную ось времени, постольку результирующая кривая движения светлого пятна передает в наиболее простом виде закон изменения потенциала со временем.

Изучаемое в данной работе явление длится всего несколько десятитысячных долей секунды. Чтобы избежать засвечивания пленки до и после фотографирования основного явления, ключ K был вделан в дополнительный затвор (I) и замыкался только в тот момент, когда шторки этого затвора были полностью открыты. Продолжительность времени максимально открытого затвора составляет тысячные доли секунды и вполне достаточна для того, чтобы зарегистрировать на пленке основное явление. Таким методом удалось осуществить синхронизацию процесса размыкания тока, начала развертки и почти одновременное начало фотографирования быстропротекающего процесса.

Масштаб осей координат

Масштаб оси времени (в нашем случае горизонтальная ось) определяется наложением на соответствующую пару дефлекторных пластин трубки переменного тока частотой 10 000 Hz. По виду получающихся синусоид можно судить как о времени, так и о степени равномерности развертки. Масштаб оси потенциалов (вертикальная ось)

определяется путем подачи на вход усилителя импульса от разряжающегося конденсатора за время порядка $1 \div 2 \cdot 10^{-3}$ сек. Конденсатор C_2 известной емкости заряжался и разряжался через известное сопротивление R_3 , которое было последовательно включено в цепь поляризующей ячейки. Для повторной проверки правильности определения масштабов осей времени и потенциалов на том же кадре регистрировалось изменение напряжения разряжающегося конденсатора с постоянной времени порядка $1 \div 2 \cdot 10^{-3}$ сек. Зная точно значение емкости и сопротивления, можно было для любого отрезка времени предсказать, какое должно быть изменение напряжения. Масштаб оси потенциалов может быть также определен по синусоиде, если точно знать амплитуду переменного напряжения, подаваемого на вход усилителя.

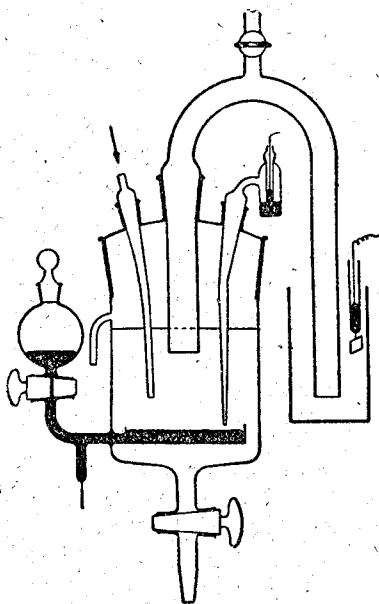


Рис. 2

Проведение опыта

Прибор, в котором производились измерения, изготовлен из простого стекла (рис. 2). Устройство прибора, как видно из рисунка, давало возможность производить обновление поверхности ртутного катода. Анодное пространство удалено от катодного пространства, что исключало возможность попадания в катодное пространство паров ртути и кислорода.

Измерения проведены в растворе однонормальной серной кислоты. Электродом сравнения служил окиснортутный электрод в том же самом растворе серной кислоты (0,70 V против водородного электрода в том же самом растворе). Раствор серной кислоты приготовлялся из перегнанного химически чистого серного ангидрида и дважды перегнанной дистиллированной воды. Раствор дополнительно очищался катодной поляризацией ртутного электрода. Все загрязнения, которые в основных измерениях могли оказывать влияние при поляризации, при такой очистке были извлечены из раствора.

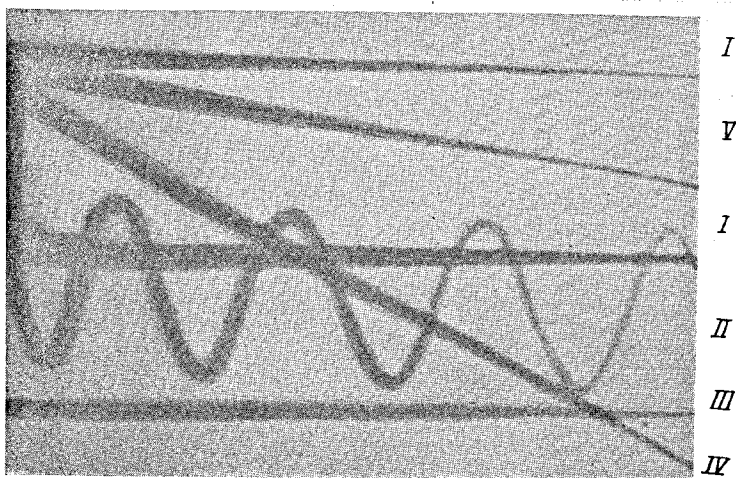


Рис. 3

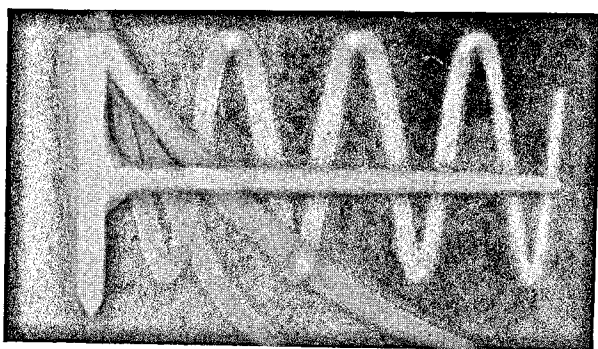


Рис. 4

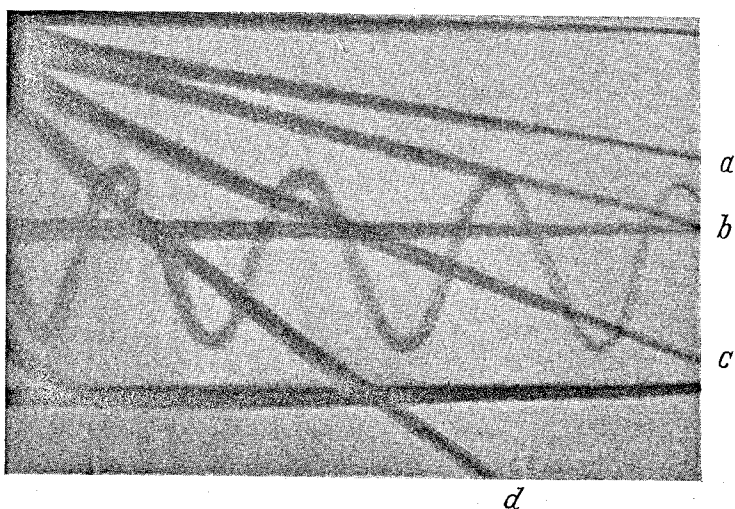


Рис. 5. Плотность тока: $a - 1 \cdot 10^{-4} \text{ А/см}^2$; $b - 2 \cdot 10^{-4} \text{ А/см}^2$; $c - 4 \cdot 10^{-4} \text{ А/см}^2$; $d - 8 \cdot 10^{-4} \text{ А/см}^2$

После тщательной очистки и длительного пропускания водорода через раствор на обновленной поверхности ртутного катода (20 см^2) снималась кривая перенапряжения водорода. Измерение потенциала электрода после выключения тока производилось только по получению хорошо воспроизводимой кривой перенапряжения.

Запись осциллограмм производилась в следующем порядке: вначале открывался основной затвор фотоаппарата, далее, не подавая на вход усилителя никакого сигнала, открывался вспомогательный затвор на $0,01 \text{ сек.}$, при этом светлое пятно, двигаясь равномерно, давало нам горизонтальную ось времени (кривая I и I' рис. 3); далее на вход усилителя подавалась от генератора небольшая амплитуда переменного тока, точно известной частоты. При нажатии ключа K в направлении оси времени пробегает синусоида, которая и фиксируется на пленку (кривая II рис. 3). В третий раз открывали затвор, когда на вход усилителя подавалось напряжение с разряжающегося конденсатора малой емкости (постоянная времени $1 \div 2 \cdot 10^{-5} \text{ сек.}$), в этом случае светлое пятно делает быстрый бросок по оси потенциалов. Величина этого броска характеризует масштаб оси потенциалов, так как изменение напряжения точно известно (кривая III рис. 3). Далее на вход усилителя подавалось напряжение с конденсатора большой емкости с постоянной времени порядка $1 \div 2 \cdot 10^{-3} \text{ сек.}$ Получающаяся кривая IV (рис. 3) почти прямолинейна, так как усиливается часть начального, практически линейного, участка кривой разряда конденсатора. После записи масштабов осей времени и потенциалов производится запись основного нашего явления путем подключения на вход усилителя измерительной ячейки (кривая V рис. 3). По окончании фотографирования закрывается основной затвор фотоаппарата и дальнейшее фотографирование производится на следующем кадре пленки. Для каждой плотности тока фотографирование производилось на 2—3 кадрах. Пленка проявлялась проявителем Д-76.

Результаты опытов

В настоящей работе исследовано перенапряжение водорода на ртутном катоде в интервале плотностей тока от $5 \cdot 10^{-5}$ до $6 \cdot 10^{-3} \text{ А/см}^2$ в растворе нормальной серной кислоты.

В табл. 1 приведены результаты этих измерений. В указанном интервале плотностей тока снимались кривые изменения потенциала после выключения поляризующего тока.

На рис. 3, 4, 5 приведены типичные осциллограммы. Как видно из рисунков, хотя ширина линий и не очень мала, однако достаточна, чтобы определить отрезки времени порядка $1 \div 2 \cdot 10^{-5} \text{ сек.}$ (одному периоду соответствует время $1 \cdot 10^{-4} \text{ сек.}$) На рис. 3 кривая V показывает изменение потенциала электрода после выключения тока порядка $1 \cdot 10^{-4} \text{ А/см}^2$.

Кривая IV того же рисунка относится к разряжающемуся конденсатору известной емкости. Как видно из рисунка, спад потенциала после выключения тока указанной плотности происходит по линейному закону. Изменение потенциала за $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ сек.}$ в этом опыте составляло около 2 мВ . Можно с достаточной степенью точности считать, что саморазряд электрода в этом случае происходит со скоростью, равной току в момент выключения. Расчет емкости электрода в этом случае можно производить по формуле:

$$C \Delta \eta = i_0 t, \quad (1)$$

где C — емкость электрода, отнесенная к единице поверхности; $\Delta \eta$ — изменение потенциала за время t с момента выключения тока; i_0 — плотность тока к моменту выключения.

При больших плотностях начального тока, когда изменение потенциала после выключения тока происходит с большей скоростью, сила тока саморазряда электрода заметно изменяется вместе с изменением по-

Таблица 1

Плотность тока в А/см^2	$-\lg i$	Перенапряжение, η
$5 \cdot 10^{-5}$	4,30	0,918
$1 \cdot 10^{-4}$	4,00	0,947
$2 \cdot 10^{-4}$	3,70	0,980
$4 \cdot 10^{-4}$	3,40	1,012
$8 \cdot 10^{-4}$	3,09	1,044
$1,6 \cdot 10^{-3}$	2,79	1,079
$3,0 \cdot 10^{-3}$	2,52	1,111
$6,0 \cdot 10^{-3}$	2,22	1,150
$1,10^{-2}$	2,00	1,179

тенциала ртутного катода. На рис. 5 приведена осциллограмма изменения потенциала ртутного катода при плотностях начального тока соответственно 1, 2, 4 и $8 \cdot 10^{-4}$ А/см². Изображенные на рис. 4 осциллограммы получены при плотности тока 8 и $16 \cdot 10^{-4}$ А/см².

Как видно из приведенных осциллограмм, изменение потенциала электрода после выключения тока уже при плотности тока $4 \cdot 10^{-4}$ А/см² следует по нелинейному закону. В этом случае расчет емкости электрода следует производить по формуле, учитывающей зависимость тока саморазряда от потенциала. Для ртутного катода зависимость потенциала от плотности тока достаточно хорошо передается формулой Тафеля. Подставляя зависимость $\eta = f(\lg i)$ в уравнение (1) и производя интегрирование, получаем формулу:

$$\eta_t = \eta_0 - b \lg \left(1 + \frac{i_0 t \cdot 2,3}{Cb} \right), \quad (2)$$

где η_0 — значение перенапряжения в момент выключения тока i_0 , η_t — значение перенапряжения к моменту t после выключения тока.

Формула выведена в предположении, что емкость электрода C и коэффициент b в уравнении Тафеля сохраняются постоянными в данном интервале значений перенапряжения. Для малых значений изменений перенапряжения уравнение (2) переходит в уравнение (1).

Из полученных данных по изменению потенциала ртутного катода после выключения тока, а также из кривой перенапряжения водорода для данного катода была вычислена емкость ртутного катода. Результаты определения емкости ртутного катода при различных плотностях тока приведены в табл. 2.

Там же приведены значения емкости эталонного конденсатора C_2 (102,5 μ F), определяемые для контроля правильности установления масштаба координатных осей (времени и потенциала).

Таблица 2

Плотность тока в А/см ²	Потенциал катода относ. водородного электрода в том же растворе	Емкость ртутного катода в μ F/см ²	Емкость эталонного конденсатора (102,5 μ F)
$5 \cdot 10^{-5}$	1,618	19,0	104,0
$1 \cdot 10^{-4}$	1,647	19,3	106,5
$4 \cdot 10^{-4}$	1,712	19,5	108,0
$8 \cdot 10^{-4}$	1,744	18,8	102,5
$1,6 \cdot 10^{-3}$	1,779	19,4	108,5
$3 \cdot 10^{-3}$	1,811	18,1	98,0
$6 \cdot 10^{-3}$	1,850	18,3	98,0

В столбце 3 (табл. 2) приведены результаты вычисления емкости ртутного катода для различных плотностей тока. Вычисление емкости производилось по уравнению (2). Коэффициент b в нашем случае был равен 0,11. Как видно из приведенных результатов, емкость ртутного катода в значительном интервале потенциалов оказалась равной $18,5 \pm 1 \cdot \mu$ F/см² видимой поверхности ртутного катода. Найденное значение емкости ртутного катода удовлетворительно совпадает со значениями емкости, полученными другими методами [22—23].

Значение емкости ртутного катода, равное 18—20 μ F, указывает на то, что саморазряд ртутного катода, по видимому, происходит за счет разряда ионов двойного электрического слоя и что на поверхности катода отсутствуют адсорбированные электромоторноактивные атомы водорода.

Представляется интересным продолжить исследования в области больших плотностей тока.

В заключение выражаю благодарность академику А. Н. Фрумкину и М. А. Проскурнину за внимание и интерес, проявленные к настоящей работе.

Выводы

1. В настоящей работе разработана методика измерения потенциала электрода в короткие промежутки времени после выключения поляризующего тока.

2. Разработанная методика была использована для изучения состояния поверхности поляризованного ртутного катода в растворе нормальной серной кислоты. Сняты осциллограммы изменения потенциала ртутного катода после выключения тока различной плотности.

3. Определено значение емкости ртутного катода в растворе нормальной серной кислоты. Найденное значение емкости $18-20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ видимой поверхности хорошо согласуется со значениями, определенными другими методами.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
26.VII. 1949

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. И. Шпитальский и В. В. Пичета, Ж. РФ-ХО., 8, 1351, 1928.
2. Е. И. Шпитальский, Z. Elektrochemie, 40, 491, 1924.
3. S. Glasstone, Trans. Farad. Soc., 123, 2926, 1923.
4. S. Glasstone, Trans. Farad. Soc., 125, 250, 1924.
5. S. Glasstone, Journ. Chem. Soc., 125, 2414, 1924.
6. J. Newbery, Proc. Roy. Soc., 107, 486, 1925.
7. J. Newbery, Journ. Chem. Soc., 125, 511, 1924.
8. F. Bowden, Trans. Farad. Soc., 23, 571, 1927.
9. F. Bowden a. Rideal, Proc. Roy. Soc., A, 120, 59, 1928.
10. E. Baars, Sitz. Ges. Beförd. Naturwiss. Marburg, 63, 213, 1928.
11. J. Newbery, Trans. Amer. El. Soc., 58, 187, 1930.
12. G. Armstrong a. V. Butler, Trans. Farad. Soc., 29, 1261, 1933.
13. A. L. Ferguson, Trans. Am. El. Soc., 76, дополн. 14, 1939.
14. А. Н. Фрумкин, Acta Physicochim., 18, 29, 1943.
15. Я. М. Колотыркин, Журн. физ. химии, 20, 667, 1946.
16. A. Hickling a. F. Salt, Trans. Farad. Soc., 33, 1540, 1937.
17. A. Hickling a. F. Salt, Trans. Farad. Soc., 36, 1226, 1940.
18. A. Hickling a. F. Salt, Trans. Farad. Soc., 37, 224, 1941.
19. A. Hickling a. F. Salt, Trans. Farad. Soc., 37, 319, 1941.
20. A. Hickling a. F. Salt, Trans. Farad. Soc., 37, 333, 1941.
21. A. Hickling a. F. Salt, Trans. Farad. Soc., 38, 574, 1942.
22. М. А. Проскурнин, А. Н. Фрумкин, Trans. Far. Soc. 31, 110, 1935.
23. Т. И. Борисова, М. А. Проскурнин, Acta Phys. Chim. USSR 44, 819, 1936.