ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ТОКА, ТЕМПЕРАТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ НА ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ЦИНКЕ

А. Л. Ротинян, Н. П. Федотьев и Ли Ун Сок

За последние годы теория замедленного разряда ионов нашла себе новые подтверждения в явлении перенапряжения при катодном выделении водорода [1]. Измерения, проведенные на твердых металлах, — свинце [2], кадмии [3] и таллии [4], выявили тесную связь между скоростью электрохимического процесса, строением двойного слоя и знаком заряда поверхности электрода.

Исследование перенапряжения выделения водорода на твердых катодах оказалось весьма перспективным с точки зрения углубления наших представлений о механизме этого явления, однако число исследованных металлов все еще нельзя признать достаточным. В частности, отсутствуют полные данные по перенапряжению выделения водорода на цинковом катоде, хотя именно на этом металле явление перенапряжения в силу большого прикладного значения в первую очередь должно было бы привлечь внимание исследователей. Цинковый катод специфичен и с точки зрения теории, так как на нем разряд ионов водорода сочетается с процессом интенсивного саморастворения металла.

Имеющиеся в литературе данные Кнобеля, Каплана и Эйземана [5], Вестрипа [6] и В. В. Стендера с А. Г. Печерской [7], к сожалению, не могут явиться достаточным материалом для обсуждения теоретических вопросов.

В данной работе мы задались целью детально исследовать явление перенапряжения выделения водорода на цинковом катоде и на основании полученных результатов обсудить вопрос о его механизме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводились в 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1,0 и 5,0 *N* серной кислоте. Для приготовления растворов применялась трижды перегнанная вода, причем две последние перегонки проводились в кварцевом дестилляторе. Химически чистая серная кислота также подвергалась перегонке в кварцевом сосуде.

Электролит обычно приготовлялся из воды и кислоты, перегнанных непосредственно перед опытом.

Катодами служили пластинки чистого цинка толщиною 0,3 *мм* с общей катодной поверхностью 2 *см*^{2}. Поверхность пластинок анодно полировалась одну минуту в 25%-ном растворе KOH при анодной плотности тока 0,50 А/*см*^{2}. После полировки катоды тщательно промывались и затем на них при комнатной температуре осаждался слой электролитного цинка в течение 60 мин. при катодной плотности тока 0,04 А/*см*^{2}. Осаждение цинка велось из кислого раствора, содержащего 60 *г/л* цинка в виде его сернокислой соли, предварительно двукратно перекристализованной.

Измерения производились в атмосфере водорода, который получался электролизом и перед поступлением в измерительный сосуд очищался от следов кислорода. Герметически закрытый Ш-образный сосуд для измерений состоял из трех отделений, разделенных друг от друга диафрагмами из стеклянной массы. В среднее отделение помещался катод, а в два боковых—платиновые аноды. Электролитический ключ был тонко оттянут и прижимался к катоду под углом 30—40°.

Измерения производились прямым методом против насыщенного каломельного электрода, находящегося вне термостата. Для расчета величин перенапряжения были измерены значения обратимых водородных потенциалов в тех же растворах серной кислоты.

Результаты, приведенные в табл. 1, служили также для расчета активности ионов водорода по обычному уравнению электродвижущей силы концентрационной цепи с переносом. При этом, естественно, возникала небольшая неточность, связанная с наличием диффузионного потенциала.

При каждой плотности тока электрод выдерживался до получения устойчивых значений потенциалов.

Метод снятия поляризационных кривых очень существенно сказывался на их характере. На рис. 1 приведены две поляризационные кривые в 0,05 *N* серной кислоте: *1* — снятая от малых плотностей тока к боль-

Таблица 1

Обратимые потенциалы водородного электрода ($p_{H_2} = 1$ *атм*) в растворах серной кислоты относительно стандартного водородного электрода при разных температурах и логарифмы активности ионов водорода

$c_{H_2SO_4}$, *N*	20°		40°		60°		80°	
	φ_H	$\lg a_{H^+}$	φ_H	$\lg a_{H^+}$	φ_H	$\lg a_{H^+}$	φ_H	$\lg a_{H^+}$
0,01	—0,107	—1,827	—0,106	—1,694	—0,104	—1,562	—0,093	—1,318
0,05	—0,078	—1,331	—0,072	—1,015	—0,067	—1,010	—0,053	—0,737
0,1	—0,061	—1,041	—0,053	—0,847	—0,047	—0,720	—0,035	—0,496
0,5	—0,033	—0,563	—0,023	—0,367	—0,010	—0,150	+0,008	+0,113
1,0	—0,011	—0,171	—0,001	—0,016	+0,013	+0,195	+0,027	+0,383
5,0	+0,025	+0,427	+0,037	+0,592	+0,051	+0,766	+0,063	+0,892

ным (прямой ход) и *2* — от больших к малым (обратный ход). Теоретическое значение углового коэффициента ($b = 0{,}116$) получилось при снятии поляризационной кривой обратным ходом, в то время как при прямом ходе угловой коэффициент примерно в два раза больше ($b = 0{,}205$). Еще более разительное расхождение наблюдалось в более кислых растворах и при повышенных температурах. Аномальный ход кривых, снятых в условиях повышающейся плотности тока, связан, по-видимому, с интенсивным растворением металла катода при погружении его без тока в раствор. Поэтому в дальнейшей работе мы применяли методику снятия кривых,

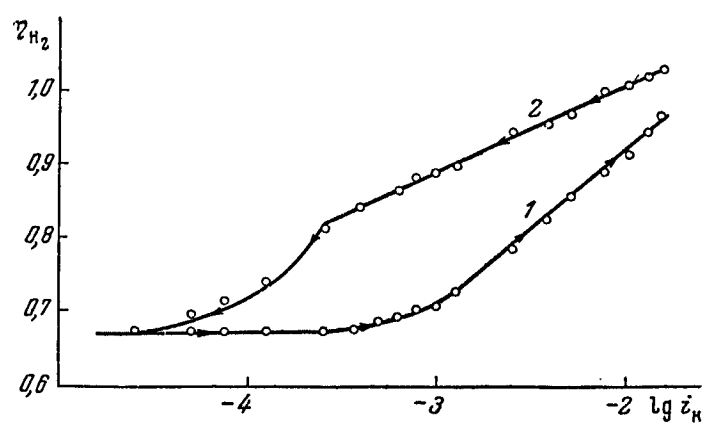


Рис. 1. Зависимость перенапряжения от логарифма катодной плотности тока в 0,05 *N* H_2SO_4, полученная при прямом и обратном ходе измерений при 20°С

начиная от больших плотностей тока, погружая катод в электролит под током максимальной (в наших опытах) плотности. При такой методике проведения опытов воспроизводимость данных оказалась $\pm$ 5—10 mV при концентрациях серной кислоты до 0,5 *M* и $\pm$ 10—15 mV в более концентрированных растворах. Указанную воспроизводимость следует признать удовлетворительной, если учесть, что было применено большое число электродов, истинная поверхность которых, естественно, не была тождественной, а колебалась в определенных пределах.

Опыты проводились при 20, 40, 60 и 80° С. Постоянство температуры поддерживалось с точностью $\pm$ 0,1° С.

Результаты опытов приведены на рис. 2—5. Значения константы *a* уравнения Тафеля приведены в табл. 2.

Из рисунков видно, что при всех температурах кривые перенапряжения получаются аналогичного вида; каждая из них имеет три участка.

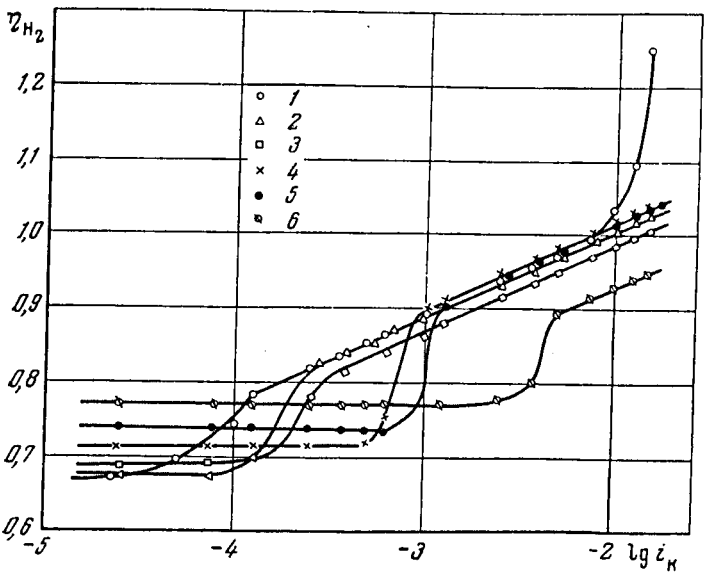


Рис. 2. Перенапряжение выделения водорода в зависимости от концентрации серной кислоты при 20° : *1*—0,01 *N*; *2*—0,05 *N*; *3*—0,1 *N*; *4*—0,5 *N*; *5*—1 *N*; *6*—5 *N* H_2SO_4.

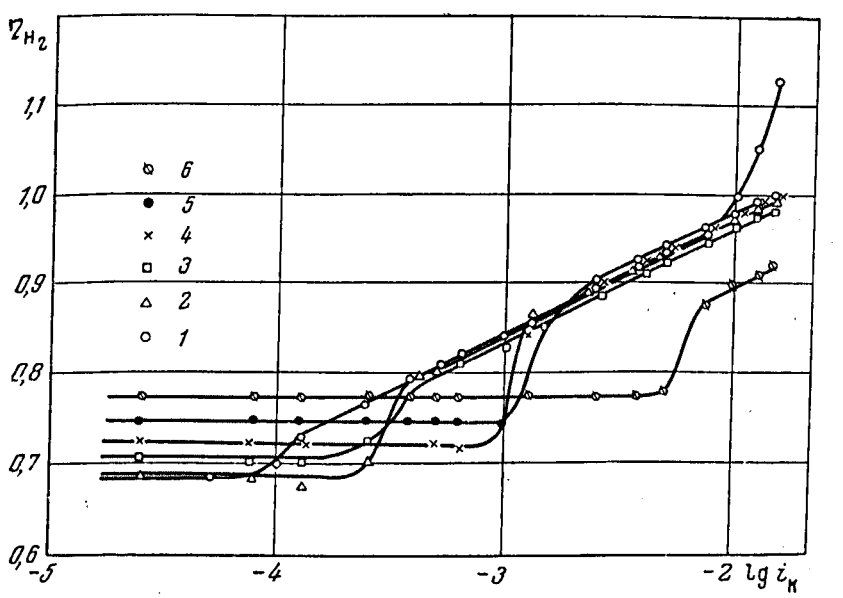


Рис. 3. Перенапряжение выделения водорода в зависимости от концентрации серной кислоты при 40°. Обозначения те же, что и на рис. 2

Первый участок при больших плотностях тока в полулогарифмических координатах прямолинеен. Во всем интервале температур имеет место линейный спад константы a, равный — 0,0009 V/1° С.

Таблица 2

Значение константы a полулогарифмического уравнения

$c_{H_2SO_4}$, N	20°	40°	60°	80°
0,01	1,236	1,220	1,205	1,190
0,05	1,235	1,223	1,204	1,185
0,1	1,220	1,213	1,196	1,188
0,5	1,247	1,222	1,189	1,165
1,0	1,247	1,226	1,204	1,190
5,0	1,158	1,148	1,119	—

Таблица 3

Средние значения независимых от плотности тока потенциалов относительно стандартного водородного электрода

$c_{H_2SO_4}$, N	20°	40°	60°	80°
0,01	—0,796	—0,794	—0,792	—0,790
0,05	—0,780	—0,771	—0,776	—0,768
0,1	—0,785	—0,777	—0,761	—0,770
0,5	—0,763	—0,756	—0,748	—0,752
1,0	—0,761	—0,756	—0,744	—0,742
5,0	—0,747	—0,747	—0,737	—0,724

Второй участок кривых является переходным и отвечает резкому спаду потенциала при —0,8 — 0,9 V.

Наконец, третий участок отвечает практической параллельности кривых оси абсцисс.

Этот участок кривых был подвергнут дополнительному исследованию. Оказалось, что величины потенциалов, не зависимых от плотности тока, удовлетворительно воспроизводятся и не меняются при выключении поляризующего тока. Средние значения указанных потенциалов приведены в табл. 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сопоставление результатов наших опытов с данными, имеющимися в в литературе, приведено на рис. 6.

Кривая, полученная нами в 2 N серной кислоте, по своему характеру и величинам перенапряжения при больших плотностях тока близка к кривой по данным [5]. Кривая, полученная нами в 1 N серной кислоте, близка к кривой *1* по данным [6]. В работе [6] не обнаружено характерного участка быстрого спада перенапряжения, так как работа не проводилась в области малых плотностей тока. Сопоставление с кривой *2* показывает, что при низких плотностях тока она близка к нашей кривой, но с повышением плотности тока расхождения увеличиваются. У В. В. Стендера и А. Г. Печерской [7] угловой коэффициент равен 0,17, в то время как у нас угловой коэффициент имеет теоретическое значение 0,116—0,118.

Участок резкого спада перенапряжения у Кнобеля с сотрудниками [5] получился в области значительно больших плотностей тока, чем у нас. Это, по-видимому, связано с различием в методиках снятия поляризационных кривых и загрязнении электролита в опытах названных авторов. Так, например, наличие сурьмы в электролите по данным Вестрипа [6] приводит к появлению резкого спада перенапряжения при плотностях тока 10^{-1}—10^{-2} А/см^2.

Таким образом удовлетворительная воспроизводимость измерений и близость абсолютных значений перенапряжения к имеющимся в литературе при теоретическом значении угла наклона позволяют считать наши результаты более надежными, чем данные предыдущих авторов.

Как известно, при не вполне индифферентном катоде силу тока катодной поляризации можно выразить следующим образом:

$$i_к = i_1 + i_3 - i_2 - i_4, \qquad (1)$$

где i_1 — сила тока разряда ионов водорода; i_2 — сила тока ионизации атомов водорода; i_3 и i_4 — аналогичные величины для металла. На цинковом катоде величина i_2 всегда исчезающе мала.

При больших величинах катодной поляризации, когда $i_1 \gg i_3$ и i_4 и когда сама поляризация обусловлена замедленным разрядом ионов, уравнение (1) превращается в известное уравнение А. Н. Фрумкина [1]:

$$\eta = a + \frac{1-\alpha}{\alpha}\psi_1 - \frac{1-\alpha}{\alpha}\frac{RT}{F}\ln a_{H^+} + \frac{RT}{\alpha F}\ln i_к, \qquad (2)$$

где η — перенапряжение; a_{H^+} — активность ионов водорода в растворе $i_к$ — плотность тока; ψ_1 — потенциал на расстоянии ионного радиуса от поверхности катода; α — константа, лежащая между нулем и единицей

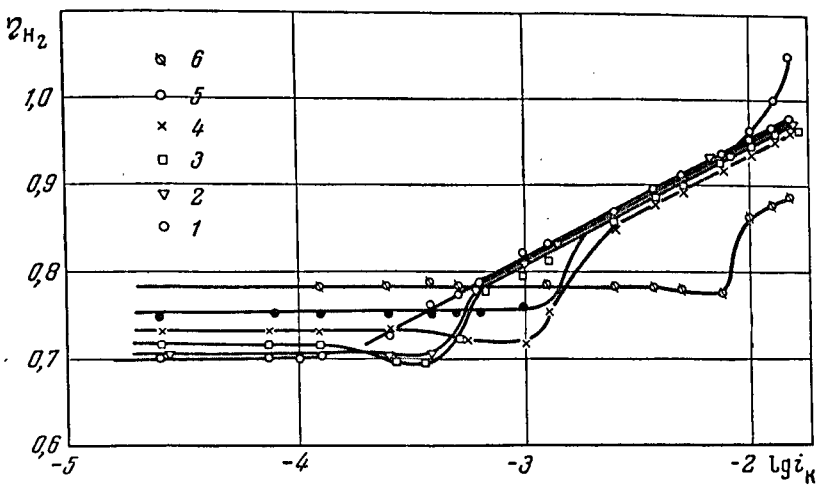


Рис. 4. Перенапряжение выделения водорода в зависимости от концентрации серной кислоты при 60°. Обозначения те же, что и на рис. 2

R — газовая постоянная; F — постоянная Фарадея и T — абсолютная температура.

Если рассмотреть с точки зрения теории замедленного разряда верхние прямолинейные участки кривых на рис. 2—5, то легко установить, что наклон прямых линий $d\eta/d\lg i$ имеет при всех температурах строго теоретическое значение, если принять $\alpha = 0{,}5$ при всех температурах (прямые линии на рисунках проведены с теоретическим углом наклона). Независимость величины α от температуры была установлена ранее в работ. З. А. Иофа и К. П. Микулина [8]. Далее из измерений следует, что в интервале концентраций серной кислоты от 0,01 до 1,0 N перенапряжение не зависит от активности ионов водорода в растворе, что согласно теории замедленного разряда может быть объяснено соответствующим изменением ψ_1-потенциала.

Независимость перенапряжения от концентрации ионов водорода до 1 N серной кислоты для свинцового и кадмиевого электродов установлена также З. А. Иофа [2] и Я. М. Колотыркиным с Л. А. Медведевой [3]. Таким образом эти факты, следующие из теории замедленного разряда,

подтверждены еще для одного металла и получили, следовательно, более общее значение.

Дальнейшее повышение концентрации серной кислоты приводит, в соответствии с теорией, к снижению перенапряжения. Переход от 1 к 5 N серной кислоте для цинкового катода снижает перенапряжение примерно на 70 mV, в то время как сдвиг перенапряжения, рассчитываемый по формуле (2), должен быть около 40 mV.

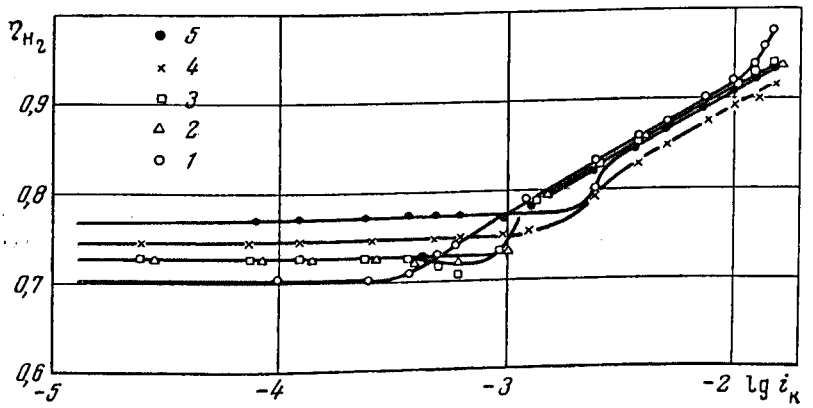


Рис. 5. Перенапряжение выделения водорода в зависимости от концентрации серной кислоты при 80°. Обозначения те же, что и на рис. 2

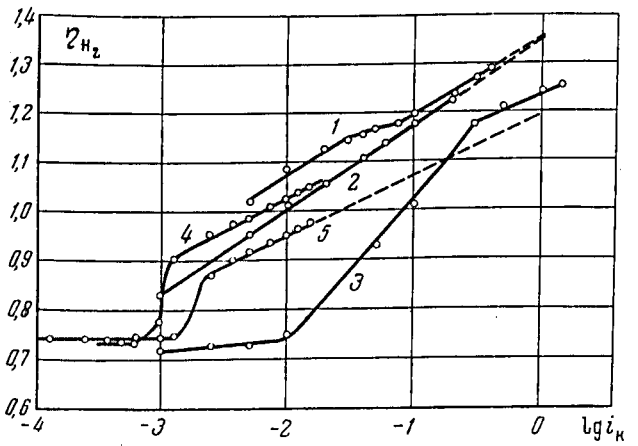


Рис. 6. Сопоставление данных по перенапряжению выделения водорода на цинке: *1* — данные [6] при 20°C 1N H_2SO_4, b = 0,14; *2* — данные [7] при 25°C 2$N$$H_2SO_4$ b= 0,17; *3* — данные [5] при 25°C 2$N$$H_2SO_4$; *4* — наши данные при 20°C 1N H_2SO_4, b= 0,116; *5* — наши данные при 25°C 2N H_2SO_4, b = 0,118

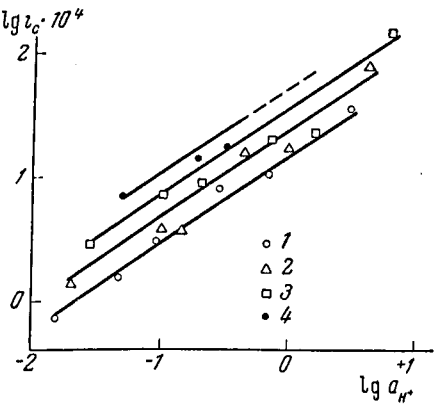
Загиб полулогарифмической прямой для 0,01 N серной кислоты при больших плотностях тока связан с появлением концентрационной поляризации — тем большей, чем ниже температура, и не противоречит теоретическим соображениям.

Таким образом полученные данные для верхнего прямолинейного участка кривых объяснимы в рамках теории замедленного разряда при естественном допущении, что на этом участке саморастворением цинка можно пренебречь.

Второй участок кривых отвечает резкому спаду потенциала, причем он начинается при тем больших плотностях тока, чем выше концентрация кислоты и температура.

Такой ход кривых в наших условиях не может быть объяснен наличием деполяризации кислородом или примесями в электролите, так как против указанных факторов были приняты меры предосторожности. Кроме того, как показали специальные опыты, введение в ячейку кислорода не сказывается на характере поляризационных кривых.

Спад перенапряжения не может быть также связан с изменением строения двойного слоя в связи с переходом через точку нулевого заряда, как это имеет место у кадмия, свинца и таллия. Для цинка точка нулевого заряда находится при потенциалах от —0,58 до —0,74 V [9—11], в то время как весь спад перенапряжения лежит вне указанного интервала



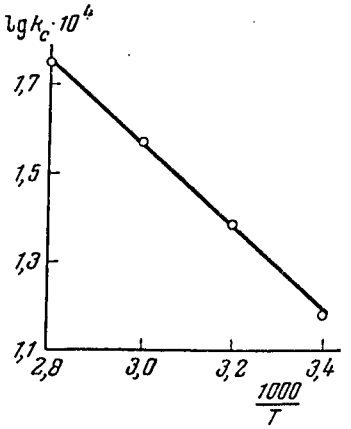


Рис. 7 Зависимость скорости саморастворения цинка от активности ионов водорода при разных температурах; *1* — при 20°; *2* — при 40°; *3*—60°; *4* — при 80°С

Рис. 8. Зависимость константы скорости саморастворения от обратной температуры

потенциалов. Кроме того, для цинка на участке спада перенапряжения потенциалы устанавливаются быстро (2—5 мин.), в то время как в опытах Я. М. Колотыркина и сотрудников для этого требовалось несколько часов. И, наконец, нижний участок кривых на цинке практически горизонтален, в то время как у Я. М. Колотыркина с сотрудниками угловые коэффициенты верхнего и нижнего прямолинейных участков имели одно и то же значение.

Наиболее вероятным объяснением резкого спада кривых является то, что при соответствующем снижении потенциала скорость саморастворения становится соизмеримой с током катодной поляризации, и потенциал падает до стационарного значения.

Участие саморастворения в катодном процессе должно, естественно, проявиться при тем бóльших плотностях тока, чем выше температура и активность серной кислоты, что в действительности и имеет место. Величину тока саморастворения i_c можно определить из формулы [1]:

$$\Delta\varphi = -\frac{RT}{F(\alpha_1 + \beta_2 z_2)} \frac{i_к}{i_c}, \qquad (3)$$

где $\Delta\varphi$ — сдвиг потенциала от стационарного значения; $i_к$ — плотность катодного тока; z_2 — валентность цинка; β_2 — дробный коэффициент для цинка и α_1 — дробный коэффициент для водорода.

Для этого нужно лишь определить на горизонтальных участках кривых рис. 2—5 значения плотностей тока, отвечающих небольшому (на-

пример, на 10 mV) сдвигу потенциала (перенапряжения) от стационарного значения. Полученные средние значения токов саморастворения приведены на рис. 7, как функция логарифма активности ионов водорода, откуда следует, что величина тока саморастворения и активность ионов водорода связаны уравнением [12]:

$$i_c = k_c a_{H^+}^m, \qquad (4)$$

где k_c — константа скорости саморастворения и m — постоянная, равная согласно теории замедленного разряда $\beta_2 z_2/\alpha_1 + \beta_2 z_2$. Константа m не зависит от температуры и равняется примерно 0,7; отсюда, так как $\alpha_1 = 0{,}5$, β_2 равно 0,6, что хорошо совпадает с данными В. В. Стендера [13].

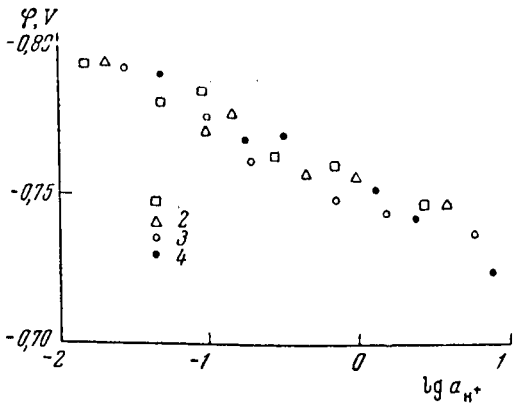


Рис. 9. Зависимость стационарных потенциалов от активности ионовводорода · *1* — при 20°; *2* — при 40°; *3* — при 60° и *4* — при 80°С

Уравнение (4) соблюдается в общем удовлетворительно во всех случаях, кроме концентрированных растворов при 80° С. В этих условиях определение тока саморастворения становится мало надежным.

Константа скорости саморастворения, определенная графически из рис. 7, растет с температурой по экспоненциальному закону, что следует из рис. 8, на котором отложен $\lg k_c \cdot 10^4$ против обратной температуры. Энергия активации процесса саморастворения цинка оказывается равной 4600 *кал/моль*.

Стационарные потенциалы, представленные в табл. 3, закономерно меняются с концентрацией серной кислоты. Если высказанное предположение справедливо, т. е. если потенциал определяется процессами ионизации цинка и разряда ионов водорода, то зависимость стационарного потенциала от активности кислоты должна выражаться уравнением [1]:

$$\varphi_c = \frac{RT}{F(\alpha_1 + \beta_2 z_2)} \lg a_{H^+} + \text{const}, \qquad (5)$$

т. е. угол наклона должен быть равен 35—41 mV (для температуры 20—80° С). Как видно из рис. 9, между φ_c и $\lg a_{H^+}$ действительно достаточно удовлетворительно соблюдается прямолинейная зависимость с угловым коэффициентов 25—30 mV. Совпадение между теоретическим и экспериментально установленным угловыми коэффициентами не является полным, но все же в первом приближении может, по-видимому, служить подтверждением формулы (5).

ВЫВОДЫ

1. Изучено перенапряжение выделения водорода на цинковом катоде в атмосфере водорода в интервале концентраций серной кислоты от 0,01 до 5 *N* при температурах 20, 40, 60, 80° С и в условиях, исключающих влияние загрязнений.

2. При больших силах поляризующего тока перенапряжение линейно зависит от логарифма плотности тока и не зависит от концентрации серной кислоты вплоть до 1 *N*, а затем начинает снижаться.

Угловые коэффициенты прямых имеют значения $2{,}3RT/\alpha F$, где α, независимо от температуры и концентрации, равно 0,5. Все количествен-

ные данные на этих участках поляризационных кривых соответствуют теории замедленного разряда ионов, если предположить, что имеет место равенство $i_к = i_1$.

3. Снижение плотности поляризующего тока ниже определенной величины приводит сначала к резкому спаду перенапряжения, а затем наступает независимость перенапряжения от плотности тока. Начало резкого спада перенапряжения происходит при тем больших плотностях тока, чем выше температура и концентрация серной кислоты, и не связано с потенциалом нулевого заряда цинка. Резкий спад перенапряжения объяснен началом заметного саморастворения цинка.

4. Определены скорости саморастворения цинка и показано, что скорость саморастворения как функция активности серной кислоты определяется степенным уравнением, вытекающим из теории замедленного разряда.

Константа скорости саморастворения растет с температурой по экспоненциальному закону. Энергия активации равна 4600 *кал/моль*.

5. Независимые от плотности тока потенциалы линейно сдвигаются в электроположительную сторону с увеличением логарифма активности ионов водорода. Угловой коэффициент прямых составляет 25—30 mV при теоретическом значении 35—41 mV, определяемом равенством $i_1 = i_3$.

Совпадение экспериментальных и теоретических значений не является полным, но в первом приближении может считаться удовлетворительным.

6. Из вышеизложенного следует, что вся совокупность полученных экспериментальных данных может быть удовлетворительно объяснена теорией замедленного разряда ионов.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила
5.V.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа и Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.
2. З. А. Иофа, Журн. физ. химии, 19, 117, 1945.
3. Я. М. Колотыркин и Л. А. Медведева, Труды Совещ. по электрохимии, Изд-во А Н СССР, Москва, 1953, стр. 369.
4. Я. М. Колотыркин и Н. Бунэ, Журн. физ. химии, 21, 581, 1947.
5. M. Knobel, P. Caplan a. M. Eiseman, Trans. Amer. Electrochem. Soc., 43, 55, 1923.
6. G. M. Westrip, Journ. Chem. Soc. (London), 125, 1122, 1924.
7. А. Г. Печерская и В. В. Стендер, Журн. физ. химии, 24, 856, 1950.
8. З. А. Иофа и К. П. Микулин, Журн. физ. химии, 18, 137, 1944.
9. Р. М. Васенин, Журн. физ. химии, 27, 882, 1953.
10. П. А. Ребиндер и Е. К. Венстрем, ДАН, 68, 329, 1949.
11. Е. А. Укше и А. И. Левин, Журн. физ. химии, 29, 223, 1955.
12. Я. В. Дурдин, Журн. общ. химии, 17, 862, 1947.
13. А. Г. Печерская и В. В. Стендер, Журн. прикл. химии, 23, 920, 1950.

THE EFFECT OF CURRENT DENSITY, TEMPERATURE AND SULFURIC ACID CONCENTRATION ON THE HYDROGEN OVERVOLTAGE ON ZINC

A. L. Rotinyan, N. P. Fedotieff and *Li Un Sok*
(*Leningrad*)

Summary

The hydrogen overvoltage on a zinc cathode in 0.01—5*N* sulfuric acid solution was studied at 20, 40, 60 and 80° C under conditions excluding the effect of impurities.

At high polarizing currents the overvoltage is linearly related to the logarithm of the current density and is independent of the sulfuric acid concentration up to 1*N*, after which it begins to fall.

The slopes of the straight lines have values of 2. $3RT/\alpha F$, where $\alpha = 0.5$ independently of the temperature and concentration. All quantitative data pertaining to these portions of the polarization curves, provided the equality $i_k = i_1$ holds, are in conformity with the slow ion discharge theory.

A lowering of the polarization current density below a certain value at first results in an abrupt fall in the overvoltage after which the overvoltage becomes independent of the current density. The current density at which the sharp decrease in the overvoltage sets in is the higher, the higher the temperature and the sulfuric acid concentration, the effect not being associated with the point of zero charge of the zinc. The sudden drop in overvoltage is explained by the beginning of a marked spontaneous dissolution of the zinc.

The rates of the spontaneous dissolution of the zinc have been determined and it has been shown that they are related to the sulfuric acid activity by an exponential function, as follows from the theory of the slow ion discharge.

The dissolution rate constant increases with the temperature in accordance with the exponential law, the energy of activation being 4600 *cal./mole*.

Independent of the current density the potentials are displaced to the electronegative side linearly with increase in the logarithm of the hydrogen ion activity. The slope of the lines is 25—30 mV., as compared to the theoretical value of 35—41 mV determined from the equality $i_1 = i_3$. The correspondence between the theoretical and experimental values is not quite complete, but may be considered satisfactory as a first approximation.

It follows from the aforementioned that in their entirety the experimental results may be satisfactorily explained by the slow ion discharge theory.