

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕМКОСТИ РТУТНОГО КАТОДА ПО СПАДУ ПОТЕНЦИАЛА ПОСЛЕ ВЫКЛЮЧЕНИЯ ПОЛЯРИЗУЮЩЕГО ТОКА

В. Э. Паст и З. А. Иофа

Одной из наиболее детально изученных электрохимических реакций является реакция катодного выделения водорода на ртути. Как было показано А. Н. Фрумкиным [1,2], полученные экспериментальные данные по зависимости перенапряжения водорода на ртутном катоде от плотности поляризующего тока и от состава раствора, могут быть объяснены только с точки зрения замедленности стадии разряда иона водорода в кислых растворах или молекулы воды в щелочных. Для проверки теории необходимо доказать правильность принимаемого допущения о низкой поверхностной концентрации адсорбированного водорода на ртути.

Методами исследования состояния поверхности электрода, в частности, электрокапиллярными измерениями [3], измерениями при помощи переменного тока [4—6] и измерением скорости падения потенциала после выключения тока [7], удалось действительно показать, что поверхность ртути в широком интервале катодных потенциалов практически свободна от адсорбированного водорода. Представляет интерес расширить область таких измерений до самых высоких катодных потенциалов. Если адсорбированный водород на электроде находится в равновесии с ионами водорода в растворе, как это принимается в некоторых теориях водородного перенапряжения, то заполнение поверхности водородом, находящимся при данном потенциале в равновесии с раствором, должно возрасти с ростом потенциала катода, и поэтому обнаружение адсорбированных атомов водорода при высоких поляризациях должно быть легче, чем при низких.

Измерение емкости электрода при высоких плотностях поляризующего тока по кривым спада потенциала предъявляет особые требования к измерительной аппаратуре. Как было показано [3], для определения емкости электрода представляет интерес начальная часть кривой спада, полученная за промежуток времени t , удовлетворяющий условию: $2,3 i_0 t \ll Cb$, где i_0 — плотность поляризующего тока, C — емкость электрода, b — коэффициент в уравнении Тафеля. В соответствии с вышеуказанным условием при $i_0 = 10^{-2}$ А/см² требуется определение потенциала электрода в течение 10^{-4} — 10^{-5} сек. после замыкания тока. Такие измерения сделались возможными благодаря применению электронных приборов.

В совершенствовании экспериментальной техники измерения спада потенциала через короткие промежутки времени после прекращения поляризации сыграли работы Хиклинга и Солта [8]. Н. А. Федотовым [7] были сняты кривые спада потенциала ртутного катода при помощи электронного осциллографа для интервала времени в несколько десятитысячных секунд. В исследуемом интервале плотностей поляризующего тока от $5 \cdot 10^{-5}$ до $6 \cdot 10^{-3}$ А/см² емкость, рассчитанная по кривым спада, имела постоянное значение, равное 18 — 20 мкФ/см². Это значение совпадает со значением емкости двойного электрического слоя ртутного электрода, полученным другими методами для более низких катодных потенциалов.

Целью настоящей работы является применение новой осциллографической установки для измерения спада потенциала электрода в короткие промежутки времени (10^{-3} — 10^{-5} сек.) после выключения поляризующего тока. В этих измерениях мы преследовали также цель определения емкости ртутного электрода для более высоких плотностей тока, чем это было сделано в ранее опубликованных работах [7]. Некоторые результаты этого исследования были опубликованы раньше [9].

Экспериментальная часть

Аппаратура и метод измерения. Применяемая в данной работе осциллографическая установка * дает возможность исследовать быстротекущий процесс спада потенциала электрода после выключения тока при разных скоростях развертки явления во времени в интервале времени t от 10^{-5} до 10^{-2} сек. Для измерения масштаба оси времени на линию развертки накладывается метка времени в виде точек; имеются три диапазона меток времени с расстоянием между метками 10^{-3} ; $0,9 \cdot 10^{-4}$ и 10^{-5} сек. и соответственно три поддиагона скорости развертки.

Изменяющееся во времени напряжение, подаваемое на вход осциллографа, усиливается при помощи четырехкаскадного усилителя с входным сопротивлением $100 \mu\Omega$. Калибровка оси потенциалов осуществляется при помощи дополнительной схемы, позволяющей подавать на вход осциллографа точно известную амплитуду переменного тока. При максимальном усилении напряжению в 1 mV на входе соответствует изображение длиной 10 мм на экране осциллографа. Усилитель пропускает без искажения частоты от 10 до $150\,000 \text{ гц}$.

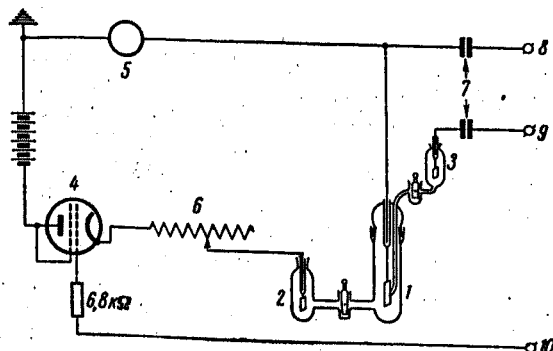


Рис. 1

Осциллограф имеет устройство для задержки начала процесса спада относительно начала развертки: импульс, разрывающий ток поляризации, задерживается на время, равное примерно 10% от длительности развертки. Это исключает возможность потери начальной части кривой спада потенциала.

Синхронизация начала развертки явления во времени и прерывания поляризующего тока осуществляется в специальной установке.

На рис. 1 приведена схема части установки, служащей для синхронизации начала развертки во времени, осуществления постоянной поляризации электрода и выключения тока в цепи. При нажатии кнопки на осциллографе возникающее отрицательное напряжение (около 40 V) после истечения времени задержки подается на сетку лампы (или эквивалентную ячейке схему калибровки). На рис. 1: 1 — исследуемый катод, 2 — анод, 3 — электрод сравнения, 4 — лампа 6ПЗ, 5 — многопредельный миллиамперметр класса 0,5, 6 — переменное сопротивление для регулировки тока, 7 — переключатель напряжения, применяемое для выключения тока в цепи.

Все части осциллографа питаются переменным током посредством блока питания, в котором размещена основная часть выпрямительных и стабилизирующих устройств. Для стабильной работы установки необходимо тщательное экранирование всех ее частей. Ячейка и принадлежащие к ней батареи питания, прибор для измерения тока и осциллограф, осциллографом и блоком питания были выполнены экранированными проводами.

Осциллограф имеет фотонасадку, снабженную дополнительным затвором, что дает возможность снимать несколько кривых на одном кадре пленки. Полученные осциллограммы расшифровывались при помощи измерительного микроскопического столика в проходящем свете. Измерения производились с точностью $0,01 \text{ мм}$.

Проверка работы установки, в частности проверка калибровки оси времени, производилась по измерению спада напряжения разряжающегося конденсатора, включенного вместо ячейки в схему, указанную на рис. 1. Одна из возможных эквивалентных схем состоит из конденсатора C , параллельно включенного сопротивления R_1 и последовательно включенного сопротивления R_2 .

* Основная часть установки — специальный катодный осциллограф был сконструирован инженером В. И. Процеровым, которому выражаем нашу благодарность за ценные советы при установлении и применении осциллографа.

Напряжение на пластинах конденсатора по прошествии времени t после размыкания тока во внешней цепи определяется уравнением

$$U = U_0 e^{-t/R_1 C}, \quad (1)$$

где U_0 — напряжение, соответствующее моменту $t=0$. Из уравнения (1) можно считать емкость конденсатора C , если известны U_0 , R_1 (измеряются непосредственно), а также U и t (определяются из кривой спада).

На рис. 2 и 3 даны две кривые спада напряжения конденсатора емкости $2 \mu F$, разряжающегося на сопротивление 1500Ω . Расстояние между метками на кривой рис. 2 равно 10^{-5} сек. и на кривой рис. 3 — $0,9 \cdot 10^{-4}$ сек.

Определение емкости конденсатора по кривой спада напряжения производилось в разных условиях скорости спада, скорости развертки, усиления и при разных значениях последовательного сопротивления R_2 . Условия проверки работы установки с конденсаторными схемами были выбраны так, чтобы они приблизительно соответствовали условиям работы с ячейкой.

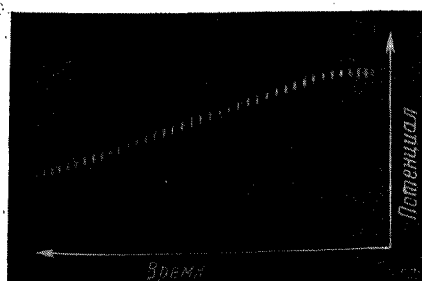


Рис. 2

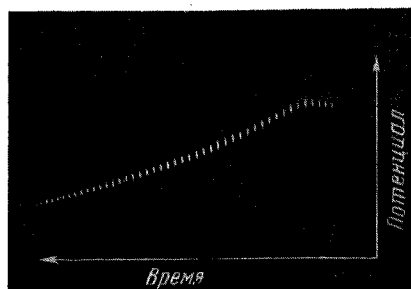


Рис. 3

Результаты определения емкости разряжающегося конденсатора позволяли сделать вывод, что ошибка определения емкости по кривым спада не больше $\pm 4\%$. Ошибка не зависит от условий измерений в интервале значений постоянной времени CR_1 от $1,5 \cdot 10^{-4}$ до 10^{-1} сек. и отношения R_2/R_1 , не превышающих единицы. Значения емкости, вычисленные для отдельных точек кривой спада в интервале времени t от 10^{-5} до 10^{-2} сек., не больше чем на 5% отличаются от среднего значения.

Измерения производились в ячейке, изготовленной из стекла «пирекс»; верхняя же часть, предназначенная для предварительной очистки раствора, была сделана из лабораторного стекла № 23.

Растворы готовились на дважды перегнанной воде. Серная кислота подвергалась двукратной перегонке, причем использовалась только средняя фракция. Растворы кислоты перед опытом очищались электролитически на катоде из амальгмированной меди и адсорбционным способом на большом платинированном платиновом электроде при пропускании водорода через раствор.

Все измерения производились в атмосфере водорода.

После погружения исследуемого электрода в ячейку и продувания водорода в течение 3—4 час. через всю ячейку очищенный и освобожденный от кислорода раствор перегонялся давлением водорода из сосуда для очистки в анодную и катодную части ячейки, а также в сосуд водородного электрода. При соприкосновении раствора с катодом включался ток в поляризационной цепи. Во время измерения кран, соединяющий катодную часть с анодной, был закрыт. Все краны и шлифы были залиты бидистиллятом. Измерения производились при комнатной температуре.

Потенциал электрода измерялся относительно водородного электрода в том же растворе компенсационным методом. После получения воспроизводимой кривой зависимости перенапряжения от логарифма плотности тока приступали к измерению спада потенциала после выключения тока. Кривые спада снимались при разных значениях плотности тока (i_0). Предварительно при каждой плотности тока электрод поляризовался в течение примерно 5 мин. Для каждого значения i_0 были сняты 3—5 кривых спада. Значения емкости воспроизводились в пределах 10% .

Вычисление емкости электрода по кривой спада потенциала. При выводе уравнения кривой спада

$$\Delta \eta = b \lg \left(1 + \frac{2,3 i_0 t}{Cb} \right). \quad (2)$$

предполагалось [10, 11], что емкость электрода C и коэффициент b в уравнении Тафеля остаются постоянными во всем интервале спада перенапряжения. Возможно, что это требование в условиях наших опытов выполняется недостаточно точно.

В настоящей работе емкость электрода рассчитывалась для разных моментов времени после прекращения поляризации по отдельным точкам кривой спада по формуле:

$$C = \frac{2,3i_0(t_2 - t_1)}{b} (10^{\Delta\eta_2/b} - 10^{\Delta\eta_1/b})^{-1}, \quad (3)$$

где $\Delta\eta_1$ и $\Delta\eta_2$ — значения спада перенапряжения по прошествии времени t_1 и t_2 после выключения тока. При выводе уравнения (3) сделано допущение о постоянстве C и b в интервале времени от t_1 до t_2 , которое выполнено, если $t_2 - t_1$ выбраны достаточно малым.

Результаты определения емкости ртути в 1 N растворе H_2SO_4 . В качестве ртутного электрода использовалась амальгамированная медная проволока с рабочей поверхностью 0,10—0,25 cm^2 . Амальгамированный электрод изготовлялся непосредственно

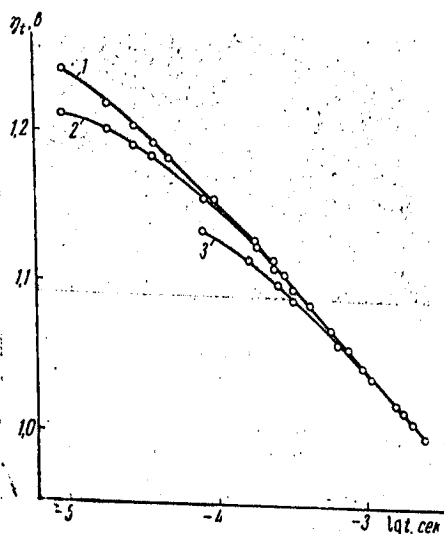


Рис. 4

перед каждым опытом. Поведение хорошо амальгамированной меди по отношению к реакции выделения водорода аналогично поведению чистой ртути [12]. Наши измерения показали, что процесс выделения водорода на амальгамированном медном электроде в 1 N H_2SO_4 характеризуется следующими значениями констант в уравнении Тафеля: $a = 1,390 - 1,395$ и $b = 0,112$ V. При сравнении этих результатов с данными З. А. Иофа и А. Н. Фрумкина [13] видно, что значение перенапряжения при одинаковой плотности тока в наших опытах примерно на 20 мВ ниже, чем на чистой ртути, а характер зависимости η_0 от $lg i_0$ в обоих случаях одинаков.

В таблице приведена часть результатов определения емкости ртутного катода по осциллограммам спада при разных значениях перенапряжения η_0 и плотности поляризуемого тока i_0 . Значения C в таблице являются средними из значений емкости, вычисленных для отдельных точек кривой спада.

i_0 , А/см ²	η_0 , мВ	C , мкФ/см ²	i_0 , А/см ²	η_0 , мВ	C , мкФ/см ²
1,25·10 ⁻¹	1298	16,8	1,96·10 ⁻³	1084	18,6
1·10 ⁻¹	1286	16,9	8·10 ⁻⁴	1040	17,4
9,8·10 ⁻²	1283	18,0	8·10 ⁻⁴	1040	18,0
7,8·10 ⁻²	1272	18,2	4,2·10 ⁻⁴	1008	18,5
2,65·10 ⁻²	1212	17,6	2·10 ⁻⁴	975	17,4
1,22·10 ⁻²	1173	17,4	2·10 ⁻⁴	975	16,8
4·10 ⁻³	1118	17,4			

Из полученных результатов можно сделать заключение, что емкость ртутного катода в интервале перенапряжений от 0,975 до 1,30V равняется в среднем 17,7 мкФ/см² с колебанием в пределах ± 1 мкФ/см². Она не зависит от плотности поляризующего тока в интервале i_0 от 2·10⁻⁴ до 1,25·10⁻¹ А/см². Значения емкости, полученные для отдельных моментов времени

после выключения тока, остаются постоянными в интервале t от 10^{-5} до $3 \cdot 10^{-3}$ сек.

На рис. 4 изображены некоторые кривые спада в координатах η_t — $\lg t$, где η_t означает величину перенапряжения через t сек. после размыкания тока. В интервале t , использованном в настоящей работе, только при достаточно высоких плотностях тока достигается область линейной зависимости η_t от $\lg t$. Линейные участки этих кривых совпадают между собой, независимо от значений i_0 . Наклон кривой в линейной области, как видно из рис. 4, близок к наклону кривой перенапряжения и составляет 0,11 V.

Обсуждение результатов

В условиях, рассматриваемых в данной работе, спад потенциала после выключения тока определяется электрохимическими процессами, протекающими на электроде после прекращения поляризации.

Омическое падение потенциала в растворе между поверхностью электрода и капилляром электролитического мостика очень быстро исчезает после размыкания цепи. Скорость исчезновения омического компонента потенциала может быть вычислена — она равняется скорости спада на-

пряжения конденсатора с емкостью $C' = \frac{1}{9 \cdot 10^{11}} \frac{D}{4\pi h}$, замкнутого на сопротивление $R = h/\kappa$, где D — диэлектрическая постоянная раствора, κ — удельная электропроводность раствора, h — расстояние между поверхностью электрода и капилляром электролитического мостика. Изменение омического компонента потенциала со временем после выключения тока определяется уравнением:

$$\Delta\varphi_t = \Delta\varphi_0 e^{-t/RC'} = \Delta\varphi_0 e^{-9 \cdot 10^{11} (4\pi\kappa/D)t}, \quad (4)$$

где $\Delta\varphi_0$ и $\Delta\varphi_t$ — величины омического падения потенциала до выключения и за t сек. после выключения тока. Принимая для 1N H_2SO_4 , $\kappa = 0,2 \text{ } \Omega \text{ см}^{-1}$, $D = 80$, расчет времени практически полного падения $\Delta\varphi_0$ по уравнению (4) дает величину примерно 10^{-10} сек. Непосредственными измерениями также показано [14], что омическое падение потенциала в хорошо проводящем электролите исчезает за промежуток времени $t < 5 \cdot 10^{-8}$ сек. Следовательно, спад омической составляющей потенциала не может влиять на рассматриваемый нами участок кривой спада потенциала, начинающийся с первой точки — отметки времени на осциллограмме.

Изменения концентрации раствора у поверхности электрода во время измерения кривых спада не могли влиять на полученные результаты, так как в условиях наших опытов, судя по кривой перенапряжения, концентрационной поляризацией по ионам водорода при прохождении тока можно было пренебречь.

Основное значение для определения зависимости потенциала от времени в данном случае имели изменения заряда двойного электрического слоя и количество адсорбированных атомов водорода на поверхности электрода после выключения тока. Величина C , вычисляемая по кривой спада, характеризует состояние поверхности электрода под током, она дает представление не только о накоплении зарядов в двойном слое, но и о накоплении на поверхности вещества (атомарного водорода), могущего в условиях опыта стать источником зарядов.

Если изменение потенциала после выключения тока обуславливается только изменением числа зарядов двойного слоя, то измеряемая величина является емкостью двойного электрического слоя $C_1 = \partial Q / \partial \varphi$, где ∂Q — изменение заряда двойного слоя и $\partial \varphi$ — соответствующее изменение потенциала электрода. Если же на электроде под током имеется атомарный водород, находящийся при заданном потенциале в равновесии с ионами водо-

рода в растворе, то в измеряемую величину C входит емкость по адсорбированному водороду $C_2 = -F\partial[H]\partial\phi$, где $\partial[H]$ — изменение поверхностной концентрации адсорбированного водорода в г-атомах. Емкость водородной обкладки намного превышает емкость двойного слоя. Из опыта следует, что C_1 равняется примерно $17 \mu F/cm^2$ [4—6], а C_2 составляет $1500—2000 \mu F/cm^2$ [15,16].

Для ртутного электрода в $1N H_2SO_4$ нами была получена величина емкости в среднем $17,7 \mu F/cm^2$. Она оставалась практически постоянной в рассматриваемом интервале потенциалов и времени. Это свидетельствует о том, что спад перенапряжения после выключения тока в этом случае обусловлен только разрядом ионов двойного слоя и что на поверхности электрода при поляризации не накапливается адсорбированный водород в количестве, доступном определению данным методом. Из наших измерений следует, что даже при перенапряжении $1,3 V$ заполнение поверхности ртути, т. е. отношение поверхностной концентрации атомарного водорода в предельно возможной концентрации не превышает двух-трех тысячных, так как появление атомов водорода в более высокой концентрации привело бы к заметному возрастанию емкости по сравнению с емкостью ртути, поверхность которой свободна от адсорбированного водорода.

Из уравнения (2) следует, что при

$$\frac{2,3i_0 t}{Cb} \gg 1, \quad (5)$$

$$\eta_t = a - b \lg \frac{2,3t}{Cb}, \quad (6)$$

где a — константа в уравнении Тафеля [3, 10]. Если выполнено условие [5], то кривая спада потенциала, описываемая уравнением (2), в координатах $\eta_t - \lg t$ оказывается прямой с наклоном, равным коэффициенту b в уравнении Тафеля. Кривая спада в области прямолинейной зависимости между η_t и $\lg t$ не должна зависеть от плотности поляризующего тока i_0 , если величины a , b и C остаются постоянными в рассматриваемом интервале значений η_t .

Как видно из кривых спада потенциала, приведенных на рис. 4, выражение (6) действительно подтверждается на опыте, что доказывает правильность основного уравнения спада перенапряжения после выключения тока.

В заключение выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за внимание и ценные указания при проведении настоящей работы.

Выводы

1. Разработана методика определения потенциала электрода через короткие промежутки времени после выключения поляризующего тока при помощи осциллографической установки.
2. Емкость ртутного катода в $1N H_2SO_4$, вычисленная из кривой спада, равняется $17,7 \pm 1 \mu F/cm^2$ видимой поверхности. Она остается практически постоянной в рассматриваемом интервале перенапряжений от $0,975$ до $1,30 V$.
3. Показано, что результаты измерения свидетельствуют об отсутствии адсорбированного водорода в количестве, доступном определению, на поверхности катодно поляризованной ртути даже при высоких перенапряжениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 10, 568, 1937.
2. А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 24, 244, 1950.
3. А. Н. Фрумкин, Acta phys. chim. URSS, 18, 23, 1943.
4. М. А. Проскурнин и А. Н. Фрумкин, Trans. Faraday Soc., 31, 110, 1935.
5. Т. И. Борисова и М. А. Проскурнин, Acta phys. chim. URSS, 4, 819, 1936.
6. D. C. Grahame, J. Amer. Chem. Soc., 63, 1207, 1941; 68, 301, 1946; Chem. Rev., 41, 44, 1947; J. Electrochem. Soc., 98, 343, 1951.
7. Н. А. Федотов, Ж. физ. химии, 25, 3, 1951.
8. A. Hickling, Trans. Faraday Soc., 33, 1540, 1937; A. Hickling and F. Salt, Trans. Faraday Soc., 36, 1226, 1940; 37, 450, 1941.
9. В. Э. Паст и З. А. Иофа, Докл. АН СССР, 106, 1050, 1956.
10. G. Armstrong and J. A. V. Butler, Trans. Faraday Soc., 29, 1261, 1933.
11. А. Н. Фрумкин, В. С. Багодский, З. А. Иофа, и Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов. Изд-во МГУ, Москва, 1952.
12. J. O. M. Voskris, Chem. Rev., 43, 525, 1948.
13. З. А. Иофа и А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 18, 268, 1944.
14. H. Fischer, M. Sert und G. Morlock, Z. Elektrochem., 59, 440, 1955.
15. А. Н. Фрумкин и А. И. Шлыгин, Изв. АН СССР, 773, 1936; А. И. Шлыгин и А. Н. Фрумкин, Acta phys. chim. URSS, 3, 791, 1935.
16. П. И. Долин и Б. В. Эшлер, Ж. физ. химии, 14, 886, 1940.

DETERMINATION OF THE CAPACITY OF THE MERCURY CATHODE
FROM THE FALL IN POTENTIAL AFTER SHUTTING OFF THE
POLARIZATION CURRENT

V. E. Past and Z. A. Iofa (Tartu)

Summary

A procedure has been developed for determining by means of an oscillographic arrangement the potential of an electrode within short time intervals after shutting off the polarization current. The arrangement has been used to study the state of a mercury surface during cathodic polarization in a 1 N H_2SO_4 solution.

The capacity of the mercury cathode as calculated from the oscillograms of the potential drop equals $17.7 \pm 1 \mu F/cm^2$ (visible surface). The capacity of the electrode remains practically constant over the overvoltage range 0.975 to 1.30 V and the time interval, from the moment of shutting off the current, of 10^{-5} to $3 \cdot 10^{-3}$ sec. The results of the measurements bear evidence of the absence even at high overvoltages of adsorbed hydrogen on the mercury surface in amounts capable of detection by this method.