

Электродные процессы и смачиваемость металлов

Современная теоретическая электрохимия связала проблему электролиза неорганических соединений с рядом новых проблем, изучение которых сильно продвинулось в последнее время. В частности к ним относятся проблемы перенапряжения водорода и зависимость смачиваемости от заряда поверхности металла. Новые теоретические исследования в этих областях еще не всегда могут быть непосредственно использованы на практике; однако во многих случаях они дают материал для выяснения физико-химических основ процессов, с которыми мы имеем дело на практике.

До последнего времени электрохимия представляла собой довольно консервативную дисциплину. Теория строилась на основе классических представлений Аррениуса и др. Наличие свободных элементарных электрических зарядов на ионах — эта характернейшая физическая особенность объектов, с которыми оперирует электрохимия, мало учитывалось в этих воззрениях. Особенно разительный пример в этом отношении является собой классическая теория сильных электролитов, которая точно так же подходила к рассмотрению ионных растворов, как это делается относительно растворов незаряженных молекул, применяя к растворам сильных электролитов закон действия масс и пренебрегая взаимодействием между зарядами ионов.

В течение последних 10 лет в электрохимии произошли большие сдвиги. На смену классической теории электролитов явилась теория Дебая и Гюккеля, которая учитывает электростатическое взаимодействие ионов между собой.

Аналогичный процесс перестройки происходит и в области теории электродных процессов, которые представляют наибольший интерес с точки зрения прикладной электрохимии. И здесь в отличие от всех теорий, которые мы имели раньше, современная теория в значительно большей мере учитывает наличие электрических полей около отдельных ионов и те своеобразные условия, которые создаются этими полями.

Такое введение в электрохимию молекулярных представлений специфического характера позволило в ряде случаев дать первые удовлетворительные объяснения процессов, имеющих основное практическое значение. Раньше эти процессы с количественной, а иногда и с качественной стороны были необъяснимы.

Рассмотрим здесь два упомянутых выше вопроса — перенапряжение (и в частности перенапряжение водорода) и зависимость смачивания от поляризации.

Перенапряжение водорода

Как известно, катодный разряд иона водорода при сколь угодно значительной плотности тока требует большей затраты электрической энергии, чем это можно было бы ожидать по термодинамическим расчетам. Иначе говоря, чтобы шло заметное выделение водорода, потенциал водорода должен значительно превышать равновесный потенциал водородного элект-

рода. Этот избыточный потенциал носит название перенапряжения водорода. Практическое значение перенапряжения водорода весьма велико. На нем основаны возможность использования свинцовыми аккумуляторами, применение ртути в качестве анода при электролизе поваренной соли, возможность осуществления электролитического восстановления трудно восстанавливаемых веществ и электролитического осаждения металлов из кислых растворов и т. д. С другой стороны, во многих процессах (например электролиз воды) перенапряжение водорода вызывает бесполезное увеличение затраты электрической энергии.

С точки зрения теории перенапряжение водорода представляет особый интерес, так как из всех ионов ион водорода является простейшим и процесс его разряда может быть изучен особенно полно.

Тафель (1) эмпирически установил, что величина перенапряжения η зависит от силы тока i по следующему соотношению:

$$\eta = a + b \ln i.$$

Здесь a и b — эмпирические константы. Константа a зависит от природы металла. Константа b для одного и того же металла имеет более или менее универсальный характер, т. е. почти не зависит от природы металла. Так показал Боуден и Райдиль (2), Баарс (3) и др., величина b колеблется для большинства металлов в пределах 0,10—0,120, в среднем 0,116. Это значит, что при увеличении силы тока в 10 раз потенциал электрода возрастает в среднем на 116 мВ.

Со времени работы Тафеля было сделано много попыток дать теоретическое объяснение перенапряжению при выделении водорода и в первую очередь теоретически вывести уравнение Тафеля. Первая теория, которая была предложена самим Тафелем, переносила проблему в область чисто химических соотношений, не учитывая специфической природы ионов — наличия свободных зарядов. По этой теории предполагалось, что при разряде ионов водорода мы имеем в первую очередь образование атомов водорода. Эти атомы образующиеся на поверхности металла, с известной скоростью соединяются между собой в молекулы. Такая рекомбинация атомов не поспевает за процессом образования атомов водорода из ионов, т. е. является более медленным процессом в реакции, происходящей на катоде. Вследствие этого происходит некоторое накопление атомов водорода на поверхности катода.

Увеличение концентрации атомов водорода вызывает увеличение электролитической упругости растворения водорода вследствие чего повышается потенциал электрода, что и получается перенапряжение. Эта теория получила сильное подтверждение, когда был открыт атомарный водород. Оказалось, что рекомбинация атомов водорода в молекулы действительно катализируется особенно сильно теми металлами, на которых водород при электролизе выделяется с малым перенапряжением.

ло объяснено. Существовала теория, предложенная [1], согласно которой пузырьки прижимаются к электроду не только силами, которые вызывают катафорез коллоидов, но и теми же силами, которые вызывают катафорез коллоидов. Мы не будем здесь подробно развигать эту теорию, а лишь отметим, что ее доказательство очень легко. Отметим, что при тех концентрациях электролита, в которых производится электролиз, вообще практически никакого катафореза не может быть.

В действительности мы здесь имеем совершенно другое явление. Величина пузырька, при которой он отрывается от электрода, зависит от поверхностного натяжения между металлом и раствором.

Вначале случай маленького пузырька, прочно держащегося на электроде. Краевой угол θ (рис. 2), под которым пузырек сидит на металле, зависит от соотношения поверхностных натяжений на всех трех границах между металлом и раствором (σ_{12}), между металлом и пузырьком (σ_{13}) и между раствором и пузырьком (σ_{23}). Например чем меньше поверхностное натяжение (σ_{12}) на границе металл — раствор, тем больше сжимается основание пузырька, тем меньше краевой угол пузырька. Из элементарной теории капиллярности следует, что:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{12}}{\sigma_{23}}$$

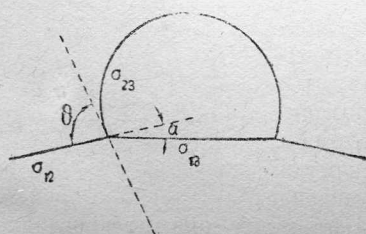


Рис. 2

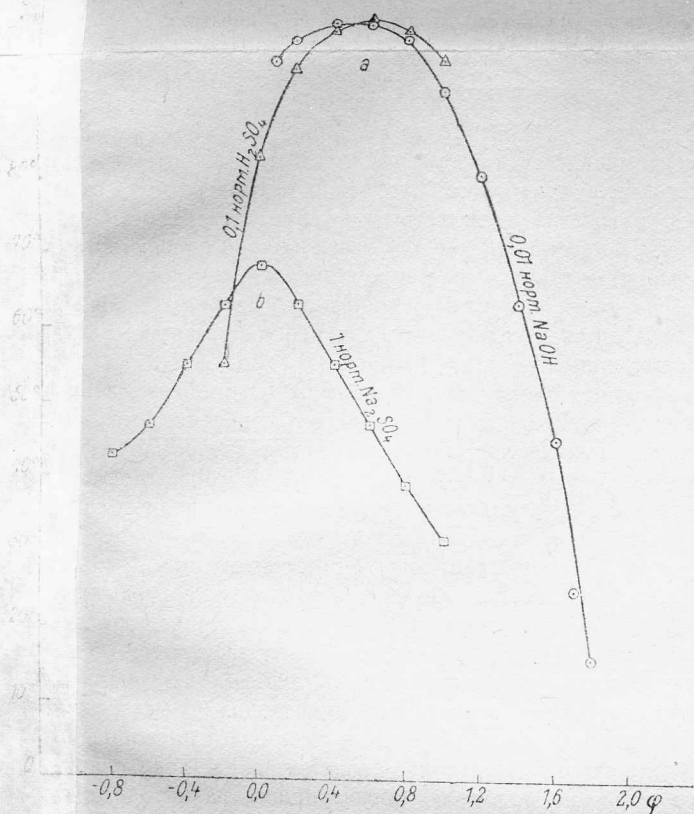


Рис. 3

При значительной поляризации электрода, как известно, поверхностное натяжение (σ_{12}) между металлом и раствором уменьшается. Вследствие этого уменьшается и краевой угол пузырька. Действительно σ_{23} не зависит от поляризации электрода, а σ_{13} , как показывает опыт, изменяется при поля-



Рис. 4а

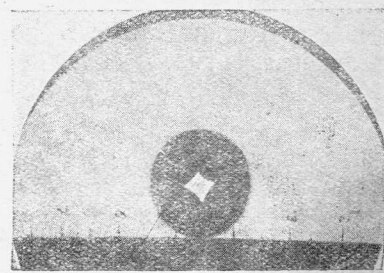
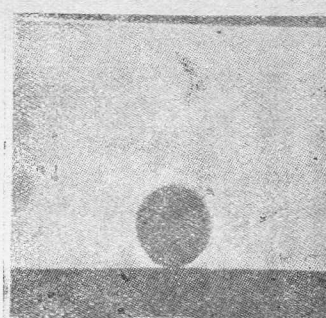


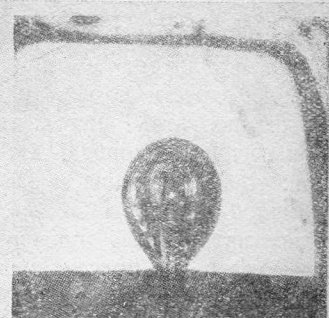
Рис. 4б

ризации гораздо меньше, чем σ_{12} . Таким образом изменение величины угла определяется изменением σ_{13} . Такие изменения краевого угла от поляризации очень легко наблюдать на ртутном электроде (рис. 3). На рисунке изображена кривая зависимости краевого угла пузырька от поляризации электрода (8).

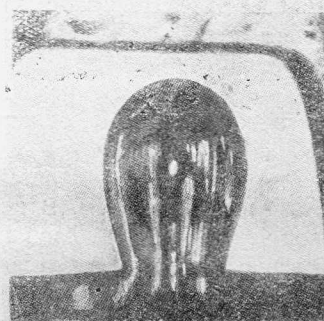
Как влияет величина краевого угла на легкость отрыва пузырька? Предположим для простоты, что мы наблюдаем отрыв пузырька от горизонтальной поверхности электрода. Какие силы действуют на пузырек, пока он еще находится в равновесном состоянии на электроде? Гидростатическое давление стремится поднять пузырек вверх, как тело более легкое, чем вода. Кроме того давление газа в пузырьке отталкивает пузырек от электрода. С другой стороны, сила поверхностного натяжения между раствором и газом стремится удержать пузырек на электроде. Сила эта приложена по окружности основания пузырька. Однако не вся сила поверхностного натяжения оказывается в этом случае эффективной. Против сил, влекущих пузырек вверх, действует только вертикально направленная, составляющая сила поверхностного натяжения. Поэтому, если краевой угол близок к 90° (рис. 4а), то пузырек прочно держится на электроде, а если угол мал (рис. 4б), то лишь малая часть силы поверхностного натяжения используется на удержание пузырька на электроде и кроме того при уменьшении угла сужается основание пузырька (при том же объеме), уменьшается периметр основания



$\theta = 18^\circ$



$\theta = 53^\circ$



$\theta = 75^\circ$



$\theta = 97^\circ$

Рис. 5

пузырька, следовательно уменьшается и сила, удерживающая пузырек на электроде.

Таким образом чем больше краевой угол, тем большей величины может достигнуть пузырек, прежде чем оторваться от электрода под действием силы тяжести и давления. На рис. 5 даны фотографии пузырьков, снятые непосредственно перед моментом отрыва от электрода; ясно видна зависимость величины отрывающегося пузырька от краевого угла. На рис. 6 дана кривая для той же зависимости для различных металлов — ртути, платины и серебра. На оси ординат показаны диаметры отрывающихся пузырьков. Размеры пузырька в момент отрыва от электрода являются таким образом функцией краевого угла. Краевой угол, в свою очередь, является функцией поляризации (см. выше); функция эта имеет приблизительно параболический вид. Поэтому понятно, что и зависимость величины отрывающегося пузырька от поляризации имеет параболический вид (рис. 7). На этой кривой не все точки получены при помощи пузырьков газа, выделенного электролитически. При поляризациях, при которых водород электролизом выделить нельзя, пузырек садился на электрод механически и затем постепенным увеличением поляризации краевой угол уменьшался настолько, чтобы пузырек оторвался. При этом наблюдался потенциал, при котором произошел отрыв пузырька данной величины. Таким образом удалось экспериментально получить кривую для всех значений потенциала.

С такой точки зрения легко объяснить все описанные выше явления: в щелочном растворе водород выделяется при высоком катодном потенциале, при котором краевой угол имеет очень малую величину (рис. 3). Поэтому от электрода легко отрываются очень мелкие пузырьки. Наоборот, на аноде кислород в щелочной среде выделяется при невысоком анодном потенциале, а потому краевые углы велики и размер отрывающихся пузырьков значителен.

В кислом растворе выделение водорода идет при значительно более низком катодном потенциале, соответствующем области максимума кривой краевых углов пузырьков. Поэтому от катода в кислом растворе отрываются крупные пузырьки водорода.

Размер пузырька, отрывающегося при заданной величине краевого угла, можно вычислить и теоретически. Это было

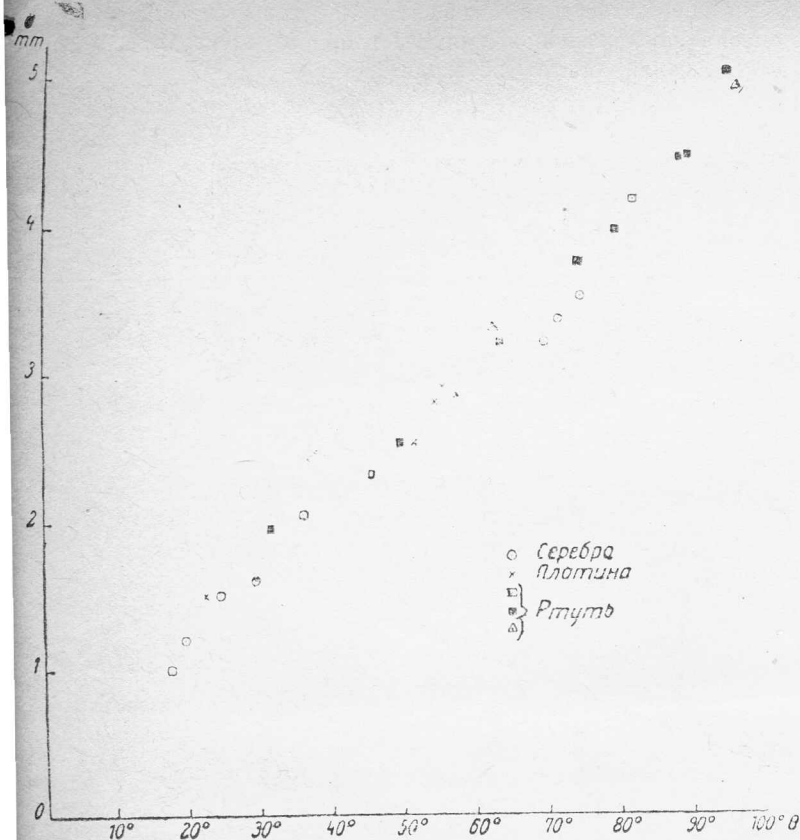


Рис. 6

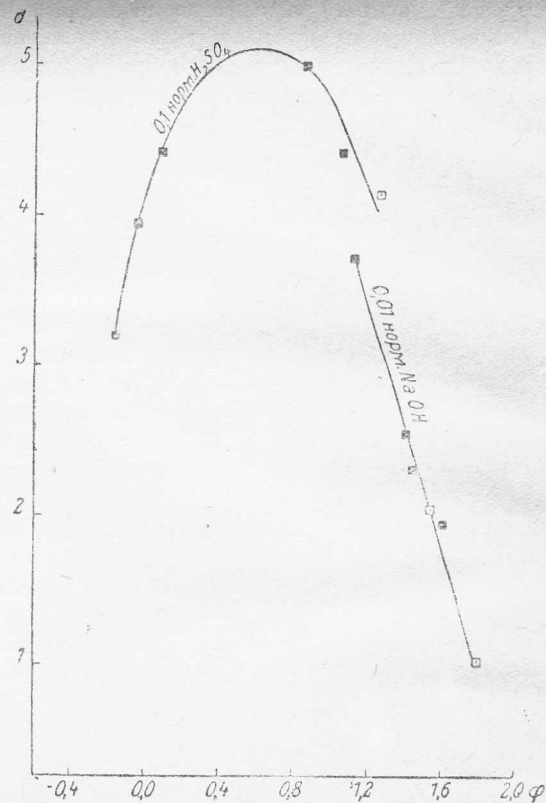


Рис. 7

сделано Ворком (9), который работал над совсем иной лемой — над проблемой флотации. Эти вычисления (возможность определить, при каком размере частиц руды (данном краевом угле) они начинают отрываться от пузырьков и падать вниз. Хотя наши работы велись одновременно совершенно независимо, наши экспериментальные данные отрыва пузырьков (см. выше) хорошо укладываются в теоретически полученную кривую Ворка.

Таким образом с точки зрения электрокапиллярной теории легко объяснить не только качественно, но и количественно, почему при электролизе в различных условиях выделяются пузырьки разного размера.

Величиной краевого угла определяется наличие или отсутствие ячеек на гальванических осадках, например на электролитическом цинке (10).

Совершенно аналогичное объяснение получила проблема обезжиривания металла (11). Для получения поверхности металл подвергают сильной катодной поляризации. При этом с поверхности удаляются все органические вещества, в том числе и жировые.

Рассмотрим сперва поведение капли масла на поверхности ртутной. Оказывается, что капля ведет себя примерно так же, как и пузырек газа: при потенциалах электрода соответствующих максимуму электрокапиллярной кривой краевой угол капли имеет максимальное значение; при увеличении потенциала в катодную или анодную сторону от этого краевой угол уменьшается. В случае например капли вазелинового масла наблюдается гораздо более резкие изменения краевой угла, чем в случае пузырька: угол капли меняется примерно от 180° до 15° (рис. 8). Понятно, что при достаточно малом угле капля вытянется, разорвется и на электроде останется лишь небольшой остаток капли. Этот остаток, в свою очередь, тягивается и разрывается при еще более высоком потенциале (рис. 9 (a, b, c, d) изображена капля при растущем потенциале (e, f, g, h) — в момент разрыва. Наконец маленькая капля (рис. 10) при значительном потенциале электрода соответственно маленьком краевом угле отрывается полностью, не оставляя на электроде никаких остатков. Так постепенно удаляется вазелиновое масло с чистой поверхности ртутной.

При техническом катодном обезжиривании процесс идет так гладко. На шероховатой и сильно загрязненной

твердого металла наблюдается некоторый гистерезис при изменении величины краевого угла: изменение угла от от изменения потенциала. Даже при значительной по- ации капелька не отрывается от электрода, только „вста- делается выше и менее широкой вследствие уменьшения

угла. Здесь на помощь приходят пузырьки водорода, выделяющегося на катоде. Соотноше- ние поверхностных на- тяжений на границах между газом, раство- ром и маслом таково, что пузырек, случайно попавший на границу между каплей и раство- ром, прочно удержи- вается на этой границе (рис. 11). Такой пузы- рек быстро растет за счет водорода, пересы- щающего раствор вбли- зи электрода.

Достигнув достаточ- ной величины, пузырек настолько увеличивает подъемную силу капли, что преодолевается гистерезис изменения краевого угла или просто капля вытягивается и разрывается по се-

реднее и капля вместе с пузырьком удаляется с электрода. Есть еще ряд явлений того же порядка, что и описанные выше. Чтобы их яснее понять, надо дать здесь более точную формулировку. Почему при заряджении поверхности пузырек газа, капля масла отрываются от поверхности? Это проис- потому, что при заряджении поверхности улучшается смачиваемость поверхности металла водой. При этом вода смачивает с поверхности все вещества (масло или газ), кото- рые преграждали ей доступ к поверхности. При создании достаточно сильного электрического поля в двойном слое про- сходят полное смачивание металла и полное вытеснение с поверхности всех веществ с малой диэлектрической постоян-

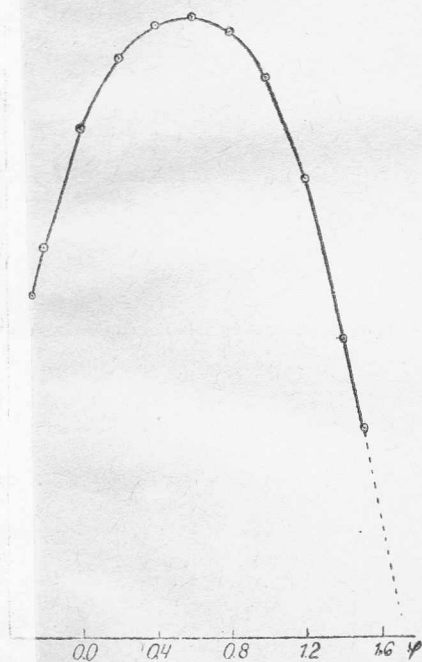


Рис. 8

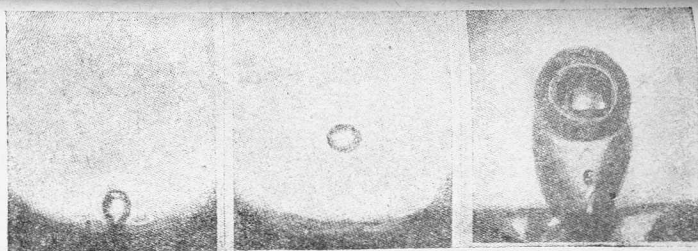


Рис. 10

Рис. 11

ной, точно так же как диэлектрик с большой диэлектрической постоянной втягивается в пространство между обкладками заряженного конденсатора. Это явление — увеличение смачиваемости от поляризации имеет большое практическое значение. Кроме приведенных случаев можно указать на тот факт, что при поляризации электрода раствор начинает „ползти“ в такие места, куда без поляризации он не мог бы проникнуть.

Так, при поляризации ртутного электрода раствор глубоко проникает в щели между ртутью и стеклом сосуда, в котором находится ртуть. Особенно ярко увеличение при поляризации сказывается на графитовых и угольных анодах. При достаточно сильной поляризации наблюдается набухание графита, зависящее от проникновения раствора в мельчайшие трещинки и поры. Это явление было изучено в ряде послед- них работ. Особенно ясно оно наблюдалось в случае при- родного графита. При анодной поляризации кристаллического графита наблюдается чрезвычайно своеобразное явление: кри- сталлы распадаются на отдельные листочки. Это значит, что электролит проникает по плоскостям спайности графита в том случае, когда при помощи сильной поляризации мы дела- ем графит хорошо смачиваемым. Таким образом с нашей точки зрения основной причиной разрушения графитовых анодов (по крайней мере первой стадии разрушения) являет- ся увеличение смачиваемости от поляризации.

Для подтверждения этого взгляда аспирантом I МГУ Чугу- новым было произведено измерение краевых углов пузырька на графитовом электроде при умеренных поляризациях. И в этом случае также была получена кривая, аналогичная кри- вой краевых углов пузырька на ртути. Рассмотрение вопроса о значении изменения смачиваемости угольных анодов при анодной поляризации в процессе хлорного электролиза в за- дачу данной статьи не входит.

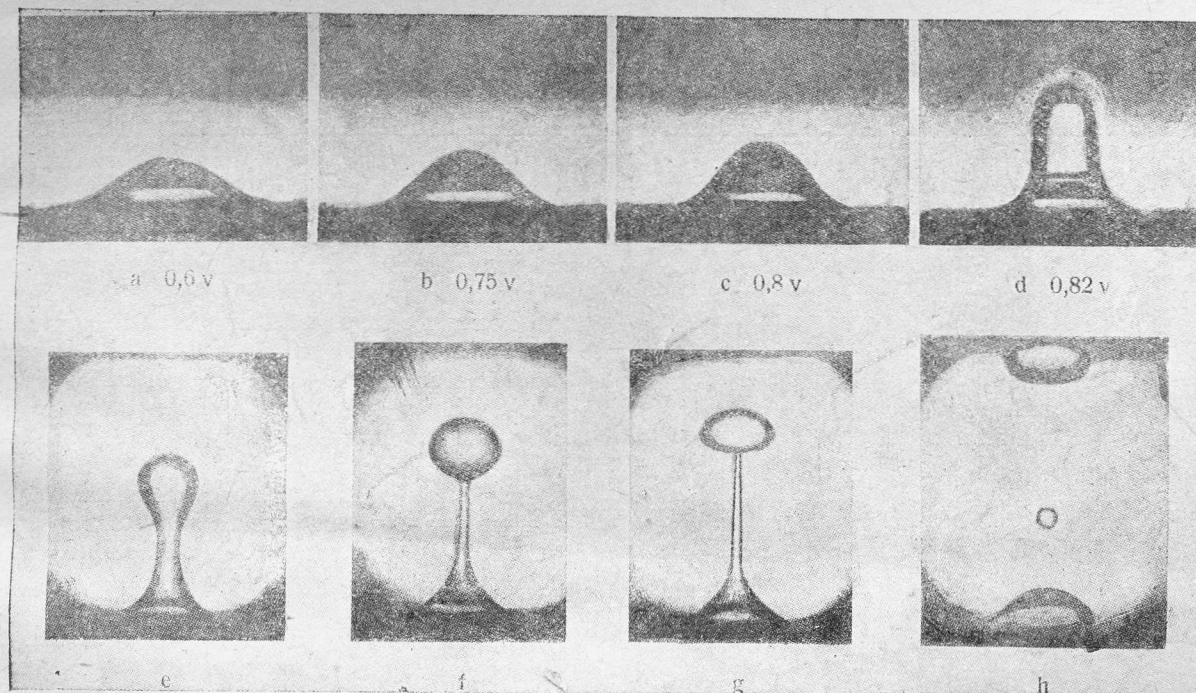


Рис. 9

Конечно в настоящее время еще нельзя дать детальной теории всех относящихся сюда явлений, так как они по своей природе весьма сложны. Но можно с уверенностью сказать, что основой для теоретического объяснения подобных явлений должна служить смачиваемость и ее зависимость от электрического заряда поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tafel, Z. Phys. Chem. 34, 187 (1900).
2. F. P. Bowden и E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. (A) 120, 59 (1928).
3. E. Baars, Sitzungsber. Ges. Beförd Naturw. zu Marburg, 63, 213 (1928).
4. T. Erdey-Gruz и M. Volmer, Z. Phys. Chemie 150, 203 (1930).
5. T. Erdey-Gruz и Kromrey, Z. Phys. Chemie 157, 213 (1931).
6. T. Erdey-Gruz и M. Volmer, loc. cit.; F. Bowden и E. Rideal loc. cit; A. Frumkin.
7. A. Frumkin, Z. Phys. Chemie 164, 121 (1933).
8. A. Coehn und Neumann. Z. Physik. 20, 54 (1923).
9. А. Фрумкин, Городецкая, Кабанов и Некрасов. „Журн. физ. хим“. 3, 352 (1921);
Городецкая и Кабанов, „Журн. физ. хим.“ 4, 530 (1933).
10. Wark. Journ. Phys. Chem. 37, 623 (1933).
11. Б. Кабанов и А. Фрумкин. „Журн. физ. хим“. 4, 530 (1933).
12. Б. Кабанов. „Журн. физ. хим“. 4, 549 (1933).

Л. Якименко
Гипрохим