

Член-корреспондент АН СССР В. Г. ЛЕВИЧ, Ю. А. ЧИЗМАДЖЕВ,
Ю. Г. ЧИРКОВ

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ КРИВЫЕ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ, ЧАСТИЧНО ПОГРУЖЕННЫХ В РАСТВОР ЭЛЕКТРОЛИТА

В последнее время возрос интерес к вопросам, связанным с токообразованием на электродах, частично погруженных в раствор электролита. Это связано с тем, что в подобных системах можно изучать процессы, происходящие в газовых пористых электродах. Однако до сих пор предполагалось^(1,2), что генерация тока полностью определяется диффузией реагента через пленку и мениск электролита, образующиеся на поверхности электрода. Простые оценки тем не менее показывают, что в большинстве практически интересных случаев⁽³⁾ значительные области электродов работают не в диффузионном режиме.

Рассмотрим частично погруженный в раствор электролита гладкий электрод, на поверхности которого имеется пленка * электролита толщиной Δ и длины l (рис. 1). Водород из газовой фазы диффундирует через пленку

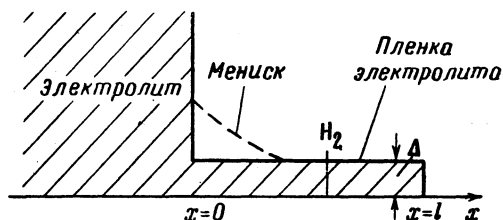


Рис. 1

и адсорбируется на электроде, где происходит электрохимическая реакция. Предположим, что адсорбция является быстрым процессом. Тогда достаточно учесть следующие две кинетические стадии:

$$i_{\text{диф}} = \frac{2FDH\rho}{\Delta} (1 - C_0), \quad (1)$$

$$i_{\text{разр}} = \alpha i_0^{(p)} [V C_0 e^{\bar{\varphi}} - e^{-\bar{\varphi}}], \quad (2)$$

где $i_{\text{диф}}$ — плотность диффузионного тока молекул H_2 к поверхности электрода, $i_{\text{разр}}$ — плотность тока электрохимического разряда, F — число Фарадея, D — коэффициент диффузии H_2 в электролите, H — постоянная Генри, ρ — давление газа, $C_0 = \frac{C}{H\rho}$, где C — концентрация H_2 у поверхности электрода, $i_0^{(p)}$ — равновесный относительно давления ток обмена, $\bar{\varphi} = \frac{e\varphi}{2kT}$ — безразмерная поляризация электрода, e — заряд электрона, φ — поляризация, α — коэффициент шероховатости (отношение истинной поверхности электрода к видимой).

В стационарном состоянии $i_{\text{диф}} = i_{\text{разр}}$, так что, исключая из (1) и (2) концентрацию C_0 , получим уравнение**

$$\frac{d^2 \bar{\varphi}}{dx^2} = \frac{1}{2l_{\Delta}^2} \left[V \sqrt{\frac{e^{4\bar{\varphi}}}{4v^2} + \frac{e^{\bar{\varphi}}}{v} + e^{2\bar{\varphi}} - \left(\frac{e^{3\bar{\varphi}}}{2v} + e^{-\bar{\varphi}} \right)} \right] = \frac{\Phi(\bar{\varphi}, v)}{2l_{\Delta}^2} \quad (3)$$

с граничными условиями, $\bar{\varphi}|_{x=0} = \bar{\varphi}_0$, $\frac{d\bar{\varphi}}{dx}|_{x=l} = 0$, где $l_{\Delta} = V \lambda \Delta kT / \alpha e i_0^{(p)}$ — характерная длина задачи, λ — удельная электропроводность электролита, $v = \frac{2FDH\rho}{\Delta \alpha i_0^{(p)}}$ — характерный параметр задачи.

* Ниже будет показано, какие изменения в результаты вносит наличие мениска.

** Уравнение (3) справедливо при условии, что в системе имеется конвекция.

Получить точное решение уравнения (3) не удастся. Поэтому рассмотрим следующие частные случаи.

1. Режимом замедленного разряда назовем тот режим, когда генерация тока во всей пленке определяется электрохимической кинетикой. Условия наступления такого режима, очевидно, должны определяться отношением предельного диффузионного тока к току обмена (т. е. ν) и потенциалом $\bar{\varphi}_0$, заданным на входе. Из правой части (3) следует, что искомый критерий имеет вид: $\bar{\varphi}_0 \leq \bar{\varphi}_{10} = \frac{1}{3} \ln \frac{\nu}{5}$. Если последнее условие выполнено, то уравнение (3) приобретает простой вид

$$\frac{d^2 \bar{\varphi}}{dx^2} = \frac{1}{l_\Delta^2} \operatorname{sh} \bar{\varphi} \quad (4)$$

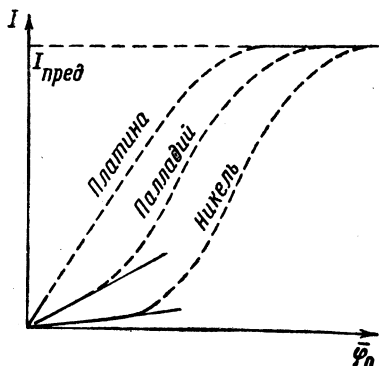


Рис. 2

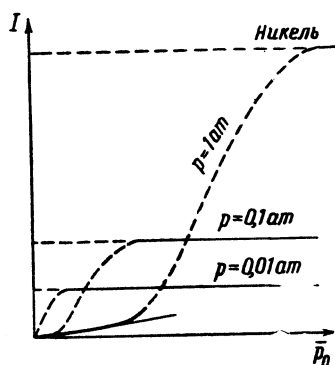


Рис. 3

и решение его хорошо известно; в частности, если $l \gg l_\Delta$,

$$I = 8 \sqrt{\frac{\lambda k T \Delta \alpha i_0^{(p)}}{e}} \frac{\operatorname{th} \bar{\varphi}_0 / 4}{1 - \operatorname{th}^2 \bar{\varphi}_0 / 4}, \quad (5)$$

где I — ток, генерируемый в пленке. Поскольку поляризации электрода не могут быть меньше нуля, режим замедленного разряда возможен только при $\nu > 5$. В табл. 1 приведены значения ν и $\bar{\varphi}_{10}$ для никеля, палладия и платины при $\Delta = 1 \mu$. Из полученных данных следует, что этот режим осуществляется на никеле и палладии, но на платине не реализуется. На платине при сколь угодно низких поляризациях осуществляется смешанная кинетика. Начальные участки поляризационных кривых (кроме случая Pt) на рис. 2—4 получены с помощью решений (5), а область их применимости по потенциалам ($\bar{\varphi}_{10}$) приведена в табл. 1. Можно показать, что для платины при $\bar{\varphi}_0 \ll 1$ уравнение (3) имеет вид

$$\frac{d^2 \bar{\varphi}}{dx^2} = \frac{2\nu}{1 + 2\nu} \frac{\bar{\varphi}}{l_\Delta^2} \quad (6)$$

и

$$I = 2 \sqrt{\frac{\lambda k T \Delta \alpha i_0^{(p)}}{e}} \sqrt{\frac{2\nu}{1 + 2\nu}} \bar{\varphi}_0. \quad (7)$$

Чем активнее в электрохимическом отношении электрод, тем круче растет в начале координат поляризационная кривая и тем уже область потенциа-

Таблица 1*

	ν	$\bar{\varphi}_{10}$, МВ	$\bar{\varphi}_{20}$, В
Никель	97,5	65	1,2
Палладий	9,75	15	0,85
Платина	0,975	—	0,8

лов, где весь электрод работает по электрохимическому механизму. При дальнейшем увеличении поляризации $\bar{\varphi}_0$ в области малых x наступает режим смешанной кинетики, а затем режим предельного диффузионного тока. При этом область, где реализуется замедленный разряд, с ростом $\bar{\varphi}_0$ оттесняется вправо.

2. Предельный диффузионный режим осуществляется при конечных l . Он наступает при достаточно высоком потенциале на

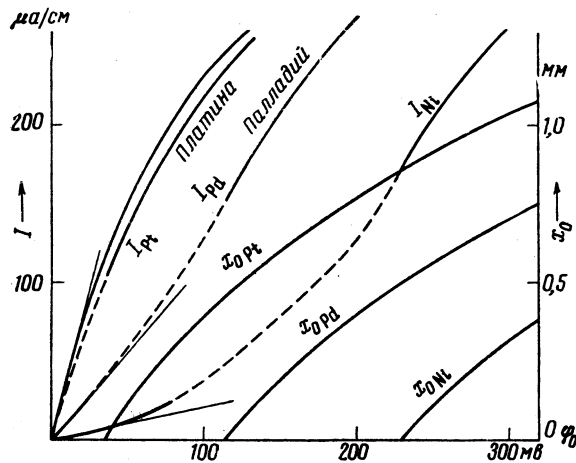


Рис. 4

правом конце пленки, а именно $\bar{\varphi}_l \geq \bar{\varphi}^*$, где $\bar{\varphi}^*$ равна наибольшей из двух величин: $\bar{\varphi}_1^* = \frac{1}{3} \ln 40$ и $\bar{\varphi}_2^* = \frac{1}{2} \ln 40v^2$. В этих условиях $\Phi \equiv v = \text{const}$; решая уравнение (3), найдем ту начальную поляризацию $\bar{\varphi}_{20}$, начиная с которой реализуется предельный диффузионный режим:

$$\bar{\varphi}_{20} = \bar{\varphi}^* + \frac{v}{4} \left(\frac{l}{l_\Delta} \right)^2. \quad (8)$$

Полный предельный ток имеет простой вид

$$I = I_{\text{пред}} = \frac{2FDH\rho}{\Delta} l. \quad (9)$$

Величина I , конечно, не зависит от природы электрода, которая сказывается, однако, на потенциале $\bar{\varphi}_{20}$ (рис. 2 и табл. 1). Чем активнее электрод, тем раньше наступает режим предельного диффузионного тока. Характер кривых на рис. 2—4 определяется величиной v , которая зависит от нормальности раствора (D и H), давления газа, толщины пленки, степени шероховатости α и природы электрода ($i_0^{(p)}$). Например, увеличив в 10 раз α для никеля, мы перейдем от кривой (3) к кривой (2) на рис. 2. Далее, увеличивая давление, мы увеличиваем и предельный ток, и величину $\bar{\varphi}_{20}$, что иллюстрирует рис. 3 (табл. 2).

Таблица 2*

p , атм	v	Φ_{10} , мВ	Φ_{20} , В	$I_{\text{пред}}$, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
1	97,5	65	1,2	875
0,1	9,75	15	0,29	87,5
0,01	0,975	—	0,10	8,75

* При вычислении данных табл. 1 и 2 предполагалось, что $\alpha = 3$, $T = 300^\circ \text{K}$, $\lambda = 1 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $D = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$, $H = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ г} \cdot \text{ат}/\text{см}^3 \cdot \text{атм}$, $p = 1 \text{ ат}$, $l = 3 \text{ мм}$; $i_{0\text{Pt}}^{(p)} = 10^{-3} \text{ а}/\text{см}^2$, $i_{0\text{Pd}}^{(p)} = 10^{-4} \text{ а}/\text{см}^2$, $i_{0\text{Ni}}^{(p)} = 10^{-5} \text{ а}/\text{см}^2$.

3. Смешанным режимом назовем такой режим, когда на левом конце пленки кинетика определяется предельным диффузионным током, а на правом конце реализуется замедленный разряд. Этот режим имеет место только в случае достаточно длинных пленок. Кроме того, должно быть $\bar{\varphi}_0 \geq \bar{\varphi}^*$ и $v \geq 5$. Решение задачи в этом случае получается в результате смыкания в определенной точке x_0 выражений, справедливых при малых (диффузия) и больших (замедленный разряд) x . Полный ток имеет вид *

$$I = I_{\text{диф}} + I_{\text{разр}} = \frac{2FDH\rho}{\Delta} x_0 + 8 \sqrt{\frac{\lambda k T \Delta \alpha i_0^{(p)}}{e}} \frac{\text{th } \bar{\varphi}'/4}{1 - \text{th}^2 \bar{\varphi}'/4}, \quad (10)$$

где

$$\bar{\varphi}' = \text{arsh } \frac{v}{2}.$$

* В случае платины следует заменить второй член в выражении (10) согласно формуле (7); кроме того, $\bar{\varphi}'_{\text{платины}} = (1 + 2v)/4$.

Длина диффузионной области x_0 , которая определяется сложным аналитическим выражением, представлена графически на рис. 4 как функция потенциала. Величина $\bar{\varphi}'$ от $\bar{\varphi}_0$ не зависит, так что второе слагаемое в (10), отвечающее области замедленного разряда, дает постоянный вклад в полный ток. Зависимость I от потенциала, которая полностью определяется первым слагаемым, представлена на рис. 4. Участки кривых, намеченные пунктиром, получены интерполированием выражений (5), (7) и (10), справедливых при малых и больших потенциалах соответственно (сплошные участки кривых). Таким образом, в зависимости от активности электрода, поляризационные кривые имеют качественно различную форму. В отличие от кривой для платины, зависимости для палладия, и особенно никеля, характеризуются наличием точки перегиба.

На рис. 4 для сравнения приведена поляризационная кривая, полученная теоретически в работе (1). Как видно из рисунка, эта кривая приближенно совпадает с (10) для случая платины, но существенно отличается от кривых для никеля и палладия.

Уже отмечалось, что смешанный режим реализуется лишь для достаточно длинных пленок, а именно $l \geq l_{\Delta} \left(1 + \frac{2}{\sqrt{v}} \sqrt{V_{\bar{\varphi}_0 - \bar{\varphi}'}}\right)$. Поскольку в этом случае $x_0 \sim \sqrt{V_{\bar{\varphi}_0}}$, полный ток не выходит на предельное значение, которое должно наблюдаться (см. рис. 2) для пленок малой длины.

В заключение оценим тот вклад, который вносит в токообразование мениск. Можно показать, что практически при всех поляризациях электрода $\bar{\varphi}_0$ почти весь мениск работает в диффузионном режиме. Тогда ток, генерируемый в мениске, равен

$$I_{\text{мен}} = 2FDH\rho \int_0^h \frac{dx}{\delta(x)} = 2FDH\rho\Psi, \quad (11)$$

где h — длина мениска, $\delta(x)$ — переменная толщина мениска. Если $\delta(x)$ имеет вид параболы, то $\Psi \sim 1$ и $I_{\text{мен}} \sim 1 \mu\text{а/см}$. Таким образом, ток, генерируемый в мениске, крайне мал, и можно считать, что весь ток I генерируется в пленке электролита. Однако поляризация в начале пленки равна уже не $\bar{\varphi}_0$, а $\bar{\varphi}_h = \bar{\varphi}|_{x=h}$, которую можно связать с $\bar{\varphi}_0$ с помощью следующего соотношения (имеющего смысл омических потерь в мениске):

$$\bar{\varphi}_0 - \bar{\varphi}_h = \frac{eI\Psi}{2kT\lambda} \cong 8I \text{ (а/см)}, \quad (12)$$

где $I = I(\bar{\varphi}_h)$. Таким образом, зная поляризационные кривые для пленки, можно легко рассчитать поляризационные кривые в том случае, если на поверхности электрода есть и пленка, и мениск. Однако, как показывает рис. 4, ток, генерируемый в пленке, не превосходит (при $\bar{\varphi}_0 < 8$) 1 ма/см. Поэтому омические потери в мениске пренебрежимо малы, и рис. 4 с хорошей точностью дает поляризационные кривые для случая, когда реализованы и пленка, и мениск.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
6 IV 1964

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Б. Кнастер, М. И. Темкин, ДАН, 152, № 3 (1963). ² F. G. Will, J. Electrochem. Soc., № 2 (1963). ³ Ю. Г. Чирков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, № 3.