

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА НА СВИНЦОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ И СТАЦИОНАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ РАСТВОРЕНИЯ СВИНЦА В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

Я. Колотыркин и Н. Бунз

Изучению перенапряжения водорода на свинцовых электродах в последние годы уделялось значительное внимание. Работами З. Иофа и Н. Кабанова [1, 2] было установлено, что на очень чистом свинце перенапряжение имеет более высокое значение, чем на других металлах, в частности, на ртути. Величина перенапряжения существенно зависит от чистоты свинца, из которого готовятся электроды. Наличие в свинце посторонних примесей заметно снижает величину перенапряжения. Те же авторы, работая с гладкими свинцовыми электродами, установили, что перенапряжение в значительном интервале плотностей тока (от 10^{-2} до $5 \cdot 10^{-7}$ А/см²) подчиняется зависимости, установленной Тафелем. Наклон полученных при этом прямых $\eta - \lg i$ равен 0,120. Минимальное значение перенапряжения, до которого им удалось довести свои измерения, равнялось $\sim 0,75$ В. Ниже этого значения измерения на гладком свинцовом электроде не были проведены.

Колотыркин и Фрумкин [3], работая с губчатым свинцовым электродом, произвели измерения для более низких плотностей тока (от 10^{-6} до $7 \cdot 10^{-10}$ А/см² в пересчете на истинную поверхность). В этой работе перенапряжение было измерено в интервале от 0,8 до 0,36 В, т. е. до стационарного потенциала свинца в серной кислоте. Соответствующая сила тока измерялась не обычным способом, а измерением объема выделявшегося водорода. Установлено, что и в этом интервале плотностей тока и перенапряжений соблюдается уравнение Тафеля.

Данные, полученные на гладком и губчатом свинцовых электродах, несколько отличаются друг от друга: кривая перенапряжения, полученная Кабановым и Иофа и экстраполированная на более низкие плотности тока, не совсем совпадала с кривой, полученной Колотыркиным и Фрумкиным; последняя на ~ 80 мВ лежала ниже первой.

До последнего времени предполагалось, что это несовпадение кривых обязано только различию в чистоте свинца. Несовпадение интервалов плотностей тока, в которых производились измерения с губчатым и гладким свинцовыми электродами, затрудняло сравнение полученных данных. Делались попытки произвести измерения на одном из этих электродов во всем интервале плотностей поляризующего тока. Однако возможность измерения перенапряжения на губчатом свинцовом электроде при более высоких плотностях тока ограничивалась трудностью пропускания токов большой силы и возможностью омических падений в порах губчатого электрода при высоких плотностях тока. Попытки измерить перенапряжение на гладком свинцовом электроде при плотностях тока $< 5 \cdot 10^{-7}$ также неизменно кончались неудачей. Ниже этой плотности тока кривая имела ненормально крутой спад. Наличие последнего объясняли деполяризующим действием следов кислорода в растворе электролита. Однако принципиальная возможность таких измерений не ставилась под сомнение.

С другой стороны, примененная в работе Колотыркина и Фрумкина методика определения той части плотности тока, которая идет на непо-

средственное выделение водорода, измерением объема выделившегося газа показала значительное расхождение между кривой, снятой таким образом, и кривой, снятой по току. В то время как кривая, снятая методом этих авторов, имела прямолинейный ход почти до стационарного потенциала свинца в изучаемом растворе H_2SO_4 , кривая, снятая по току, как и в случае гладкого свинца, быстро спадала в области малых плотностей тока. Варьируя количество кислорода в измерительной ячейке, авторы показали, что этот спад объясняется деполяризующим действием последнего. До настоящего времени природа этих спадов на гладком и губчатом электродах считалась идентичной.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Мы поставили перед собой экспериментальную задачу, максимально исключив действие деполяризатора, снять кривую перенапряжения на гладком свинцовом электроде во всем указанном выше интервале плотностей тока. Методика измерений потенциалов была такой же, как и в предыдущей работе [4, 5]: для каждой данной плотности тока регистрировался только устойчивый, стационарный потенциал. В этой части методика наших измерений отличалась от соответствующих измерений Кабанова и Иофа, работавших с гладким свинцом.

Считая, что единственным эффективным путем попадания кислорода (единственный возможный деполяризатор) в измерительную ячейку является присутствие его в водороде, который барботировался через

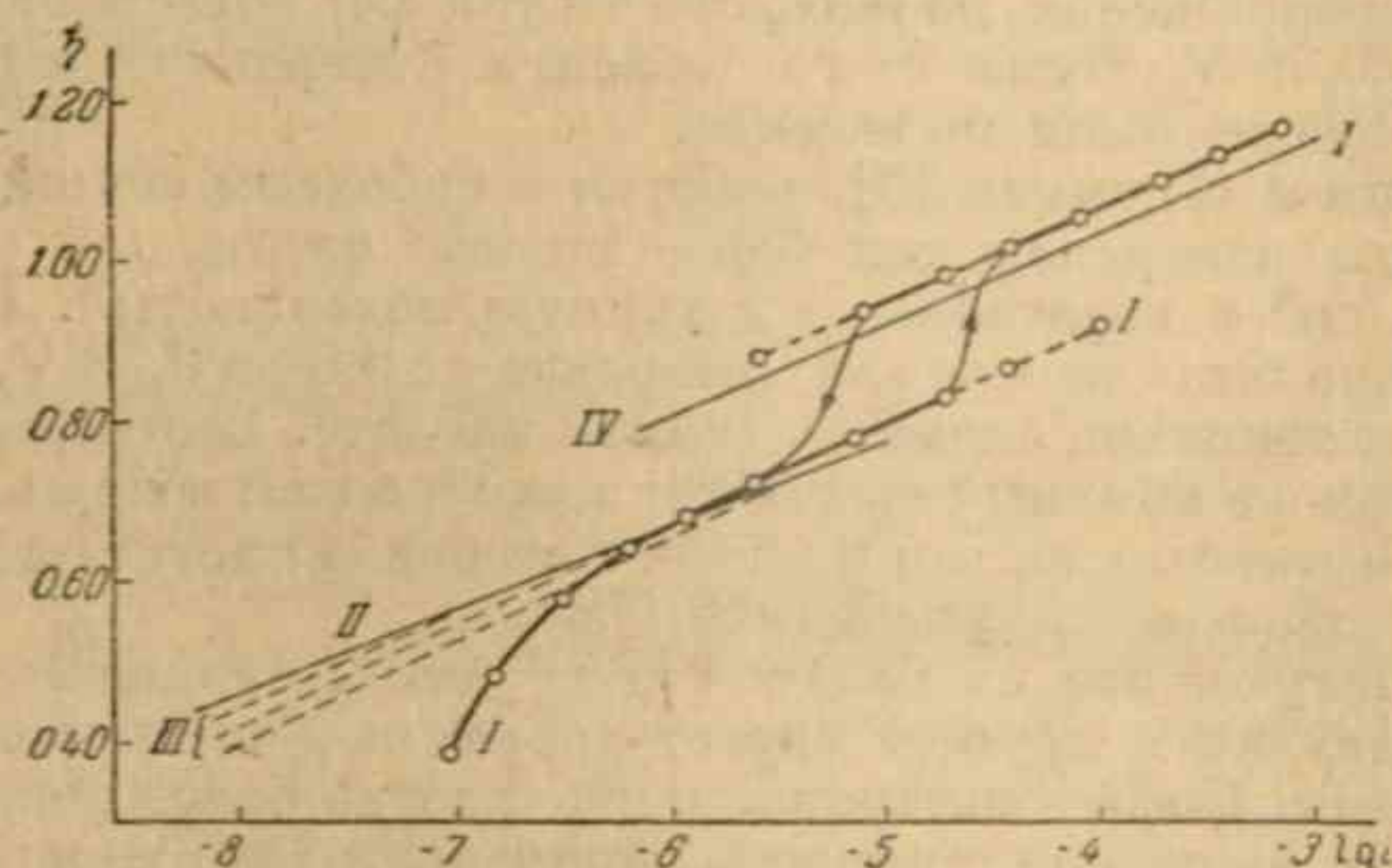


Рис. 1

I — кривая, полученная автором (стрелки показывают направление измерений); *II* — стационарная кривая перенапряжения, полученная на губчатом электроде и рассчитанная на истинную поверхность; *III* — кривые перенапряжения на том же губчатом электроде, полученные быстрыми измерениями; *IV* — перенапряжение на гладком свинцовом электроде по данным Кабанова и Иофа

раствор, мы, дополнительно к принятой ранее системе очистки, поставили еще одну печь по пути прохождения водорода, наполненную платиной и имеющую температуру $\sim 400^\circ C$.

Полученные результаты приведены на рис. 1 (кривая *I*). Там же для сравнения приведены данные, полученные ранее для губчатого свинцового электрода (кривые *II* и *III*), а также данные для гладкого свинца, полученные Кабановым и Иофа (кривая *IV*). Необходимо, однако, иметь в виду, что приведенная здесь кривая *II* (перенапряжение на губчатом свинце) лежит несколько ниже кривой, полученной в таких же условиях Колотыркиным и Фрумкиным [3].

Как видно из приведенных данных, основная сущность полученных нами результатов сводится к тому, что в таком широком интервале плотностей поляризующего тока, в котором были проведены наши измерения,

зависимость между перенапряжением и плотностью поляризующего тока оказалась более сложной, чем ее представляли до сих пор. Эта зависимость не может быть во всем интервале плотностей тока описана уравнением Тафеля с одним значением коэффициентов. Имеются две различные области перенапряжений и плотностей тока, для каждой из которых справедлива зависимость, установленная Тафелем, однако с различным значением коэффициентов. Для высоких поляризаций ($>10^{-5}$ А/см²) выполняется уравнение

$$\eta = 1,560 + 0,12 \lg i, \quad (1)$$

для низких поляризаций имеет место уравнение

$$\eta = 1,400 + 0,12 \lg i. \quad (2)$$

Разница между верхней и нижней кривыми, отвечающими, соответственно, приведенным уравнениям, составляет около 160 мВ. Переход от верхней кривой к нижней происходит при плотности тока $\sim 4 \cdot 10^{-6}$ А/см², что соответствует перенапряжению $\sim 0,9$ В; обратный переход происходит при плотности тока $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ А/см² или $\sim 0,85$ В.

Как видно из чертежа, кривая перенапряжения, соответствующая высоким поляризациям, лежит выше кривой, полученной Иофа и Кабановым, но имеет тот же ход и наклон, как и в работе указанных авторов. Разница в величине перенапряжения + 30 мВ должна быть, вероятно, отнесена за счет условий эксперимента (чистота свинца, очистка раствора и пр.).

Из сравнения этих данных с результатами, полученными в свое время на губчатых электродах и приведенными на чертеже в виде кривых II и III, получаются интересные выводы. Из этого сравнения следует, что данные по перенапряжению, полученные на губчатом свинце, соответствуют нижней ветви нашей кривой, описываемой уравнением (1). Некоторое расхождение в наклонах нижней ветви и кривой II может быть отнесено за счет недостаточной стационарности измерений на гладком электроде. Имевшиеся до сих пор сравнения данных, полученных на губчатом свинце, с данными Кабанова и Иофа для гладкого электрода не оправданы, так как они относятся к различным областям плотностей тока. Из этого следует, что быстрое спадание перенапряжения, наблюдаемое на нижней ветви при очень малых плотностях тока, имеет, вероятно, ту же самую природу, что и на губчатом свинце, и, как показано в одной из первых работ, объясняется деполяризующим действием кислорода. Спад, который наблюдали в своих работах Иофа и Кабанов и который они относили за счет деполяризующего действия кислорода, имеет другую природу, он соответствует наблюдаемому нами переходу от одной ветви кривой к другой.

Тот факт, что Кабанову и Иофа удалось проследить верхнюю кривую вплоть до плотности тока $5 \cdot 10^{-7}$ А/см², в то время как в наших исследованиях переход с верхней кривой на нижнюю осуществляется при токе $5 \cdot 10^{-6}$ А/см², объясняется особенностью применявшейся ими методики.

Кинетика происходящих в системе изменений, обуславливающих переход от одной кривой на другую, довольно медленная. Согласно опытам, требуется около 10 часов, чтобы этот переход совершился.

Нами показано, что при сравнительно больших скоростях измерения верхняя кривая может быть прослежена до плотностей тока, значительно меньших, а нижняя до плотностей тока, значительно больших тех, при которых совершаются переходы при длительном выдерживании при каждом значении плотности тока. Эти результаты показаны в виде пунктирных продолжений обеих кривых. Вероятно, в опытах Кабанова и Иофа быстрота измерений была достаточной, чтобы в некотором интервале плотностей тока не замечать этих изменений в системе.

Несомненно, наличие двух существенно различных областей пере-

напряжения, выраженных различными кривыми Тафеля, — это результат наличия двух физически различных состояний поверхности электрода.

Наличие двух областей перенапряжения и плотностей тока, для каждой из которых справедлива зависимость Тафеля, с отличными константами в соответствующем уравнении, наблюдалась и ранее. Впервые подобное явление было описано Боуденом [6]. Этот автор наблюдал на ртутном катоде в кислых растворах резкий изгиб $\eta - \lg i$ -кривой при 0,7—0,8 V перенапряжения. При перенапряжениях, лежащих ниже этого значения, кривая имела наклон 0,12 и выше этого значения — 0,24. Позднее Сэнд [7] пытался теоретически обосновать этот результат Боудена.

Левина и Заринский [8], детально исследовавшие перенапряжения водорода на ртути в кислых растворах, показали, что изменение в ходе $\eta - \lg i$ -кривой, наблюденное Боуденом, обязано присутствию в электролите загрязнений, которые, адсорбируясь на поверхности электрода, меняют ход кривой перенапряжения. При недостаточной очистке раствора или заведомом введении следов некоторых органических веществ эти авторы воспроизвели данные Боудена, а также получили кривые, похожие на полученные нами на свинце: как и в нашем случае, были наблюдены две области, в которых перенапряжение различалось не величиной наклона (b), а абсолютным значением (a).

В дальнейшем это явление наблюдали Иофа и Кабанов с сотр. [9] при изучении перенапряжения на ртути в присутствии поверхностно-активных электролитов. Эти авторы установили наличие значительной гистерезисной петли между прямым и обратным измерением при потенциале перехода между одной областью и другой. Ширина петли существенно зависела от скорости измерения. Было замечено, что изменение, происходящее в области гистерезисной петли, довольно медленное. Особенно заметные эффекты наблюдались в растворе KJ и совершенно не обнаружены в растворе Na_2SO_4 .

Авторы объяснили это явление адсорбцией анионов на электроде, которая происходит в области гистерезисной петли при уменьшении катодной поляризации, и десорбцией их при измерении в обратном направлении.

Полученные нами результаты не могут быть объяснены адсорбцией посторонних веществ на поверхности электрода: тщательность, с которой велись наши опыты, исключала попадание их в измерительную ячейку.

Кроме того эффекты, вызываемые следами посторонних веществ на губчатом и гладком свинцовых электродах, из-за разницы в величине их поверхности должны существенно различаться. Совпадение нижней ветви нашей кривой с кривой перенапряжения на губчатом свинце исключает наличие этой адсорбции.

Обнаруженные нами эффекты вряд ли могут быть также объяснены специфической адсорбцией иона SO_4^{2-} , принимая во внимание малую капиллярную активность этого аниона.

Наиболее рациональным объяснением физической сущности происходящих на электроде изменений является, по нашему мнению, появление на поверхности электрода адсорбированного кислорода в области потенциалов, где совершается переход от верхней кривой к нижней и удаление его при обратном переходе.

К такому допущению один из нас пришел ранее на основании наблюдений над наклоном кривых $\eta - \lg i$, снятых в различных условиях на губчатом свинцовом электроде. Однако в этом случае переход от более высоких к менее высоким плотностям тока приводит в первый момент к снижению перенапряжения, которое лишь течением времени поднималось до стационарного значения. Иначе говоря, изменение перенапряжения происходило в направлении, противоположном тому, которое мы наблюдали при более высоких плотностях тока в этой работе. Таким образом, если обе группы явлений определяются влиянием адсорбированного

кислорода на перенапряжение в медленности установления его стационарной концентрации, зависящей от величины перенапряжения, то зависимость перенапряжения от количества кислорода на поверхности должна иметь сложный характер; малые количества его должны снижать, а большие повышать перенапряжение.

О характере изменения адсорбированного кислородного слоя с потенциалом нельзя сказать что-либо достаточно определенное на основании имеющегося экспериментального материала. Заметим только, что изменения, которым сопровождается переход от одной плотности тока к другой вдоль нижней кривой, в отличие от изменений, обуславливающих переход между кривыми, не являются скачкообразными.

Особый интерес представляет поведение свинцового электрода в серной кислоте вблизи стационарного потенциала. Этот вопрос уже разбирался частично в работе Фрумкина [10] и в цитированной работе Колотыркина и Фрумкина [3]. Мы поставили своей целью в более совершенных экспериментальных условиях еще раз проверить, в какой мере процессы, относящиеся непосредственно к свинцу (растворение и осаждение его ионов), сказываются на кинетике выделения водорода. Улучшение нашей методики в сравнении с предыдущей работой сводилось к тому, что все измерения велись в атмосфере водорода. Таким образом, деполяризующее действие кислорода было исключено. При этих условиях несовпадение между кривыми, снятыми по току и по газу, могло вызываться лишь растворением электрода или осаждением ионов свинца. Измерения велись на губчатом электроде, выбранном из-за меньшей его чувствительности к действию деполяризаторов.

Полученные результаты отражены графически на рис. 2. Пунктиром обозначена величина стационарного потенциала. Катодные процессы изображены в виде кривых $\eta - \lg i$ выше этой линии, анодные — ниже.

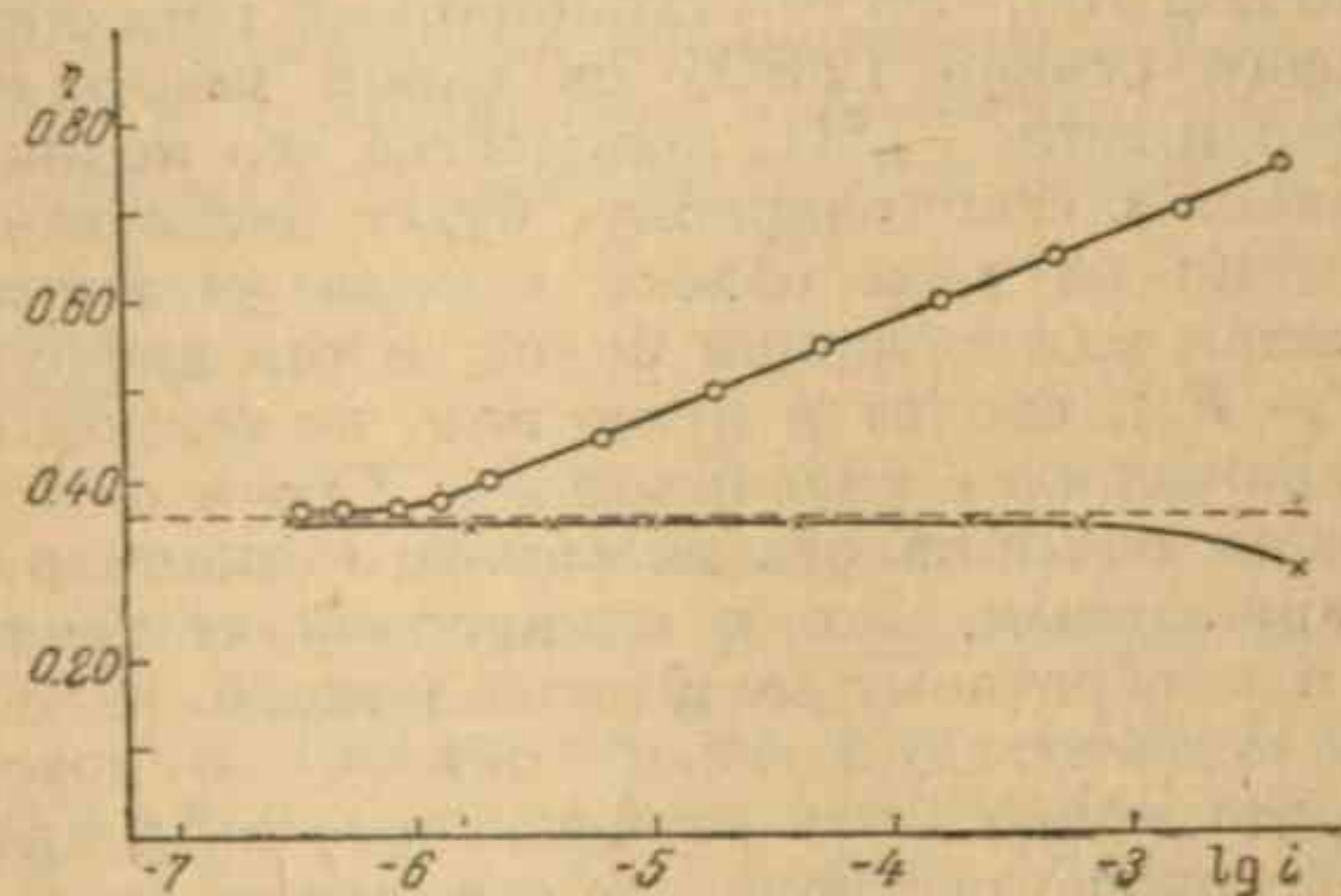


Рис. 2

Данные, полученные нами, показывают, что в катодной области зависимость Тафеля между потенциалом и током сохраняется вплоть до достижения стационарного потенциала. Кривые, снятые в прямом и обратном направлении, как и кривые, снятые по току и по газу, практически совпадают между собой. После того как был достигнут стационарный потенциал, дальнейшее изменение тока не вызывало сдвига потенциала.

В анодной части в значительном интервале плотностей тока потенциал практически не зависит от поляризации. Как видно из чертежа, увеличение поляризующего тока приблизительно в 1000 раз не сдвигает потенциал от его стационарного значения. Сдвиг при плотностях тока $> 2 \cdot 10^{-3}$ А/см² может иметь своей причиной омическое падение в порах свинцовой губки.

В общем случае, на неблагородном металле в кислоте, вблизи от стационарного потенциала и при условии, что последний лежит достаточно

отрицательнее обратимого водородного, возможны три электрохимических процесса: ионизация атомов металла (F_1), разряд ионов металла (F_2) и разряд ионов водорода (F_3). Ток, проходящий через систему, будет выражать суммарную скорость процесса

$$i = F_3 - (F_1 - F_2), \quad (3)$$

где $(F_1 - F_2)$ — эффективная скорость растворения металла.

Из этих трех величин F_1 и F_3 зависят от потенциала, а F_2 зависит также и от концентрации ионов металла в растворе. Эффективная скорость растворения металла также будет функцией этих двух величин. Из уравнения (3) следует, что ход кривой $\eta - \lg i$ зависит от значения величины $F_1 - F_2$. Если скорость растворения металла сравнима со скоростью разряда ионов водорода, то кривая $\eta - \lg i$ теряет свою прямолинейность, асимптотически приближаясь к горизонтальной прямой, соответствующей стационарному потенциалу. Этого, однако, не будет происходить, пока скорость растворения мала по сравнению со скоростью разряда ионов водорода.

Для свинцового электрода известно, что истинные скорости ионизации его атомов (F_1) и осаждение ионов (F_2) велики по сравнению со скоростью разряда ионов водорода (F_3). Благодаря последнему обстоятельству у поверхности электрода всегда устанавливается равновесная концентрация ионов металла, соответствующая заданному потенциалу. В этих условиях эффективная скорость растворения или осаждения электродного металла определяется скоростью диффузии его ионов и, следовательно, градиентом их концентрации между поверхностью электрода и объемом электролита. Знак последней зависит от направления изменения поляризации электрода.

Особенность исследованной нами системы (свинцовый электрод в серной кислоте) состоит в том, что ее стационарный потенциал определяется появлением твердого осадка $PbSO_4$ на самой поверхности электрода. Из-за малой растворимости $PbSO_4$ количество его ионов в растворе при потенциалах, близких к стационарному, будет незначительным. При изменении поляризации во всем объеме быстро устанавливаются новые равновесные значения концентрации ионов, и ток диффузии, определяющий величину $(F_1 - F_2)$, сходит к нулю или, во всяком случае, делается очень малым по сравнению с величиной F_3 . Таким образом, ход кривой $\eta - \lg i$ практически почти вплоть до самого стационарного потенциала оказывается ненарушенным. Это в одинаковой степени относится как к прямому, так и к обратному ходу этой кривой.

Если разница концентраций между объемом и поверхностью будет значительна, как это может быть осуществлено на свинцовом электроде в кислоте, дающей хорошо растворимую свинцовую соль, то эффективные скорости растворения и осаждения электродного металла будут сравнимы с величиной пропускаемого тока. Прямой и обратный ход кривой $\eta - \lg i$ дадут гистерезисную петлю, исчезающую при опытах с ограниченным объемом электролита при настолько длительной поляризации, заданной плотностью тока, чтобы новая равновесная концентрация успела установиться во всем объеме. Эти рассуждения остаются правильными до тех пор, пока в растворе нет твердого осадка $PbSO_4$. При наличии твердой фазы сернокислого свинца эффективные скорости растворения и осаждения свинца уже не будут ограничиваться общим запасом ионов свинца в растворе. Процесс растворения может идти неопределенно долго, а процесс осаждения — до исчезновения запаса $PbSO_4$. Максимальная скорость их определяется скоростью кристаллизации или растворения $PbSO_4$, так как самый процесс диффузии при малости расстояния между кристаллами $PbSO_4$ и поверхностью электрода должен быть достаточно быстрым.

Наши исследования показали, что до тех пор, пока на поверхности

электрода имеется твердая фаза сернокислого свинца, применение даже значительных поляризующих токов не может очень заметно сдвинуть потенциал в катодную или анодную сторону от его стационарной величины. Это обстоятельство указывает на то, что скорости кристаллизации и растворения $PbSO_4$ очень велики.

Однако, как видно из графика рис. 2, анодная кривая и катодная, в той ее части, где она делается параллельной оси абсцисс, не совпадают точно со значением стационарного потенциала, асимптотически приближаясь к нему с уменьшением плотности поляризующего тока. Последнее обстоятельство указывает на то, что эти скорости не бесконечно велики. По той же причине значение стационарного потенциала растворения свинца не соответствует точно обратимому потенциалу растворения свинца в растворе, находящемуся в равновесии с твердым $PbSO_4$, а несколько сдвинуто в анодную сторону, как это было разобрано Б. Кабановым [11].

В заключение авторы выражают благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные советы, способствовавшие успешному выполнению данной работы.

Выводы

1. Показано, что на свинцовом электроде в серной кислоте в широком интервале поляризаций имеются две различных области перенапряжений и плотностей тока, для каждой из которых справедлива тафелевская зависимость. Переход от одной области к другой совершается при напряжении 0,85—0,90 V. Разница между ними составляет 0,160 V. Для объяснения этого явления сделано допущение о наличии на поверхности свинца при низких поляризациях адсорбированного слоя кислорода, который удаляется при потенциале указанного перехода.

2. Благодаря незначительной концентрации ионов свинца в растворе вплоть до достижения стационарного потенциала, процессы растворения и осаждения свинца не сказываются на ходе кривой $\eta - \lg i$.

Физико-химический институт
им. Карпова
Москва

Поступила
23.V.1946

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Кабанов, С. Филиппов, Л. Ванюкова, З. Иофан А. Прокофьева, Журн. физ. хим. 13, 341, 1939.
2. В. Кабанов и S. Joffa, Acta physicochimica URSS 10, 617, 1939.
3. Я. Колотыркин и А. Фрумкин, Журн. физ. хим. 15, 346, 1941.
4. Я. Колотыркин и А. Фрумкин, Докл. АН СССР 33, 446, 1941; 33, 561, 1941.
5. Я. Колотыркин, Журн. физ. хим. 20, 667, 1946.
6. F. Bowden, Trans. Farad. Soc. 24, 473, 1928.
7. G. Sand, Trans. Farad. Soc. 26, 19, 1930.
8. Заринский и Левина, Журн. физ. хим. 10, 586, 1937.
9. З. Иофа, Б. Кабанов, Е. Кучинский и Ф. Чистяков, Журн. физ. хим. 13, 1105, 1939.
10. А. Фрумкин, Труды II Всесоюзной конференции по коррозии металлов 1, стр. 5, АН СССР, 1937.
11. Б. Кабанов, Докл. АН СССР 31, 582, 1941.