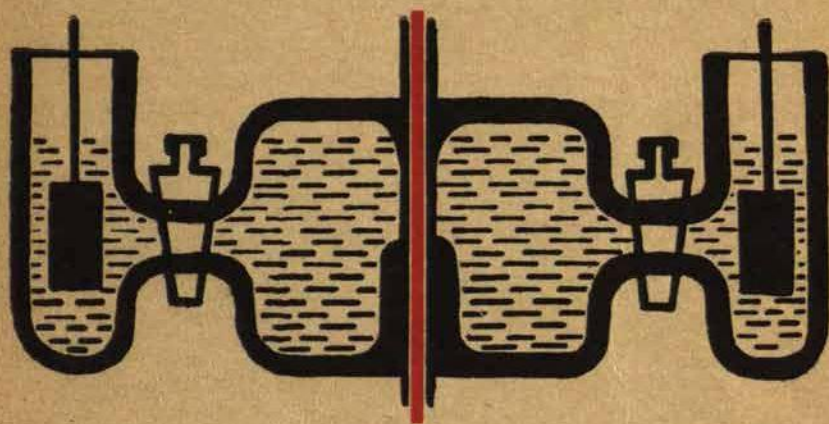


165.

УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА  
ОКИСНЫХ  
ЭЛЕКТРОДОВ**



МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
ЛАТВИЙСКОЙ ССР

ЛАТВИЙСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ПЕТРА СТУЧКИ  
КАФЕДРА ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ

Латвийского государственного университета  
имени Петра Стучки

ТОМ 165

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКИСНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ



Редакционно-издательский отдел ЛГУ им. Петра Стучки  
Рига 1972

100

Данный сборник сообщит о результатах научных работ сотрудников кафедры физической химии химического факультета Латвийского государственного университета им. П. Стучки, законченных в 1971 году.

Несколько статей посвящено изучению электрохимических свойств окисножелезного электрода — диффузии протонов через пассивное железо и емкости железного электрода в растворах КОН. Найдено, что прирост тока, наблюдаемый при поляризации электрода с противоположной стороны мембраны, обусловлен главным образом диффузией протонов, а не за счет нагрева электролита.

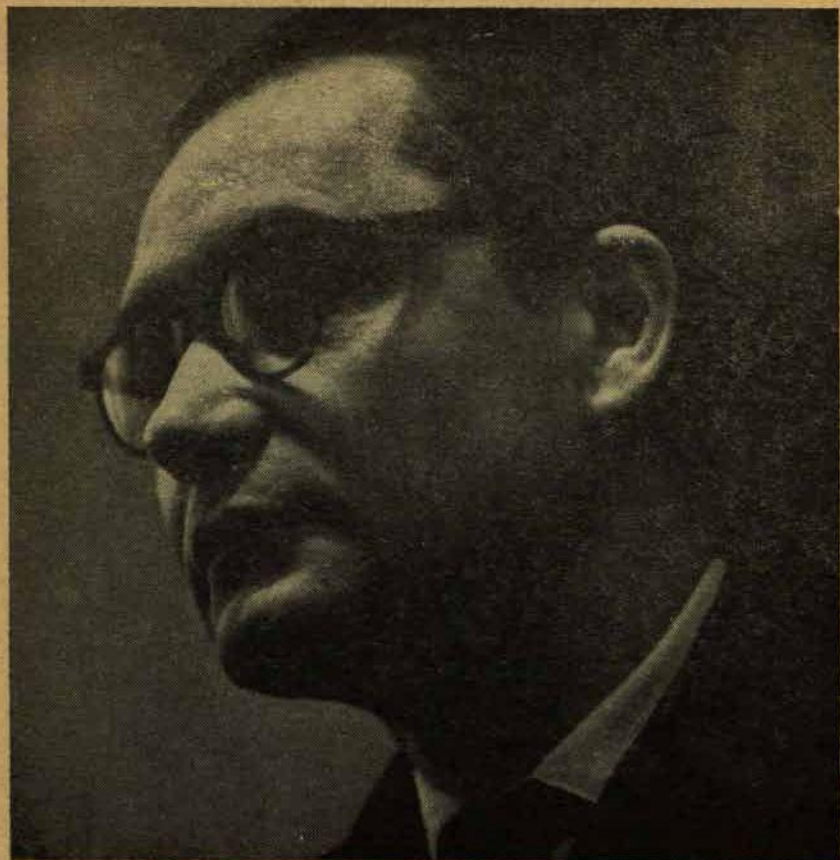
Отдельные статьи посвящены изучению влияния катодной поляризации на диффузию протонов через окисноникелевый электрод, применению трития для исследования процессов диффузии протонов через окисноникелевый электрод, описанию ячейки для исследования диффузии протонов через окисные электроды.

Две статьи посвящены изучению электрохимических свойств псевдооживленных электродов — когда электролит заменен суспензией. Найдено, что величина токов ионизации кислорода в суспензии из активированного угля несколько раз больше, чем в чистом растворе электролита и не зависит от электродного материала.

#### Редакционная коллегия:

проф. В. С. Багоцкий (отв. ред.), доц. Г. Я. Слайдинь,  
ст. препод. У. Я. Алкснис.

Печатается по решению Редакционно-издательского совета Латвийского государственного университета им. П. Стучки от 17 марта 1972 года.



Проф. П. Д. Луковцев.

Данный сборник посвящается известному советскому электрохимику, доктору химических наук, профессору Павлу Дмитриевичу Луковцеву.

Научно-исследовательская работа кафедры физической химии Латвийского государственного университета им. П. Стучки в области электрохимии велась в тесном контакте с Институтом электрохимии АН СССР, руководимым акад. А. Н. Фрумкиным и проф. П. Д. Луковцевым.

Совместные работы Луковцева и Слайдина в области химических источников тока, а именно, по изучению процессов в твердой фазе окисла, начатые в Москве, сейчас развиваются и расширяются в Риге, часть из них опубликована в настоящем сборнике. По инициативе П. Д. Луковцева на кафедре физической химии ЛГУ начаты работы по исследованию электрохимических свойств так называемых псевдооживленных электродов, исследования которых сейчас тоже развиваются.

П. Д. Луковцев неоднократно бывал в Риге, читал лекции студентам химического факультета ЛГУ о химических источниках тока, о электрохимических преобразователях информации и дал ценные консультации по научно-исследовательской работе.

Светлая память о Павле Дмитриевиче Луковцеве как о большом ученом, организаторе науки и чутком человеке навсегда останется в сердцах членов кафедры физической химии ЛГУ.

Ниже публикуется некролог о П. Д. Луковцеве из журнала «Электрохимия».\*

23 сентября 1971 года скоропостижно скончался известный советский ученый электрохимик — заместитель директора Института электрохимии АН СССР, доктор химических наук, профессор ПАВЕЛ ДМИТРИЕВИЧ ЛУКОВЦЕВ.

Павел Дмитриевич Луковцев широко известен своими фундаментальными исследованиями по кинетике электродных процессов, химическим источникам тока, электрохимии полупроводников и электрохимическим преобразователям информации. Он автор более 100 научных трудов и 20 изобретений, получивших заслуженное признание в СССР и за рубежом.

Павел Дмитриевич Луковцев родился в 1914 году в городе Новороссийске в семье рабочего. В 1937 году он окончил МГУ и поступил в аспирантуру Физико-химического института им. Л. Я. Карпова, где он с первых шагов проявил себя как весьма талантливый научный исследователь. Еще будучи аспирантом, Павел Дмитриевич Луковцев провел широкие теоретические и экспериментальные исследования процесса выделения водорода на никеле. Развита им общая теория перенапряжения водорода в металлах, хорошо адсорбирующих водород, получила подтверждение в последующих многочисленных работах советских и зарубежных авторов.

\* Электрохимия. 1971, VII, 1879.

Находясь с 1940 года по 1958 год в рядах Советской Армии, Павел Дмитриевич Луковцев проводил научно-исследовательскую работу в области электрохимических источников тока. Успешно защитив докторскую диссертацию, он в 1958 году возглавил специальную лабораторию источников тока. Деятельность Павла Дмитриевича Луковцева в этой области неизменно получала высокую оценку. Кроме решения практических задач, им глубоко исследовался механизм действия окисных электродов и предложен оригинальный метод, позволивший впервые экспериментально доказать наличие диффузии протонов в окислах.

В последнее время представления о роли протонов в электрохимических превращениях окислов, развитые в предложенной П. Д. Луковцевым теории окисных электродов, начали использоваться также в теории коррозии и пассивности металлов и в теории выпрямляющего действия окисных пленок на вентиляемых металлах.

С момента организации Института электрохимии АН СССР, Павел Дмитриевич Луковцев работал в качестве заведующего лабораторией электрохимических преобразователей. Под его руководством и при непосредственном участии было создано и успешно развивалось новое прикладное направление электрохимии, получившее в последние годы большое значение для автоматики и измерительной техники. В короткое время он стал ведущим специалистом в области электрохимических преобразователей информации и соавтором ряда практических предложений, используемых в технике.

Павел Дмитриевич вел большую научно-организационную работу. Совместно с академиком А. Н. Фрумкиным и небольшим коллективом электрохимиков Института физической химии АН СССР П. Д. Луковцев внес существенный вклад в организацию и развитие Института электрохимии АН СССР, заместителем директора которого он работал в течение 10 лет. В этой должности Павел Дмитриевич Луковцев проявлял большие организаторские способности и высокую партийную принципиальность. Работа Павла Дмитриевича Луковцева во многом способствовала подготовке высоко квалифицированных кадров и расширению связей Института с производством.

В последнее время Павел Дмитриевич Луковцев был членом Секции химии и химической технологии Комитета по Ленинским премиям, заместителем председателя Экспертной комиссии по химии Высшей Аттестационной комиссии, членом ученых советов Института электрохимии и Института физической химии АН СССР, а также членом редколлегий журналов «Электрохимия».

Павел Дмитриевич Луковцев служил примером исключительной скромности, дисциплинированности, высокой требовательности к себе. Он всегда ответственно относился к выполнению своих многочисленных обязанностей и проявлял большое внимание и чуткость в обращении с сотрудниками Института, среди которых пользовался глубоким уважением и любовью.

Член Коммунистической партии Советского Союза, принимавший активное участие в общественной жизни, Павел Дмитриевич был награжден орденами Красной Звезды и Трудового Красного Знамени и медалями.

Светлая память о Павле Дмитриевиче Луковцеве как о большом ученом, организаторе науки, высокоморальном и чутком человеке навсегда останется в сердцах тех, кто его знал.

*А. Н. Фрумкин, Я. М. Колотыркин, Н. А. Шумилова, Б. М. Графов,  
М. А. Новицкий*

3x

## Введение

Развитие науки и техники на современном этапе сопровождается непрерывным и опережающим по темпам ростом потребления энергии и в первую очередь наиболее удобного для использования вида энергии — электрической.

Среди различных способов получения электрической энергии, способ непосредственного превращения химической энергии в электрическую с помощью электрохимических источников тока занимает особое место. Это связано не только с тем, что такой способ принципиально обеспечивает наиболее высокий коэффициент полезного действия превращения химической энергии в электрическую, но и с тем, что в ряде областей науки и техники электрохимические источники тока являются незаменимыми: автомобильный транспорт, самолетостроение, подводные лодки, электропоезда и электрокары, космические исследования, средства связи, сигнализации и автоматики, портативные радиоприемники и магнитофоны, карманные фонари и слуховые аппараты, переносные сварочные аппараты, электрические часы, специальные медицинские устройства, например, регулирующие ритм сердечной деятельности (кардиостимуляторы). Это обусловлено также и тем, что электрохимические источники тока могут быть изготовлены любого заданного веса, любых габаритов и геометрической формы.

В зависимости от назначения, требования, предъявляемые к электрохимическим источникам тока, весьма разнообразны, но в основном они сводятся к максимально возможному повышению отдаваемой энергии и мощности, отнесенных к единице веса или объема, т. е. к снижению габаритов и веса, к расширению рабочего интервала температур источника тока, к сохранению постоянства напряжения во время разряда, к увеличению срока службы и сохранности.

Среди химических источников тока особое место занимают аккумуляторы. Из большого числа электрохимических систем,

пригодных для создания аккумуляторов, большое распространение получили системы щелочных аккумуляторов (Ni—Fe, Ni—Cd, Ni—Zn). И это не случайно, так как, например, Ni—Fe и Ni—Cd аккумуляторы имеют весьма высокий срок службы (более 1000 циклов) и могут быть выполнены в герметичном исполнении.

Потребность в совершенствовании химических источников тока, в частности щелочных аккумуляторов, стимулировала развитие работ в этой области. В этом направлении были достигнуты заметные успехи. Однако в настоящее время еще имеется ряд вопросов, которые требуют своего разрешения. К числу таких вопросов относится кинетика электрохимических процессов восстановления и окисления твердых окислов и нерастворимых солей. Для этих процессов необходим перенос реагирующих частиц через твердую фазу к месту протекания процесса, т. е. к границе раздела электрод — раствор.

В настоящем сборнике помещены статьи, которые имеют значение для теории окисножелезного и окисноникелевого электродов и для так называемого псевдооживленного кислородного (воздушного) электрода.

В конце 40-х и в начале 50-х годов на основе данных по исследованию двуокисномарганцевого и окисноникелевого электродов был сформулирован электронно-протонный механизм восстановления нерастворимых окислов, согласно которому подвижной частицей, ответственной за массоперенос в твердой фазе, является протон. Подтверждением этого механизма явились экспериментальные данные по зависимости диффузии протонов через окисную пленку никеля. Однако в этих работах (Луковцев, Слайдинь) диффузия протонов измерялась при постоянном потенциале по приросту анодного тока. На сегодняшний день получены прямые экспериментальные данные о диффузии трития через окисноникелевый и окисножелезный электроды.

Большой интерес представляют работы по изучению электрохимических свойств псевдооживленных электродов, которые начаты на кафедре физической химии ЛГУ совместно с Институтом электрохимии АН СССР ( проф. П. Д. Луковцев , проф. В. С. Багоцкий). Из полученных экспериментальных данных вытекает, что токи ионизации кислорода на вращающемся дисковом электроде из пористого угля или других материалов, погруженном в суспензию из активирован-

ного угля, в десятки раз больше, чем в чистом растворе электролита без суспензии. С повышением концентрации суспензии активированного угля поляризационный ток увеличивается. Однако, при работе такого электрода возникают сложные вопросы, связанные с передачей зарядов от частиц катализатора к токоотводу. Теоретическое и экспериментальное решение этих вопросов является задачей дальнейших исследований. Возможно, что в недалеком будущем, после детальных исследований электрохимических свойств порошкообразных катализаторов реакции электровосстановления кислорода, псевдооживленный кислородный (воздушный) электрод найдет применение в технике.

*Проф. В. С. БАГОЦКИЙ*

*Доц. Г. Я. СЛАДИНЬ,  
зав. каф. физической химии ЛГУ*



4к

У. Я. Алкснис, С. Я. Такерис, Г. Я. Слайдинь,

П. Д. Луковцев

## О ДИФФУЗИИ ПРОТОНОВ ЧЕРЕЗ ПАССИВНОЕ ЖЕЛЕЗО II

В данной работе изучено влияние диффузии протонов на пассивное железо в растворах 0,11 N; 0,011 N и 0,0011 N KOH в интервале потенциалов от  $-0,25$  в до  $+0,80$  в относительно нормального водородного электрода. Установлено, что наибольшее влияние протонов на электродные процессы наблюдается при потенциалах положительнее, 0,6 в, а в некоторых случаях и при потенциалах отрицательнее  $-0,2$  в. Упрочнение пассивирующих слоев замедляет перенос протонов через окисный слой.

В I части работы [1] получены кривые изменения анодного тока на диффузионной стороне железной мембраны в растворе 5 N KOH до и после включения катодной поляризации с другой стороны электрода при постоянном потенциале в интервале потенциалов от  $-0,28$  в до  $+0,62$  в относительно нормального водородного электрода. На основе полученных данных обнаружено, что в пассивной области скорость проникновения протонов через окисную пленку невелика, влияние протонов на электродные процессы незначительно и почти одинаково в интервале потенциалов от  $-0,18$  в до  $+0,52$  в. При потенциалах  $-0,22$  в и  $+0,62$  в скорость проникновения протонов в несколько раз больше, чем в области от  $-0,18$  в до  $+0,52$  в.

Продолжая эти исследования, в данной работе изучалось влияние протонов на пассивное железо в растворах 0,11 N; 0,011 N и 0,0011 N KOH.

### Экспериментальная часть

Эксперименты проводились в ячейке из фторопласта-4, которая аналогична описанной в работе [2]. В качестве исследуемого электрода использовалась фольга железа Армко толщиной 0,1 мм [1].

Подготовка фольги к эксперименту отличалась от описанной в работе [1]. Перед экспериментом электрод полировался

порошком окиси алюминия до зеркального блеска, обезжиривался 10-минутным кипячением в растворе КОН и охлаждался в том же растворе щелочи. Затем электрод промывался дистиллированной водой и закреплялся в ячейке. Растворы щелочи готовились из КОН марки «чда» фирмы «Хемапол» (ЧССР).

Поляризационная камера ячейки заполнялась во всех экспериментах раствором 1 N КОН, диффузионная — растворами 0,11 N, 0,011 N или 0,0011 N КОН.

Эксперименты проводились при постоянном потенциале в интервале потенциалов от  $-0,25$  в до  $+0,80$  в относительно нормального водородного электрода. Для поддержания определенного потенциала исследуемого электрода был использован потенциостат П-5827. Все измерения производились при  $25 \pm 1^\circ \text{C}$  в воздушном термостате. Сила тока на диффузионной стороне мембраны регистрировалась самопишущим прибором КСП-4 и контролировалась микроамперометрами М-194 или М-91.

Ход эксперимента также отличался от описанного в работе [1]. На диффузионную сторону мембраны накладывался определенный потенциал. При достижении стационарного значения плотности тока, определяемого по методу Феттера-Арнольда [3], противоположная сторона электрода катодно поляризовалась током плотностью  $30 \text{ ма/см}^2$  и одновременно регистрировалось изменение силы тока на диффузионной стороне. После достижения стационарной плотности тока на диффузионной стороне переходили на следующий потенциал и повторяли все вышеуказанное. Потенциалы меняли либо от отрицательных к положительным и обратно, либо от положительных к отрицательным и обратно. Один и тот же эксперимент на мембране повторяли несколько раз, меняя перед каждым экспериментом электролит в диффузионной стороне ячейки. После этого переходили на следующую концентрацию электролита, не меняя исследуемую мембрану. Только для проверки влияния состояния поверхности на изменение тока были использованы новые электроды.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 4 показано изменение прироста плотности тока с потенциалом, вызываемое диффузией протонов в 0,11 N КОН. Указанные значения  $\Delta i$  являются среднеарифметическими

величинами нескольких опытов. Как видно из рис. 1, изменение  $\Delta i$  с потенциалом в случае нового электрода (кривая 1) изображается U-образной кривой (измерения начаты с потенциала +0,75 в).

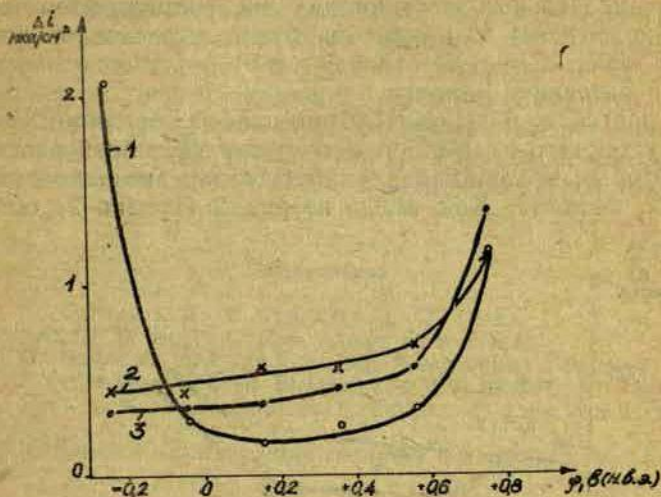


Рис. 1. Влияние диффузии протонов на плотность тока в растворе 0,11 N KOH:

1 — новый электрод, измерения начаты с потенциала +0,75 в. Среднеарифметические 4 экспериментов; 2 — использованный электрод, измерения начаты с потенциала -0,25 в. Среднеарифметические 10 экспериментов; 3 — использованный электрод, измерения начаты с потенциала +0,75 в. Среднеарифметические 2 эксперимента.

При потенциалах -0,25 в, +0,75 в идет, соответственно, процесс перегруппировки пассивирующего слоя [4] и процесс выделения кислорода. Большие значения  $\Delta i$  при этих потенциалах можно объяснить либо ускоряющим действием протонов на процесс, либо разрыхлением пассивного слоя в результате процесса. Скорость проникновения протонов через такой разрыхленный слой увеличивается и плотность тока возрастает.

Если электрод уже был использован в нескольких опытах, то в растворе 0,11 N KOH характер кривых меняется (см. рис. 1, кривые 2 и 3). При отрицательных потенциалах уже не наблюдаются большие значения  $\Delta i$ ; увеличение  $\Delta i$  имеет место только при положительных потенциалах. Характер

кривых не зависит от того, меняется ли потенциал от положительных к отрицательным значениям или в обратном порядке.

Можно предположить, что на электроде, использованном несколько раз, образуется прочный пассивирующий слой. При отрицательных потенциалах он разрыхляется только частично, поэтому скорость диффузии протонов и прирост тока  $\Delta i$  небольшие и не отличаются от соответствующих значений в пассивной области.

В растворе 0,0011 N KOH пассивное состояние железа менее устойчиво, чем в более концентрированных растворах. В некоторых экспериментах наблюдалось внезапное активирование металла. Как видно из рис. 2 (кривая 2) скорость

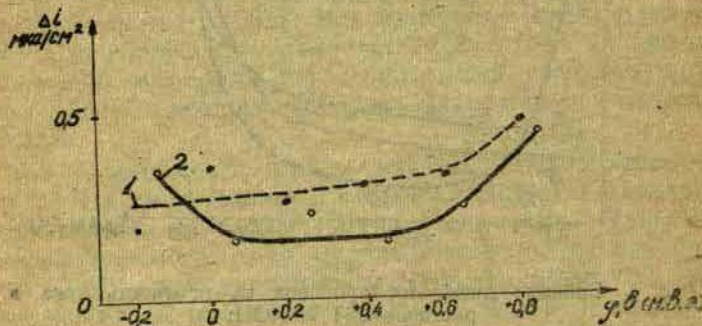


Рис. 2. Влияние диффузии протонов на плотность тока в растворах 0,011 N и 0,0011 N KOH:

1 — использованный электрод в растворе 0,011 N KOH, измерения начаты с потенциала  $-0,29$  в. Среднеарифметические 4 экспериментов; 2 — использованный электрод в растворе 0,0011 N KOH, измерения начаты с потенциала  $-0,14$  в. Среднеарифметические 8 экспериментов.

диффузии протонов при отрицательных потенциалах увеличивается.

Кривые, полученные на новом электроде (см. рис. 1, кривая 1), по своей форме аналогичны приведенным в работе [1], в которой для каждого потенциала использовался новый электрод. Используя электрод несколько раз, получаем кривые другого характера (см. рис. 1, кривая 2, 3 и рис. 2). Это подтверждает общеизвестные представления о старении пассивирующего слоя [5]. Надо отметить чувствительность применяемого метода к изменениям пассивирующего слоя.

Так, в некоторых опытах на новом электроде сразу получились кривые, характерные для использованного электрода. Точно указать пределы получения кривых того или иного характера по имеющимся данным пока невозможно.

Таким образом установлено, что в этих растворах в пассивной области протоны мало влияют на интенсивность электродных процессов, но если на поверхности электрода идут процессы перегруппировки пассивирующего слоя или выделение кислорода, то скорость проникновения протонов через пассивный слой увеличивается. Упрочнение пассивирующего слоя замедляет перенос протонов через окисный слой.

### Литература

1. Г. Я. Слайдинь, У. Я. Алкснис, И. П. Слока, П. Д. Луковцев. Ученые записки ЛГУ им. П. Стучки, Химия, 1970, 117, 22.
2. P. D. Lukovtsev and G. J. Slaidin, *Electrochim. Acta*, 1962, 6, 17.
3. K. J. Vetter, K. Arnold, *Z. Elektrochem.*, 1960, 64, 244.
4. K. Heusler, K. G. Weil, K. F. Bonhoeffer. *Z. phys. Chem (N. F.)*, 1958, 15, 149.
5. Б. Н. Кабанов. Электрохимия металлов и адсорбция. М., «Наука», 1966, 152.

## ÜBER DIE PROTONENDIFFUSION DURCH DAS PASSIVEN EISEN (II TEIL)

*U. Alksnis, S. Takeris, G. Slaidiņš, P. Lukovcev*

### Zusammenfassung

In der Arbeit wurde der Einfluß der Protonendiffusion im passiven Eisen in 0,11N; 0,011N und 0,0011N KOH Lösungen untersucht. Die Kurven wurden im Potentialbereich von  $-0,25\text{ V}$  bis  $+0,80\text{ V}$  (gegen die normale Wasserstoffelektrode) aufgenommen.

Es wurde festgestellt, das im passiven Bereich die Protonen in diesen Lösungen einen geringeren Einfluß auf die Intensität des Elektrodenprozesses haben. Aber, wenn auf der Elektrodenoberfläche Veränderungen der Passivschichten oder Sauerstoffabscheidung erfolgen, wächst die Protonengeschwindigkeit in Richtung durch die Passivschicht.

Das Altern der Passivschichten hemmt die Protonenübertragung durch diese Schichten.

У. Я. Алкснис, С. Я. Такерис, Т. А. Филатова,  
Г. Я. Слайдинь, П. Д. Луковцев

## О ДИФФУЗИИ ПРОТОНОВ ЧЕРЕЗ ПАССИВНОЕ ЖЕЛЕЗО III

Исследовался нагрев электролита в результате выделения водорода на поляризационной стороне железной мембраны и влияние этого нагрева на прирост тока на диффузионной стороне. Установлено, что нагрев электролита на 4—6 градусов существенно не влияет на величину прироста тока и что этот прирост главным образом определяется диффузией протонов.

А. М. Новаковским [1] было высказано предположение, что начальный прирост тока, наблюдаемый на диффузионной стороне никелевой мембраны при включении тока на поляризационной стороне, вызван не диффузией протонов [2÷4], а тепловым эффектом. Для нас представило интерес проверить влияние температуры на прирост тока в случае железного электрода.

### Экспериментальная часть

Приготовление электрода для эксперимента не отличалось от описанного в работе [5]. Ячейка для исследования отличается от использованной в работе [5] только тем, что в корпусе ячейки просверлено отверстие, через которое вводилась медь-константановая термопара для измерения температуры в приэлектродном пространстве. Поверхность термопары изолировали от электролита тонким слоем полистирола. В ходе эксперимента термопара находилась на расстоянии 0,5—1,0 мм от поверхности диффузионной стороны исследуемого электрода. Поляризационная сторона ячейки заполнялась раствором 1 N KOH, а диффузионная — раствором 0,1 N KOH. Площадь поверхности исследуемого электрода 6 см<sup>2</sup>. Объем диффузионной стороны ячейки — 30 см<sup>3</sup>.

Ход экспериментов следующий:

При температуре 25°С на электрод при помощи потенциостата П-5827 накладывался определенный потенциал. Ячейка

находилась в воздушном термостате и температура контролировалась термпарой. После стабилизации анодного тока по критерию Феттера-Арнольда с другой стороны электрода подключалась катодная поляризация  $i=30 \text{ ма/см}^2$ . Самопишущим прибором КСП-4 регистрируется изменение анодного тока и одновременно измеряется температура в приэлектродном пространстве диффузионной половины электрода. После достижения током и температурой стабильных значений, переходили на следующий потенциал. Время, необходимое для стабилизации, доходило до 9 часов. Потенциал меняли в диапазоне  $-0,25 \div +0,75 \text{ в}$  относительно нормального водородного электрода.

После этого анодный ток измерялся при температурах  $25^\circ \text{C}$  и при найденной в первом эксперименте наибольшей температурой разогрева электролита.

Чтобы компенсировать тепловой эффект электролит в ячейке разогревался до температуры максимального нагрева ( $31^\circ \text{C}$ ) и снималась зависимость  $I=f(\varphi)$  в интер-

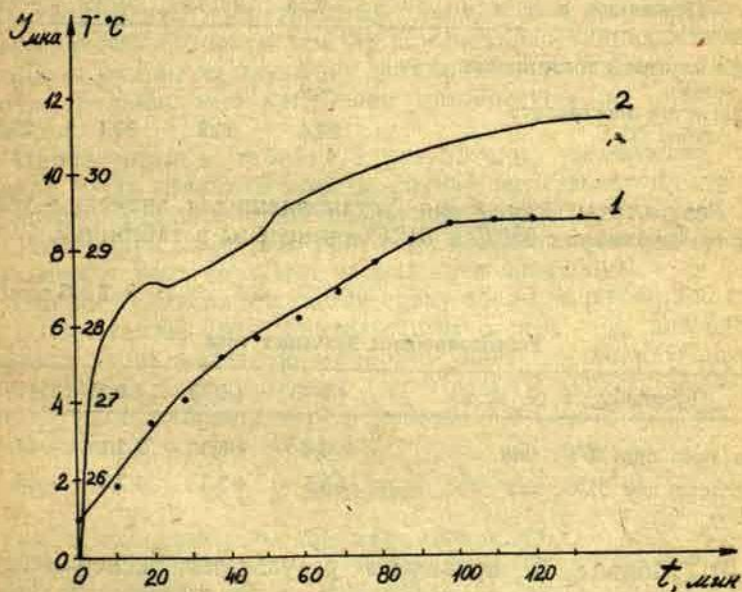


Рис. 1. Изменение температуры (1) и силы анодного тока (2) со временем.

вале потенциалов от  $+0,75$  в до  $-0,25$  в. Затем внешний разогрев отключался и включалась катодная поляризация. За счет этого компенсировалось охлаждение электролита. Температура сохраняла практически постоянное значение. В этих условиях опять снималась зависимость  $I=f(\varphi)$  в интервале потенциалов от  $+0,75$  в до  $-0,25$  в.

Изменение температуры и силы анодного тока со временем видно на рисунке 1.

Было определено, что максимальный нагрев электролита в ячейке в интервале потенциалов  $-0,25$  в  $\div$   $+0,75$  в, происходящий за счет катодной поляризации с противоположной стороны мембраны с плотностью тока  $30$  ма/см<sup>2</sup>, находится в пределах от 4 до 6 градусов. Результаты некоторых опытов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Нагрев электролита

Потенциал, в (н. в. э.)	+0,75	+0,55	+0,35	-0,25
Время катодной поляризации в часах	7,5	7	7,5	9
Температура электролита в ячейке, °С	29,4	30,8	30,1	29,3

Результаты измерения установившихся значений токов при температурах  $25^{\circ}\text{C}$  и  $31^{\circ}\text{C}$  приведены в таблице 2.

Таблица 2

Установившиеся значения тока

Потенциал, в (н. в. э.)	+0,75	+0,55	+0,35	-0,25
Сила тока при $25^{\circ}\text{C}$ , мка	+6,4	+3,3	+2,1	-14
Сила тока при $31^{\circ}\text{C}$ , мка	+6,5	+3,3	+2,3	-18

В таблице 3 приведены результаты экспериментов, в которых был учтен тепловой эффект. Во время всего эксперимента температура электролита была практически постоянной, т. е.  $31^{\circ}\text{C}$ .

Влияние катодной поляризации на установившиеся значения тока с учетом теплового эффекта

Потенциал, в (н. в. э.)	+0,75	+0,35	-0,25	+0,35	+0,75
Величина анодного тока при 31°C, мка	+7,5	+1,8	-17,5	+2,5	+4,7
Величина анодного тока при включенной катодной поляризации (температура 31°C), мка	+15,0	+6,4	-8,5	+6,0	+15,0

### Обсуждение результатов

Из приведенных в таблице 1 экспериментальных данных видно, что и в случае железного электрода при катодной поляризации  $i=30 \text{ ма/см}^2$ , имеет место нагрев электролита, наблюдаемый в работе [1]. Но как показывают результаты, приведенные в таблице 2, влияние нагрева на величину установившихся значений тока небольшое. Получение практически совпадающих величин тока можно объяснить тем, что все эксперименты проведены на одном и том же электроде, сперва при 25°C, потом при 31°C. Очевидно, «предыстория» электрода влияет на величину установившихся значений тока гораздо больше, чем изменение температуры на несколько градусов.

Приведенные в таблице 3 результаты показывают, что главная часть прироста тока в случае железного электрода при катодной поляризации плотностью тока  $30 \text{ ма/см}^2$  появляется, благодаря диффузии протонов, и только незначительная часть может быть отнесена на разогрев электрода.

Прирост тока наблюдается сразу после включения катодной поляризации, что свидетельствует о том, что диффузия водорода через железную мембрану идет довольно быстро. В длительных экспериментах (до 9 часов) двухступенчатый прирост тока, наблюдаемый в работе [1] в случае никеля, не наблюдается в случае железа.

### Литература

1. А. М. Новаковский. Электрохимия, 1970, 6, 973.
2. П. Д. Луковцев, Г. Я. Слайдинь. Electrochim. Acta, 1962, 6, 17.
3. Г. Я. Слайдинь, П. Д. Луковцев. ДАН СССР, 1962, 142, 1130.
4. П. Д. Луковцев, Г. Я. Слайдинь, ЖФХ, 1964, 38, 556.
5. У. Я. Алкснис, С. Я. Такерис, Г. Я. Слайдинь П. Д. Луковцев,  
(Настоящий сборник, с. 11).

# UBER DIE PROTONENDIFFUSION DURCH DAS PASSIVEN EISEN (III TEIL)

*U. Alksnis, S. Takeris, T. Filatova, G. Slaidiņš, P. Lukovcev*

## Zusammenfassung

Es wurde festgestellt, daß der Elektrolyt sich bei der Elektrodenpolarisation mit der Polarisationsstromdichte  $30 \text{ mA/cm}^2$  um  $4 \div 6$  Grad erwärmt.

Den Anodenstromsprung, der beim Einschalten der kathodischen Polarisation auf der anderen Seite der Membran zu beobachten ist, bedingt hauptsächlich nur die Protonendiffusion. Der Einfluß der Temperatur ist bedeutend geringer.

Зк

Г. Я. Слайдинь, А. Я. Калнинь, П. Д. Луковцев

## ВЛИЯНИЕ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ НА ДИФФУЗИЮ ПРОТОНОВ ЧЕРЕЗ ОКИСНОНИКЕЛЕВЫЙ ЭЛЕКТРОД

Исследовано влияние катодной поляризации на диффузию протонов через окисноникелевый электрод в растворе 3,5 N КОН при потенциалах +0,500 в и +0,550 в относительно окислортутого электрода сравнения.

Найдено, что независимо от режима получения окисной пленки после подключения катодной поляризации с другой стороны фольги происходит постепенное возрастание анодного тока во времени (в течение 6 часов).

Диффузия протонов через окисноникелевый электрод исследовалась в ряде работ [1—3]. Авторы определяли зависимость диффузии протонов от потенциала электрода, от состава электролита и других факторов. В работе Новаковского [4] было указано, что прирост тока в диффузионной стороне после включения катодной поляризации с другой стороны фольги происходит в двух ступенях и что ток диффузии протонов не достигает постоянного значения в течение двух часов. Нам казалось целесообразным выяснить, как влияет продолжительность катодной поляризации на диффузию протонов.

### Экспериментальная часть

Исследования проводились в стеклянной ячейке, которая состоит из двух частей [1]. Между обеими частями зажималась никелевая фольга толщиной 75 мкм марки НП-2. Перед экспериментом фольга обезжиривалась в 3,5 N КОН растворе при температуре кипения, промывалась в дистиллированной воде и в бидистилляте, и просушивалась на воздухе. Обе части ячейки заполнялись раствором 3,5 N КОН, который готовился из КОН марки «чда» фирмы «Хемапол» на бидистилляте. Эксперименты проводились в воздушном термостате при температуре  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ . Электродом сравнения служил окислортутовый электрод в исследуемом растворе. Как вспомогательный электрод использовался никелевый электрод из материала фольги.

В начале эксперименты проводились по ранее выработанной методике [1]: гальваностатически током 20 мкА электрод поляризовался 42 часа при помощи потенциостата П-5827, потом электрод выдерживался при постоянном потенциале 2 часа. За это время ток достигал постоянного значения. Потом с другой стороны никелевой фольги при помощи регулируемого источника тока РИТ-5 подключался катодный ток плотностью 40 мА/см<sup>2</sup> и 24 часа проводился контроль изменения анодного тока на диффузионной стороне фольги микроамперметром М-95.

Были проведены также эксперименты, когда окисный слой наносился в потенциостатическом режиме 44 часа, после чего подключался катодный ток с другой стороны фольги и проводился контроль изменения анодного тока, как описано выше.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена зависимость анодного тока от времени до и после подключения катодной поляризации с

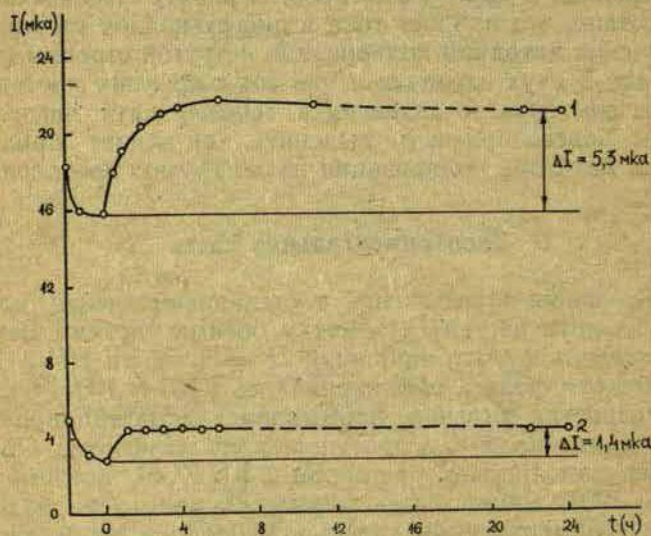


Рис. 1. Зависимость величины анодного тока от времени до и после включения катодной поляризации. Гальваностатический режим нанесения окисла:

1 — потенциал +0,550 в, 2 — потенциал +0,500 в.

другой стороны фольги при двух потенциалах. Из кривых видно, что прирост анодного тока начинается сразу после подключения катодной поляризации с другой стороны фольги и постепенно достигается постоянное значение тока в течение первых 6 часов. Ни в одном случае не наблюдалось изменение тока в двух ступенях, что подтверждает мнение, что преимущественным процессом, вызывающим рост анодного тока, является диффузия протонов через никелевую мембрану [5, 6]. Нагрев ячейки, который происходит при катодной поляризации, очевидно, не так сильно влияет на процесс, чтобы вызвать появление двух ступеней в кривых ток — время [7].

Приведенные экспериментальные данные при двух потенциалах подтверждают факт, что увеличение потенциала вызывает увеличение тока диффузии протонов, как это было найдено в вышеупомянутых работах [1—3].

Аналогичные результаты получены и в том случае, когда окисная пленка нанесена потенциостатически (рис. 2). Изменение анодного тока после подключения катодной поляризации также происходит постепенно, без появления двух ступеней. Длительная катодная поляризация вызывает установление постоянного значения тока.

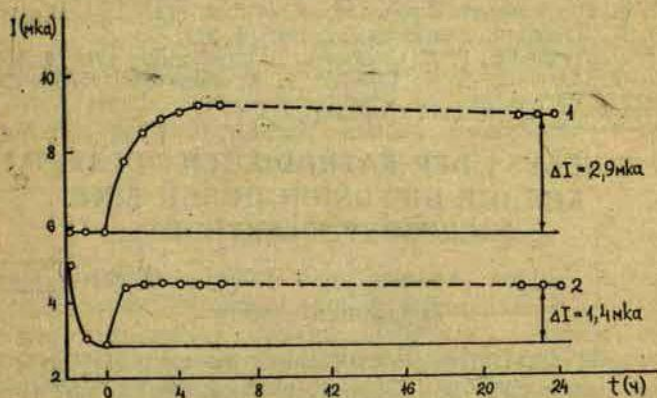


Рис. 2. Зависимость величины анодного тока от времени до и после включения катодной поляризации при потенциале  $+0,500$  в;

1 — потенциостатический режим нанесения окисла, 2 — гальваностатический режим нанесения окисла.

Из рис. 2 также видно, что величина тока диффузии зависит от режима получения окисной пленки. Если использовать гальваностатический режим нанесения окисной пленки, то ток диффузии будет в два раза меньше. Если учесть то, что ток диффузии лимитирует окисная пленка [6], то в случае гальваностатического режима получается более плотная пленка, чем в случае нанесения окисной пленки при помощи потенциостатического режима.

### Выводы

1. Установлено, что независимо от режима получения (гальваностатического или потенциостатического) окисной пленки, после подключения катодной поляризации с другой стороны фольги происходит постепенное возрастание анодного тока во времени (в течение 6 часов).

2. Получено, что при потенциале  $+0,500$  в, в зависимости от режима получения окисной пленки, изменяется скорость диффузии протонов.

### Литература

1. P. D. Lukovcev, G. J. Slaidiņš, *Electrochim. Acta*, 1962, **6**, 17.
2. Г. Я. Слайдинь, П. Д. Луковцев. *ДАН СССР*, 1962, **142**, 1130.
3. П. Д. Луковцев, Г. Я. Слайдинь. *ЖФХ*, 1964, **38**, 556.
4. А. М. Новаковский. *Электрохимия*, 1970, **6**, 974.
5. П. Д. Луковцев. *Электрохимия*, 1968, **4**, 379.
6. П. Д. Луковцев, Г. Я. Слайдинь. *Электрохимия*, 1970, **6**, 996.
7. У. Я. Алкснис, С. Я. Такерис, Т. А. Филатова, Г. Я. Слайдинь.

П. Д. Луковцев (Настоящий сборник).

## DER EINFLUSS DER KATHODISCHEN POLARISATION AUF DIE DIFFUSION DURCH EINE NICKELOXYDELEKTRODE

G. Slaidiņš, A. Kalniņa, P. Lukovcev

### Zusammenfassung

Es wurde der Einfluss der kathodischen Polarisation auf die Diffusion der Protonen durch eine Nickeloxylektrode in  $3,5N$  KOH bei Potentialen  $+0,500$  V und  $+0,550$  V gegenüber Quecksilberoxydvergleichungselektrode untersucht.

Es wurde festgestellt, dass das Anwachsen des anodischen Stromes nach der Einschaltung der kathodischen Polarisation von einer anderen Seite der Folie unabhängig vom Darstellungsverfahren der Oxydschicht stufenweise im Laufe von 6 Stunden verläuft.

5к

*Г. Я. Слайдинь, В. Я. Киндзуле, Ю. Е. Тиликс, И. В. Крейтус*

## ПРИМЕНЕНИЕ ТРИТИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ДИФФУЗИИ ПРОТОНОВ ЧЕРЕЗ ОКИСНОНИКЕЛЕВЫЙ ЭЛЕКТРОД

В данной работе разработана методика исследования процессов диффузии через окисноникелевый электрод с применением трития. Эффективность регистрации активности трития в растворе 4 N КОН достигает 24%, а в 0,1 N КОН — 42%. Получено прямое экспериментальное доказательство диффузии трития через окисноникелевый электрод.

Изучению свойств окисноникелевого электрода посвящен ряд работ [1—7]. Однако в настоящее время еще не существует единого представления о механизме процессов диффузии, происходящих на окисноникелевом электроде. В работах Луковцева и Слайдиня [3—6] выражено мнение о том, что диффузию протонов через окисноникелевый электрод лимитирует окисный слой.

Чтобы доказать прямым путем, происходит ли процесс диффузии протонов через окисноникелевый электрод, нами был избран метод меченых атомов. В качестве метки мы использовали радиоактивный изотоп водорода — тритий.

### Методика работы

Исследуемый электрод представлял собой никелевую фольгу толщиной 50 мкм, рабочей площадью 1 см<sup>2</sup> (содержание металлического никеля 99,9278%). Перед опытом электрод выдерживали в горячей щелочи 3,6 N КОН в течение 3 минут и промывали дистиллированной водой при комнатной температуре.

Приготовленный электрод закрепили в диффузионной ячейке. Ячейка отличалась от описанной в [3] тем, что была изготовлена из фторопласта-4. В качестве электрода сравнения служил окиснортутный электрод в растворе 3,6 N КОН, вспомогательными электродами — никелевые пластинки. Все

исследования проводились в боксе при комнатной температуре под тягой 60 мм водяного столба.

В качестве электролитов служили — раствор 3,6 N KOH, приготовленный растворением в дистиллированной воде твердой химически чистой гидроокиси калия в анодной части и 3,6 N KOH, меченый тритием, с удельной активностью 20 мккюри/мл — в катодной части ячейки. Меченый электролит приготовили добавлением 0,1 мл тритиевой воды с активностью 2 мккюри к 100 мл раствора 3,6 N KOH.

Анодная поляризация проводилась в гальваностатическом режиме в течение 6 часов при плотности анодного тока 20 мка/см<sup>2</sup>, потом в потенциостатическом режиме 18 часов при потенциале 0,550 в относительно окиснортутного электрода сравнения в растворе 3,6 N KOH с помощью потенциостата П-5827. В данный период произошла полная стабилизация анодного тока. После того, с другой стороны фольги подключили катодную поляризацию с плотностью тока 40 ма/см<sup>2</sup>, используя для этой цели регулируемый источник тока «РИТ». Часть водорода выделяется в газовую фазу, а часть диффундирует через окисноникелевый электрод. В данной работе одновременно измерили как изменение активности раствора электролита в анодной части ячейки перед и после включения катодной поляризации с другой стороны фольги, так и прирост анодного тока, необходимого для поддержания постоянного потенциала окисноникелевого электрода с анодной стороны. Изменения тока и потенциала регистрировали при помощи потенциометра КСП-4. Для регистрации радиоактивности растворов применяли метод жидких сцинтилляторов, измерения производили на спектрометре «β — Mate II».

Измерения активности трития в растворе с высоким рН имеют свои особенности в связи с эффектом тушения OH<sup>-</sup> ионами. В литературе измерение активности подобных систем не описано. Поэтому основное внимание уделялось разработке методики измерения и выбору оптимального состава сцинтиллятора.

В работе проверяли различные составы сцинтилляционных растворов на основе диоксана [8—11]; как более оптимальный выбрали раствор состава: 2,5-дифенилоксазол (РРО) (6 г/л марки сц. хч), нафталин (100 г/л — сублимированный) и диоксан (до 1 л — сц. ч.). Смесь спектра в наших исследованиях не использовался, так как спектральная чувствительность ФЭУ соответствовала спектру свечения сцинтиллятора.

Эффективность регистрации определили как отношение скорости счета установки и абсолютной активности образца, используя тритиевую воду известной активности:

$$E = \frac{Z_{\text{обр.}} - Z_{\text{ф.}}}{A \cdot 3,7 \cdot 10^4} \cdot 100, \quad (1)$$

где  $E$  — эффективность регистрации в %,

$Z_{\text{обр.}}$ ,  $Z_{\text{ф.}}$  — скорости счета образца и фона соответственно в имп./сек.,

$A$  — абсолютная активность образца в мккюри.

Для определения оптимального состава сцинтиллятора исследовали зависимость эффективности измерения трития от различных параметров (концентрации  $\text{OH}^-$ , содержания водной фазы и др.). Полученные результаты показаны на рис. 1.

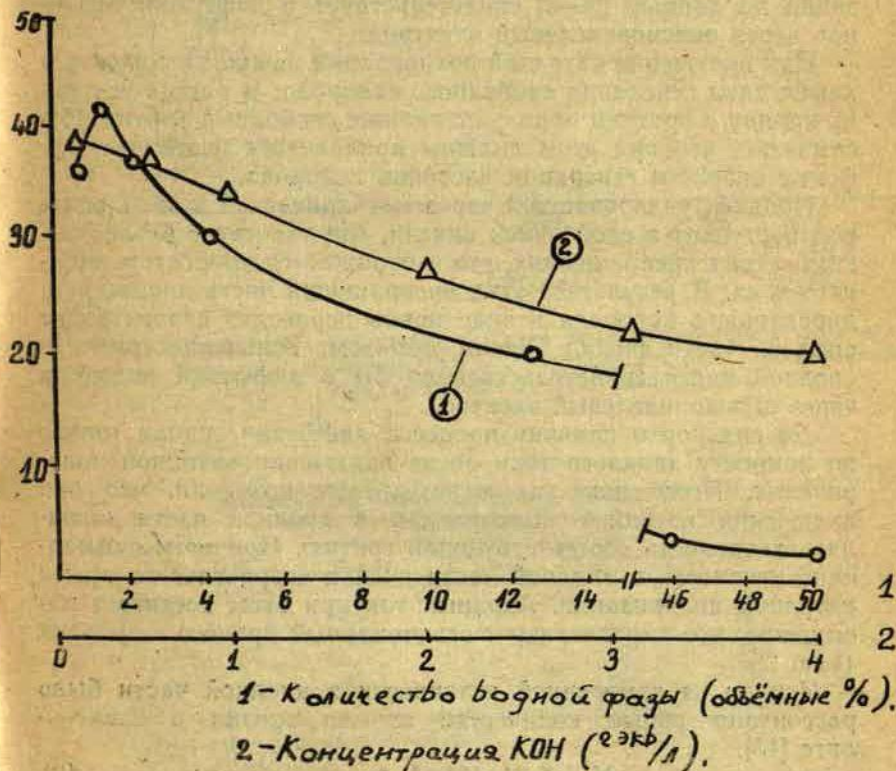


Рис. 1. Зависимость эффективности регистрации от количества водной фазы в 10 мл сцинтилляционного раствора и от концентрации раствора КОН.

Как видно, эффективность измерения достигает максимум при количестве водной фазы в сцинтилляторе равной 2 объемным %. Увеличение концентрации  $\text{OH}^-$  ионов приводит к падению эффективности счета.

Выбрали следующую методику измерения активности электролита. Из анодной части отобрали 0,1 мл электролита, который прибавили к 10 мл сцинтилляционного раствора. Измерение активности образцов (в закрытых стеклянных кюветках) проводили через 24 часа после смешивания растворов [12].

## Результаты

Прирост анодного тока после включения катодной поляризации по данным [3—6] свидетельствует о диффузии протонов через окисноникелевый электрод.

При включении катодной поляризации начинается электрохимическая генерация свободного водорода. В наших условиях наряду с протием образуется также свободный тритий. Несомненно, что при этом должны проявляться изотопные эффекты скорости генерации изотопов водорода.

Продиффундировавший через металлический никель водород поступает в слой окиси никеля, где участвует в электрохимических превращениях, что и отражается приростом анодного тока. В результате этих превращений часть продиффундировавшего водорода в виде ионов переходит в электролит анодной части ячейки. Таким образом, появление трития в анодной части свидетельствовало бы о диффузии водорода через окисноникелевый электрод.

До сих пор о наличии процесса диффузии судили только по приросту анодного тока после включения катодной поляризации. Полученные нами результаты показали, что при включении катодной поляризации в анодной части появилась активность соответствующая тритию. При этом суммарная активность в анодной части ячейки возрастает во время катодной поляризации. Анодный ток при этом достигает насыщения, что характеризует стационарный процесс диффузии (рис. 2.)

Исходя из измеренной активности в анодной части было рассчитано общее количество атомов трития в электролите [13]:

$$N_T = 5,34 \cdot 10^4 \cdot A \cdot t_{1/2} \quad (2)$$

$N_T$  — число атомов трития,

$A$  — активность образца в мкюри,  
 $t_{1/2}$  — период полураспада трития в сек.

Величина прироста анодного тока (диффузионного тока  $I_H$ ) при  $\phi_A = 0,550$  в и количество продиффундировавших атомов трития приведены в таблице 1.

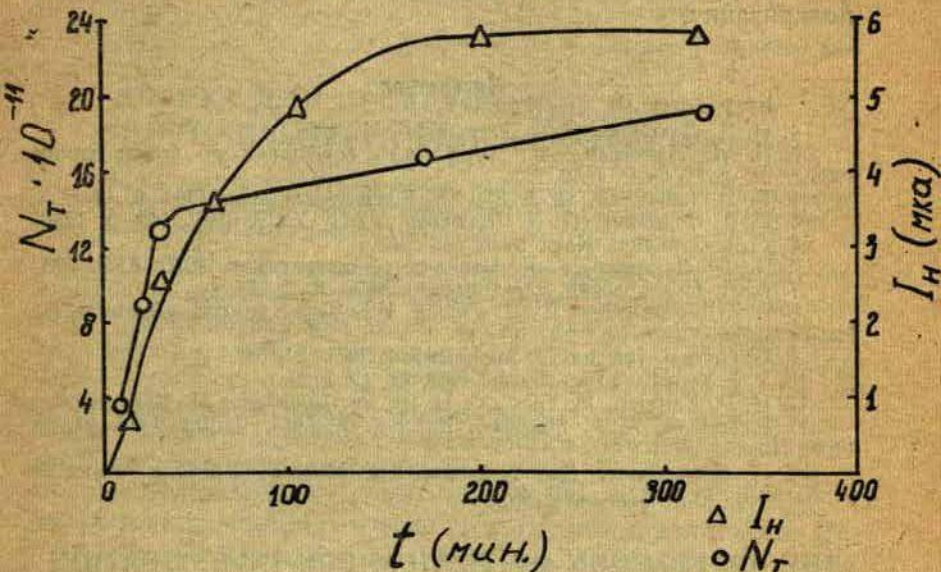


Рис. 2. Изменение числа атомов трития и диффузионного тока после включения катодной поляризации. ( $I_H$  — ток диффузии,  $N_T$  — число продиффундировавших атомов трития).

Таблица 1

Величины анодного, сумарного, диффузионного токов и число продиффундировавших атомов трития.

№	$I_A$ (мкА)	$I_K$ (мкА)	$I_H$ (мкА)	$N_T \cdot 10^{-11}$
1.	15,0	21,0	5,5	23,6
2.	18,0	23,5	5,5	19,4
3.	16,0	21,0	5,0	15,1
4.	16,0	22,5	6,5	36,9

$I_A$  — анодный ток до включения катодной поляризации,

$I_H$  — диффузионный ток,

$I_A + I_H = I_K$

$N_T$  — число атомов трития.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что появление диффузионного тока всегда сопровождается появлением активности трития в анодной части ячейки.

Полученные нами результаты прямо подтверждают эффект диффузии водорода (трития) при включении катодной поляризации.

### Литература

1. П. Д. Луковцев. Докт. дисс. ИФХ, М., 1952.
2. П. Д. Луковцев. Сб.: Труды 4-го совещания по электрохимии 1956 г., М., АН СССР, 1959, 773.
3. P. D. Lukovtsev, G. J. Slaidin. *Electrochim. Acta*, 1962, 6, 17
4. Г. Я. Слайдинь, П. Д. Луковцев. ДАН СССР, 1962, 142, 5, 1930.
5. Г. Я. Слайдинь. Канд. дисс. М., 1962.
6. П. Д. Луковцев, Г. Я. Слайдинь. *Электрохимия*, 1970, 6, 7, 996.
7. А. М. Новаковский. *Электрохимия*, 1970, 6, 7, 975.
8. И. И. Ломоносов, Л. Д. Сошин. Измерение трития. «Атомиздат», М., 1968, 96.
9. G. Germai. *Internat. J. Appl. Radiat.*, 1970, 21, 587.
10. Y. J. Kenedy. *Experimentia*, 1969, 25, 10, 1120.
11. H. P. Kallman, M. Furst, F. H. Brown. *Nucleonics*, 4, 1965, 46.
12. Lieberman, A. A. Moghissi, *Internat. J. Appl. Radiat.* 1970, 21, 6, 1458, 319.
13. Г. Фридлиндер, Дж. Кеннеди, Дж. Миллер. *Ядерная химия и радиохимия*. М., «Мир», 1967, 87.

## THE APPLICATION OF TRITIUM FOR INVESTIGATION OF THE PROCESSES OF PROTON DIFFUSION THROUGH THE NICKEL OXIDE ELECTRODE

*G. Slaidiņš, V. Kindzule, J. Tiliks, I. Kreituss*

### Summary

The experimental part of investigation of diffusion processes through the nickel oxide electrode using tritium is elaborated. The counting efficiency of tritium in the 4 N KOH solution attains 24%, but in the 0,1 N KOH — 42%. The diffusion of tritium through the nickel oxide electrode is proved directly.

4к  
У. Я. Алкснис, С. Я. Такерис, Г. Я. Слайдинь

## ЯЧЕЙКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИФФУЗИИ ПРОТОНОВ ЧЕРЕЗ ОКИСНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Описана ячейка для исследования диффузии протонов, изготовленная из фторопласта-4. Показаны преимущества этой ячейки по сравнению с ранее использованной стеклянной ячейкой.

Для протекания некоторых электрохимических процессов необходим перенос реагирующих частиц (ионов, атомов или молекул) через твердую фазу к месту (или от места) протекания процесса, т. е. к границе раздела электрод — раствор. К их числу относятся процессы роста сплошных окисных пленок на металлах при анодной поляризации, катодного восстановления и анодного окисления нерастворимых соединений металлов, например окислов, сульфидов и т. д. Указанным процессам уделяется большое внимание в теории химических источников тока, в учении о коррозии и пассивности металлов [1].

В конце 40-х и начале 50-х годов на основе данных по исследованию двуокисномарганцевого и окисноникелевого электродов был сформулирован электронно-протонный механизм восстановления нерастворимых окислов [2—8], согласно которому подвижной частицей, ответственной за массоперенос в твердой фазе, является протон. Подтверждением этого механизма явились экспериментальные данные по зависимости скорости диффузии протонов через окисную пленку никеля от потенциала и состава электролита [9—11]. Для этих исследований Слайдинь и Луковцев [9—11] использовали ячейки, которые были подобны ячейкам для исследования диффузии водорода через металлы [12—14]. Однако эти ячейки обладают рядом недостатков, например, хрупкостью стекла, заеданием кранов при повышенных температурах в щелочных растворах и т. д. Для устранения этого, нами была изготовлена ячейка из фторопласта-4.

Схема ячейки показана на рисунке [1].

Эта ячейка имеет следующие преимущества по сравнению с ранее использованной стеклянной ячейкой:

1. Для исследований можно использовать мембраны любой толщины без какой-либо замазки, поскольку фторопласт-4 обладает определенной эластичностью.

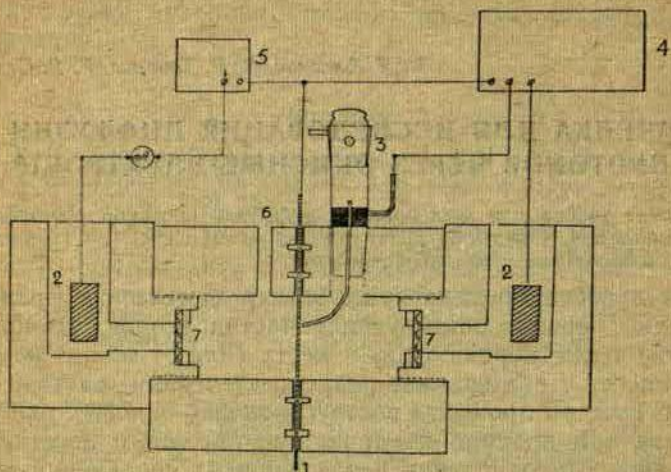


Рис. 1. Ячейка для исследования диффузии протонов через окисные электроды:

1 — исследуемая мембрана, 2 — вспомогательные электроды, 3 — электрод сравнения, 4 — потенциостат, 5 — источник постоянного тока, 6 — отверстие для выделения водорода, 7 — пористые перегородки из стекла или фторопласта — 4.

2. Используя прокладки различного диаметра, можно менять, если это необходимо, площадь исследуемой поверхности (можно исследовать поверхности площадью примерно до  $10 \text{ см}^2$ ).

3. Температурный интервал исследований ограничивается только температурами замерзания и кипения электролита.

4. Если в ячейке используются пористые перегородки из фторопласта-4, устраняется загрязнение растворов в результате выщелачивания стекла.

#### Литература

1. П. Д. Луковцев, *Электрохимия*, 1968, 4, 379.
2. Б. М. Кучинский, Б. В. Эршлер, *ЖФХ*, 1940, 20, 539.
3. J. J. Coleman, *Trans. Electrochem. Soc.*, 1946, 90, 545.
4. J. P. Brenet, *Compt rend.*, 1950, 231, 543.

5. П. Д. Луковцев, С. А. Темерин. Тр. Совещания по электрохимии. 1950 г. М., АН СССР, 1953, 494.
6. П. Д. Луковцев. Докт. дис. ИФХ АН СССР, 1952.
7. D. T. Ferrel, W. C. Vosburgh. J. Electrochem. Soc., 1954, 98, 334.
8. П. Д. Луковцев. Тр. 4-го Совещания по электрохимии. М., АН СССР, 1959, 773.
9. П. Д. Луковцев, Г. Я. Слайдинь. Electrochimica Acta, 1962, 6, 17.
10. Г. Я. Слайдинь, П. Д. Луковцев. ДАН СССР, 1962, 142, 1130.
11. П. Д. Луковцев, Г. Я. Слайдинь. ЖФХ, 1964, 38, 556.
12. Н. И. Кобозев, В. В. Монбланова. ЖФХ, 1935, 6, 308.
13. А. Н. Фрумкин, Н. А. Аладжалова. ЖФХ, 1944, 18, 493.
14. И. А. Багоцкая, А. Н. Фрумкин. ДАН СССР, 1953, 92, 979.

## EINE ZELLE FÜR DIE UNTERSUCHUNG DER PROTONENDIFFUSION

*U. Alksnis, S. Takeris, G. Slaidiņš*

### Zusammenfassung

Es wird eine Teflonzelle für die Untersuchung des Protonendiffusion beschreiben. Diese Zelle wird mit einer früher verwendeten Glaszelle verglichen, und es werden die Vorzüge der Teflonzelle bewiesen.

У. Я. Алкснис, Я. Я. Гедровицс, Г. Я. Слайдинь,

П. Д. Луковцев

## ЕМКОСТЬ ЖЕЛЕЗНОГО ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРАХ КОН II

Продолжено исследование емкости железного электрода в растворах КОН. Выяснено, что наличие ионов  $SO_4^{2-}$  не смещает минимум емкости в щелочных растворах. Установлено, что в 0,1 N растворе КОН значение емкости ниже как по сравнению с 1N раствором КОН, так и по сравнению со смешанным раствором, содержащим ионы  $SO_4^{2-}$ .

Целью первой работы [1] было изучение влияния пассивного слоя железного электрода на емкость этого электрода в инертной атмосфере. В этой работе представлены результаты дальнейших исследований емкости железного электрода в атмосфере воздуха.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе электролитами служили 1,0N раствор КОН, 0,1N раствор КОН и смешанный раствор, содержащий 0,1 г-экв/л КОН и 0,9 г-экв/л  $K_2SO_4$ . Указанные растворы готовились из КОН (производства ГДР, марки «чда») и  $K_2SO_4$  (отечественного производства, марки «чда») на бидистилляте. Перед измерениями электролиты подвергались предварительному двухступенчатому электролизу (очистке) [1].

Во время предварительного электролиза растворов была произведена подготовка исследуемого электрода, в качестве которого использовалась железная проволока типа «Армко». К работе электрод подготовлен согласно ранее данной методике [1], но без выдерживания электрода в водородной печи. Таким образом, исследуемый электрод после электрохимической полировки с последующей промывкой его в бидистилляте помещался в основную ячейку для измерений [1], в которой к тому моменту уже была завершена очистка раствора КОН на вспомогательном железном электроде. Исследуемый электрод представлял собою часть железной проволоки длиной

2,0—2,5 мм и диаметром  $0,45 \pm 0,05$  мм, что обусловлено техническими возможностями моста P-568.

Схема исследований приведена на рисунке 1. Поскольку перед снятием кривых зависимости  $C-\varphi$  необходима стабили-

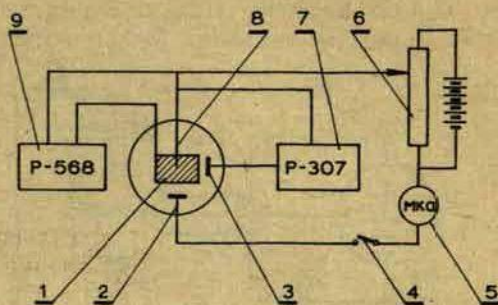


Рис. 1. Измерительная схема:

1 — платиновый сетчатый электрод, 2 — платиновый вспомогательный электрод, 3 — электрод сравнения, 4 — выключатель, 5 — микроамперметр, 6 — реостат с гальваническими батареями, 7 — потенциометр P-307, 8 — исследуемый электрод, 9 — мост переменного тока P-568.

зация тока [2], что достигается выдерживанием исследуемого электрода при определенном потенциале, далее именуемом потенциалом стабилизации тока  $\varphi_{СТ}$ , то для стабилизации подключен потенциостат П-5827. В этом случае схема исследований упрощается, как это видно на рисунке 2. Ход стабилизации тока контролировался самопишущим прибором КСП-4 по ходу кривых  $i-t$ .

После стабилизации тока потенциостат отключался (из-за невозможности совместной работы потенциостата П-5827 и моста P-568), и была включена схема, изображенная на рисунке 1. Далее снималась частотная зависимость электрода в диапазоне частот от 1 до 50 кГц — для определения сопротивления электролита и дисперсии емкости. Дальнейший ход измерений соответствует методике, приведенной в работе [1]; в качестве потенциалов стабилизации тока использованы следующие значения:  $-0,300 \pm 0,003$  в,  $-0,100$  в,  $+0,100$  в,  $+0,300$  в;  $+0,500$  в,  $+0,600$  в (прямой ход потенциала стабилизации тока) и  $+0,500$  в,  $+0,300$  в,  $+0,100$  в,  $-0,100$  в,  $-0,300$  в (обратный ход потенциала стабилизации тока) относительно окисно-ртутного электрода сравнения в том же

растворе. При каждом  $\varphi_{ст}$  снималась зависимость емкости и сопротивления от потенциала электрода в диапазоне потенциалов от  $-0,300$  в до  $+0,700$  в как по направлению приращения потенциала (прямой путь), так и в обратном направ-

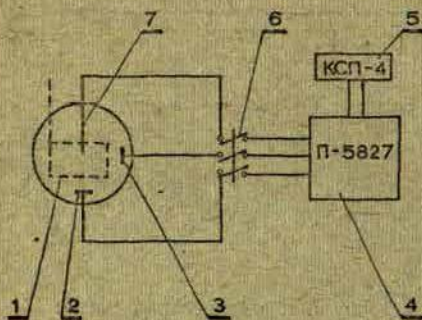


Рис. 2. Схема стабилизации тока:  
 1 — платиновый сетчатый электрод, 2 — платиновый вспомогательный электрод, 3 — электрод сравнения, 4 — потенциостат П-5827, 5 — самопишущий прибор КСП-4, 6 — 3-х-полюсный выключатель, 7 — исследуемый электрод.

лении (от  $+0,700$  в к  $-0,300$  в — обратный путь). Все значения потенциалов указаны относительно окисно-ртутного электрода сравнения. В диапазоне от  $+0,400$  в до  $+0,600$  в потенциал изменялся через  $25$  мв, в остальном диапазоне — через  $100$  мв. Частота измерений  $5$  кгц.

При обработке экспериментальных данных емкость по последовательной схеме пересчитывалась на параллельную схему с учетом сопротивления раствора.

На рис. 3 приведены  $C$ — $\varphi$  кривые в  $0,1N$  растворе КОН в атмосфере воздуха при прямом ходе потенциала стабилизации тока  $\varphi_{ст}$ , а на рисунке 4 —  $C$ — $\varphi$  кривые в том же растворе при обратном ходе потенциала  $\varphi_{ст}$ .

При прямом и обратном путях наблюдается гистерезис емкости (значения емкости при обратном пути ниже значений емкости при прямом пути, см. рис. 3 и рис. 4,  $\varphi_{ст} = -0,300$  в).

Поэтому в рисунках, если специально это не оговорено, показан только прямой путь.

Кроме того, на рисунках показаны кривые, полученные только при некоторых потенциалах стабилизации тока. Кривые, полученные при остальных вышеуказанных потенциалах  $\varphi_{ст}$ , располагаются между приведенными кривыми.

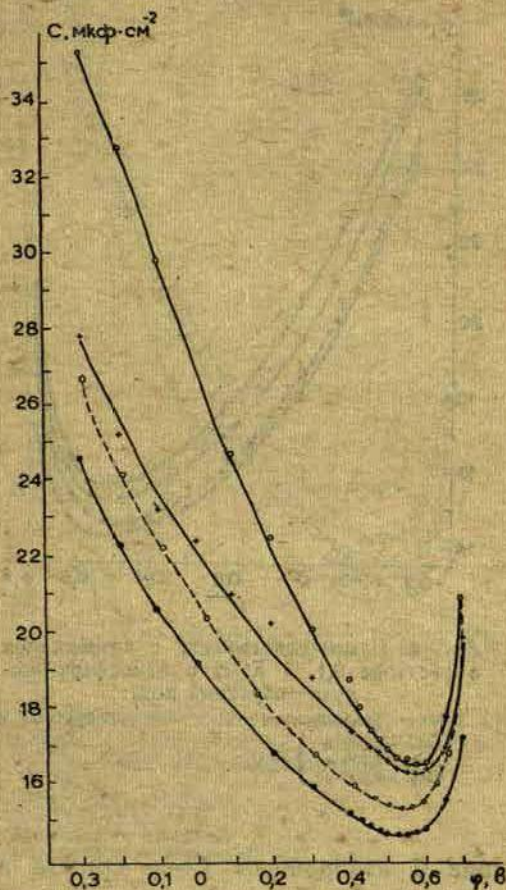


Рис. 3. Изменение емкости с потенциалом в растворе 0,1 N KOH в атмосфере воздуха (прямой ход):

— прямой путь — — — обратный путь  
 ○ ○ -0,300 в }  $\varphi_{ст}$   
 + + -0,100 в }  
 ● ● +0,600 в }

На рисунке 5 приведены  $C$ — $\varphi$  кривые при  $\varphi_{ст} = +0,500$  в (как при прямом ходе потенциала  $\varphi_{ст}$ , так и при обратном ходе этого потенциала). Заметно, что при обратном ходе значения емкости ниже, чем при прямом ходе потенциала стабилизации тока.

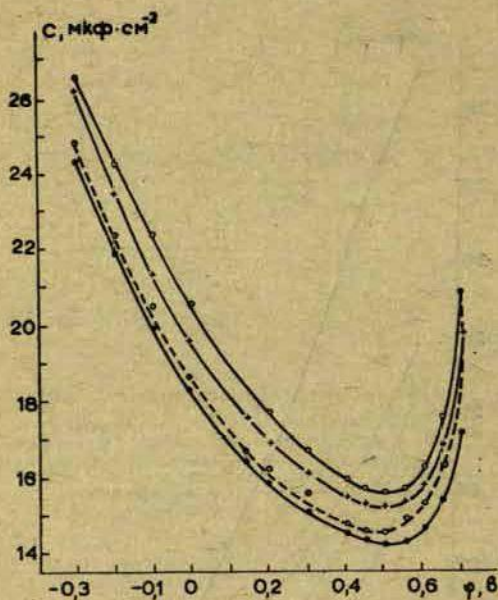


Рис. 4. Изменение емкости с потенциалом в растворе 0,1 N KOH в атмосфере воздуха (обратный ход):

— прямой путь                      - - - обратный путь  
 ○ ○ -0,300 в }  $\varphi_{ст}$   
 + + -0,100 в }  
 ● ● +0,600 в }

На рисунке 6 изображены  $C$ — $\varphi$  кривые в смешанном растворе.

На рисунке 7 сопоставлены данные, полученные в работе [1] с данными, полученными в этой работе.

Из приведенных графиков видно, что более положительному потенциалу стабилизации тока соответствуют более низ-

кие значения емкости, что особенно ясно заметно при анодных потенциалах стабилизации тока (рис. 3, 4). Кроме того, вблизи минимума емкости ( $+0,475$  в ÷  $+0,550$  в) значения емкости

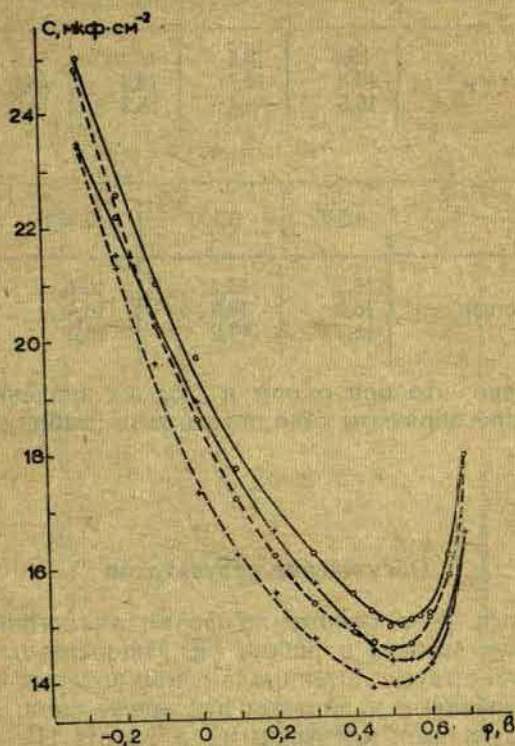


Рис. 5. Изменение емкости с потенциалом при потенциале стабилизации  $\varphi_{ст} = +0,500$  в (0,1 N KOH, атмосфера воздуха):

O — прямой ход  
 ++ — обратный ход }  $\varphi_{ст}$   
 — — — прямой путь измерений  
 - - - - - обратный путь измерений

в растворе 1 N KOH и в смешанном растворе весьма близки по своей величине и несколько выше значений емкости в растворе 0,1N KOH (таблица 1).

Значения емкости при  $\varphi_{СТ} = +0,500$  в

$C, \text{ мкф/см}^2$	0,400	0,425	0,450	0,475	0,500
$\varphi, \text{ в}$					
1 N KOH	16,6	16,5	16,4	16,3	16,2
Смешанный раствор	16,8	16,7	16,4	16,1	16,1
0,1 N KOH	15,5	15,4	15,2	15,0	14,9

$C, \text{ мкф/см}^2$	0,525	0,550	0,575	0,600
$\varphi, \text{ в}$				
1 N KOH	16,2	16,2	16,4	16,7
Смешанный раствор	16,2	16,3	16,5	16,8
0,1 N KOH	14,9	14,9	15,0	15,1

Установлено, что при одном и том же значении  $\varphi_{СТ}$  емкость ниже при обратном ходе потенциала стабилизации тока  $\varphi_{СТ}$  (рис. 5).

### Обсуждение результатов

Полученные  $C-\varphi$  кривые по форме аналогичны кривым для пассивного железа в работе [3]. Минимальные значения емкости соответствуют потенциалам, при которых образуются наиболее устойчивые и плотные пассивные слои. Это совпадает с результатами, полученными в работе [1]. Увеличение емкости при потенциалах  $+0,600$  в и  $+0,700$  в обуславливается началом выделения кислорода, о чем свидетельствует также значительный прирост силы тока, протекающего через исследуемый электрод. Так, например, в растворе 0,1 N KOH при потенциалах  $+0,500$ ;  $+0,600$  и  $+0,700$  в сила тока, необходимая для поддержания данного потенциала на исследуемом электроде, была соответственно 0,43; 0,77 и 5,10 мка. Предполагается, что при потенциалах отрицательнее  $+0,400$  в емкость увеличивается в связи с процессами некоторого разрушения пассивирующего слоя и частично ионизацией кислорода. Гистерезис емкости, наблюдаемый как между прямым и обратным ходом потенциала стабилизации  $\varphi_{СТ}$  (рис. 5), так

и между прямым и обратным путем, объясняется некоторой задержкой во времени в изменении пассивного слоя, т. е. пассивный слой не успевает принять состояние, характерное данному потенциалу электрода, и тем фактором, что этот слой образовался уже при предыдущих потенциалах.

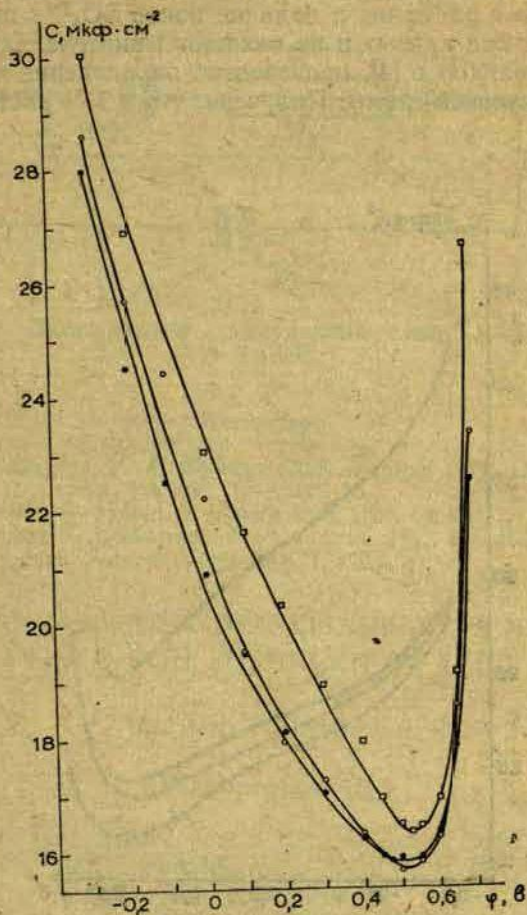


Рис. 6. Изменение емкости с потенциалом (прямой путь) в растворе, содержащем 0,1 г-экв/л КОН и 0,9 г-экв/л  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (атмосфера воздуха):

○○ — 0,300  $a$   
 □□ — 0,100  $a$   
 △△ — 0,600  $a$

}  $\psi$  ст

Наименьшие значения емкости зарегистрированы в 0,1 N растворе КОН; в то время как в 1 N растворе и в смешанном растворе значения емкости весьма близки по своим величинам при одних и тех же потенциалах (см. рис. 7 и таблицу 1). Значит емкость железного электрода зависит от общей концентрации ионов в растворе, и наличие ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  практически не изменяет ход кривых и не смещает минимум. Согласно методике, указанной в [4], произведено определение эквивалентной электрической схемы. Получено, что в 1 N растворе КОН,

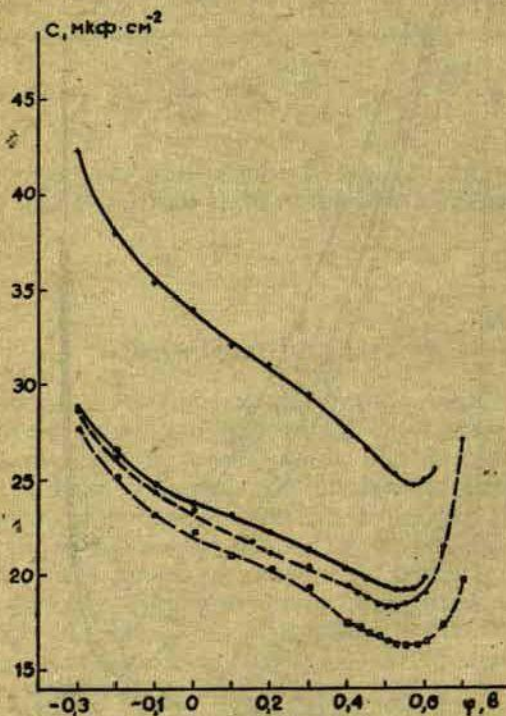


Рис. 7. Емкость железного электрода в растворах КОН различной концентрации. Потенциал стабилизации — 0,100 в.

XX 5 N КОН, . . . 1 N КОН, □□ 0,1 N КОН — Емкость определена в атмосфере аргона.  $\nu=10$  кгц  
 --- Емкость определена в атмосфере воздуха.  $\nu=5$  кгц.

если образовался достаточно плотный пассивный слой, эквивалентной электрической схемой является схема, представляющая параллельно включенные емкости двойного электрического слоя  $C_D$  и импеданса диффузии  $C_h, R_h$ . Эта схема показана на рис. 8.

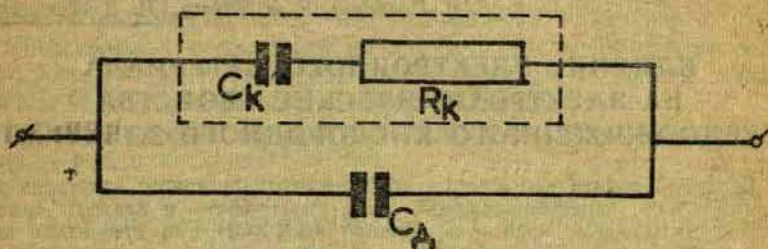


Рис. 8. Эквивалентная электрическая схема в растворе 1 N KOH.

#### Литература

1. Г. Я. Слайдинь, У. Я. Алкснис, С. К. Кибаре, П. Д. Луковцев. Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки, (химия), 1970, 117, 26.
2. K. J. Vetter, K. Arnold. Z. Elektrochem, 1960, 64, 244.
3. P. V. Popat, N. Hackerman. J. Phys. chem, 1961, 65, 1201.
4. Д. И. Лейкис. Электрохимия, 1965, 1, 472.

## DIE KAPAZITÄT DER EISENELEKTRODE IN DER KOH LÖSUNGEN (II TEIL)

U. Alksnis, J. Gedrovics, G. Slaidiņš, P. Lukovcev

### Zusammenfassung

Durch die Gegenwart von  $SO_4^{2-}$  — Ionen wird das Kapazitätsminimum der Eisenelektrode nicht verschoben und die Form der  $C - \varphi$  Kurven nicht verändert.

Es wurde festgestellt, daß die Kapazitätswerte in der 0,1 N Kalilauge niedriger als in der 1 N Kalilauge und in der Lösung, die 0,1 Grammäquivalent KOH pro Liter und 0,9 Grammäquivalente  $K_2SO_4$  pro Liter enthält, sind.

Es wird die Hypothese aufgestellt, daß die Zusammensetzung und die Dichte der Passivschichten relaxativ sind.

3 х  
Г. Я. Слайдинь, Я. Э. Чаксте, П. Д. Луковцев

## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПСЕВДООЖИЖЕННОГО КИСЛОРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА

В данной работе при помощи вращающегося дискового электрода из пористого угля, парафинированного угля, пирографита и платины сняты потенциодинамические кривые в растворе 3,6 N KOH и в суспензиях активированного угля «ОУ» марки «Б» в том же растворе.

Установлено, что величина токов ионизации кислорода в 3,6 N KOH зависит от материала электрода, а в случае псевдоожигенного электрода, когда электролит заменен суспензией, поляризационный ток больше не зависит от электродного материала.

Швабе, Сокольский и др. [1, 2] предложили электролит заменить суспензией для исследования процессов ионизации кислорода и окисления водорода. Далее Геришер и др. [3—5] предложили использовать комбинацию суспензии и контактного электрода для изготовления топливного элемента, где контактными электродами служили Au, Pd, Pt, Ag, Cu, Ni.

Для нас представляло интерес исследование процесса ионизации кислорода в суспензиях активированного угля с помощью вращающегося дискового электрода из пористого и парафинированного угля, пирографита и платины.

### Экспериментальная часть

Пористый угольный электрод изготавливался из угольного стержня диаметром 6 мм (предназначенного для эмиссионного спектрального анализа), запрессованного в тефлоновый корпус. Рабочая поверхность — торец стержня — перед экспериментом шлифовалась наждачной бумагой марки WSC-48 и полировалась фильтровальной бумагой.

Для получения парафинированного электрода, угольный стержень выдерживался двадцать минут в парафине при температуре 100° С. Данный промежуток времени достаточен для полного заполнения пор угля парафином. Потом парафинированный электрод запрессовывался в тефлоновый корпус.

Для обновления рабочей поверхности торец электрода обрабатывался скальпелем. Для электродов из пористого и парафинированного угля видимая поверхность составляла  $0,28 \text{ см}^2$ .

Пирографитовый электрод состоял из тефлонового корпуса, в который запрессован медный стержень и диск из пирографита. Токоотвод от диска из пирографита толщиной 2—3 мм осуществлялся пружинкой из латуни. После шлифовки электрод полировался фильтровальной бумагой. Видимая поверхность пирографитового электрода  $0,196 \text{ см}^2$ .

Таким же образом был сделан платиновый электрод с видимой поверхностью  $0,096 \text{ см}^2$ .

Опыты проводились в растворе 3,6 N КОН марки «хч».

Суспензия угля приготавливалась из порошка активированного угля «ОУ» марки «Б», проходящего через сито с отверстием 0,05 мм, суспендированием его в растворе 3,6 N КОН.

Опыты проводились в стеклянной ячейке (рис. 1).

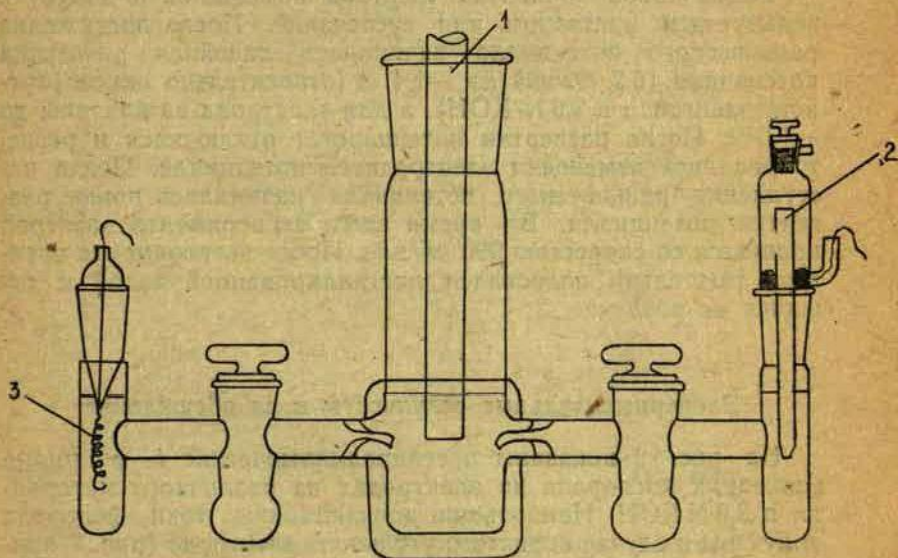


Рис. 1. Ячейка для электрохимических исследований:

1 — вращающийся дисковый электрод, 2 — электрод сравнения, 3 — вспомогательный электрод.

Потенциал дискового электрода 1 измерялся относительно окиснортутного электрода сравнения 2 в том же растворе. В качестве вспомогательного электрода 3 служила проволока из гладкой платины.

Для снятия потенциодинамических  $i$ — $\varphi$  кривых (с линейной разверткой потенциала 0,2 в/мин.) использовался потенциостат П-5827. Ток и изменения электродного потенциала регистрировались двумя самопишущими потенциометрами КСП-4. Показания потенциометра КСП-4 контролировались микроамперметром М-109. Во время экспериментов с помощью ультратермостата У-8 в ячейке поддерживалась температура  $25 \pm 1^\circ \text{C}$ .

Шлифованный полированный электрод помещался в ячейку с раствором 3,6 N KOH и в течение трех минут выдерживался при потенциале  $-1,8$  в (относительно окиснортутного электрода сравнения в 3,6 N KOH) при работе с пористым угольным, парафинированным угольным и пирографитовым электродом и при работе с платиновым электродом электрод выдерживался при потенциале  $-1,2$  в.

После такой обработки электрод помещался в ячейку с испытуемым раствором или суспензией. После достижения равновесного потенциала начиналась линейная развертка потенциала (0,2 в/мин) до  $-1,4$  в (относительно окиснортутного электрода в 3,6 N KOH), а для электрода из платины до  $-1,0$  в. После развертки потенциостат отключался и регистрировались изменения электродного потенциала. После наступления равновесного потенциала начиналась новая развертка потенциала. Во время всего эксперимента электрод вращался со скоростью 990 об/мин. После эксперимента электрод тщательно полоскался дистиллированной водой и сушился на воздухе.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 показаны потенциодинамические  $i$ — $\varphi$  кривые ионизации кислорода на электродах из различного материала в 3,6 N KOH. Наибольшие ионизационные токи кислорода получены в случае пористого угольного электрода (рис. 2, кривая 1). Это объясняется тем, что ионизация кислорода протекает не только на поверхности, но и в порах электрода, где диффундировал электролит. Новые порции кислорода в зону реакции поступают не только из электролита, но и из пор

электрода. Если поры электрода заполнить парафином, то ионизационные токи уменьшаются десятикратно (рис. 2, кривая 4). В случае электрода из парафинированного угля уменьшается истинная поверхность электрода, а также исключается возможность диффузии кислорода из пор электрода в зону реакции.

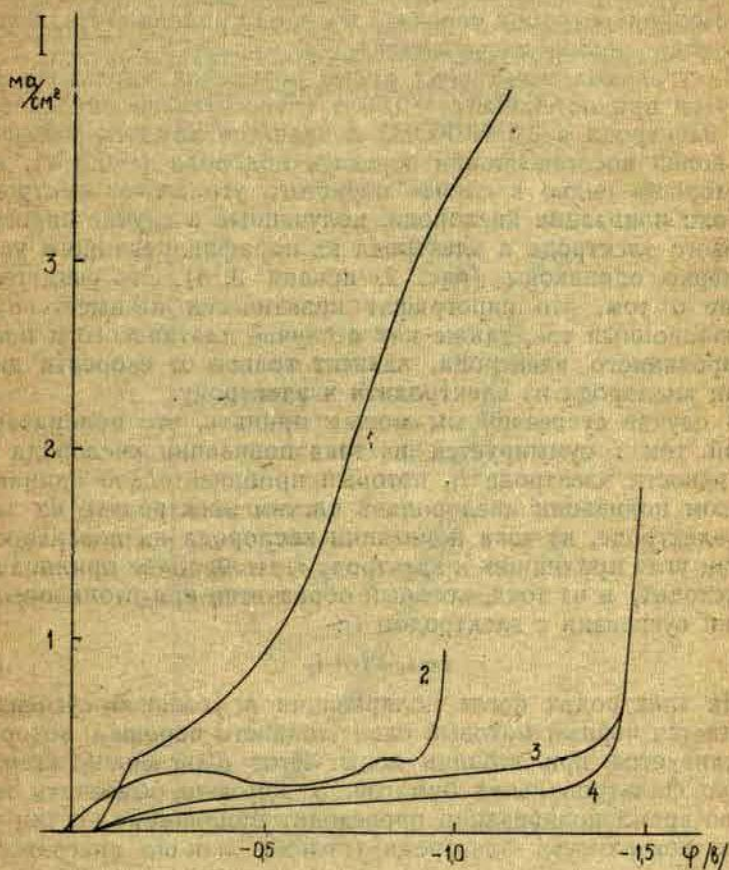


Рис. 2. Потенциодинамические  $i$ — $\varphi$  кривые ионизации кислорода:

1 — на пористом угольном электроде, 2 — на платиновом электроде, 3 — на пирографитовом электроде, 4 — на парафинированном угольном электроде в 3,6 N растворе KOH. Температура  $+25^\circ\text{C}$ , развертка потенциала — 0,2 в/мин.,  $\omega=990$  об/мин.

Ионизация кислорода на платиновом электроде начинается при более положительных потенциалах, чем в случае угольных электродов (рис. 2, кривая 2).

Волна ионизации кислорода на платиновом электроде больше выражена, чем волна восстановления перекиси водорода (при  $-0,7$  в). Это потому, что на поверхности платины происходит каталитическое разложение перекиси водорода и поэтому концентрация перекиси водорода уменьшается, а концентрация кислорода увеличивается.

На угольных электродах волна ионизации кислорода начинается при потенциале  $-0,06$  в (относительно окиснортутового электрода в  $3,6$  N KOH) и является намного меньшей, чем волна восстановления перекиси водорода ( $-0,6$  в), как это хорошо видно в случае пористого угольного электрода.

Токи ионизации кислорода, полученные в случае пирографитового электрода и электрода из парафинированного угля, примерно одинаковы (рис. 2, кривая 3, 4). Это свидетельствует о том, что пирографит практически не имеет пор и ионизационный ток, также как в случае платинового и парафинированного электрода, зависит только от скорости диффузии кислорода из электролита к электроду.

В случае суспензии мы можем принять, что поляризационный ток  $i$  суммируется из тока ионизации кислорода на поверхности электрода  $i_1$ , который приблизительно одинаков с током ионизации кислорода в чистом электролите на данном электроде, из тока ионизации кислорода на поверхности частиц угля прилипших к электроду  $i_2$  (если такое прилипание происходит) и из тока, который образуется при столкновении частиц суспензии с электродом  $i_3$ :

$$i = i_1 + i_2 + i_3 \quad (1)$$

На электродах после поляризации в угольной суспензии рождается черный матовый слой угольного порошка, который не сливается при помощи воды. Этот слой можно стереть только фильтровальной бумагой. Это можно объяснить тем, что во время поляризации происходит прилипание частиц угля к поверхности электрода (похоже, как на поверхности ртути [6]).

Следовательно, исчезает отличие между электродными поверхностями в случае пористого и парафинированного угля, потому что частицы суспензии оба электрода покрывают одинаково. Таким образом, частицы суспензии получают электроны не непосредственно от электрода, а от прилипших к

электроду частиц угля и ток  $i_3$  больше не зависит от электродного материала, но зависит только от свойств суспензии.

Сравнивая поляризационные токи в 3,6 N растворе КОН и в суспензии активированного угля видно, что  $i_1 \ll i_2 + i_3$ . Так как число частиц, прилипших к электроду, ограничено по сравнению с числом частиц, находящихся в объеме суспензии и столкнувшихся с электродом, то очевидно, что  $i_2 \ll i_3$ . Следовательно,  $i_3$  составляет главную часть поляризационного тока  $i$ , и потому поляризационный ток больше не зависит от электродного материала, как это видно из рис. 3.

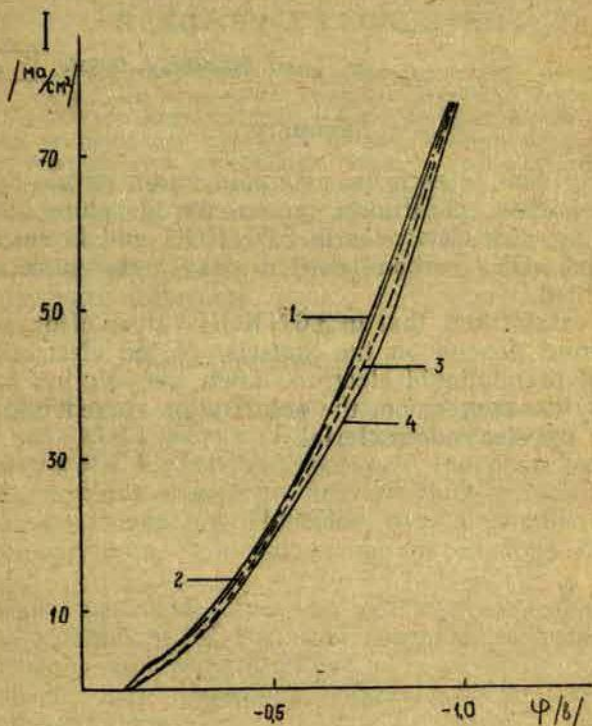


Рис. 3. Потенциодинамические  $i$ — $\varphi$  кривые в 25% суспензии активированного угля «ОУ» марки «Б»:

1 — на пористом угольном электроде, 2 — на пирографитовом электроде, 3 — на парафинированном угольном электроде, 4 — на платиновом электроде. Температура  $+25^\circ\text{C}$ , развертка потенциала — 0,2 в/мин.,  $\omega=990$  об/мин.

## Литература

1. K. Z. Schwabe. Z. Electrochem, 61, 744 (1957).
2. Д. В. Сокольский, В. А. Друэ. ДАН СССР, 73, 949 (1950).
3. H. Gerischer. Ber. Bunsenges. 67, 164 (1963).
4. J. Held, H. Gerischer. Ber. Bunsenges. 67, 921 (1963).
5. Д. В. Сокольский, К. А. Шуров. ДАН СССР, 153, 653 (1963).
6. М. Р. Даушева, С. И. Жданов, М. Р. Тарасевич. Электрохимия, 58, 185 (1969).

## IMPRESSION OF ELECTRODE MATERIAL ON THE ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF THE PSEUDOLIQUED OXYGEN ELECTRODE

G. Slaidiņš, J. Čakste, P. Lukovcevs

### Summary

In the present research the potentiodynamic curves by means of porous carbon, paraffined carbon, pyrographite and platinum rotating disk electrodes in 3,6 N KOH and in suspensions of activated «OY» carbon labelled «B» in the same solution were recorded.

It was established, that in 3,6 N KOH values of oxygen ionisation current depend on the material of the electrode, but in the case of pseudoliquid electrode when the solution had been replaced by the suspension, the polarisation current did not depend upon the electrode material.

Я. Э. Чаксте, Г. Я. Слайдинь, П. Д. Луковцев

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ СУСПЕНЗИЙ

Изучено электрохимическое поведение суспензий активированного угля «ОУ» марки «Б» и двуокиси марганца различной концентрации на пирографитовом дисковом электроде в растворе КОН. Установлено, что с повышением концентрации суспензии активированного угля поляризационный ток увеличивается, а повышение концентрации суспензии из  $MnO_2$  до 30% на величину поляризационного тока не влияет.

Ряд работ [1—5] посвящены изучению электрохимических свойств суспензий. Целью данной работы явилось изучение электрохимических свойств суспензии из активированного угля и двуокиси марганца.

### Экспериментальная часть

Суспензии угля приготавливались из порошка активированного угля «ОУ» марки «Б», проходящего через сито с отверстием 0,5 мм. Суспензии двуокиси марганца приготавливались из порошка химически чистого  $MnO_2$  с диаметром частиц 0,05 мм и меньше. Порошок активированного угля и двуокиси марганца суспендировался в растворе КОН марки «ХЧ».

Исследования проводились по методике, описанной в предыдущем сообщении [5]. Видимая поверхность дискового пирографитового электрода 0,196 см<sup>2</sup>.

Все потенциалы приведены относительно нормального водородного электрода.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

При катодной поляризации пирографитового электрода в растворах щелочи на поверхности электрода происходит ионизация кислорода до перекиси водорода, а при потенциале —

0,4 в начинается ионизация перекиси водорода. Потенциодинамическая кривая имеет два перегиба, соответствующие ионизации кислорода и ионизации перекиси водорода (рис. 1, кривая 1).

В случае суспензии при катодной поляризации поляризационный ток  $i$  суммируется из тока ионизации кислорода на поверхности электрода  $i_o$ , из тока ионизации кислорода на поверхности частиц суспензии, прилипших к электроду  $i_n$  и из тока, который образуется при столкновении частиц суспензии с электродом  $i_k$ :

$$i = i_o + i_n + i_k$$

Ток  $i_o$  в случае суспензий остается таким же, как в случае

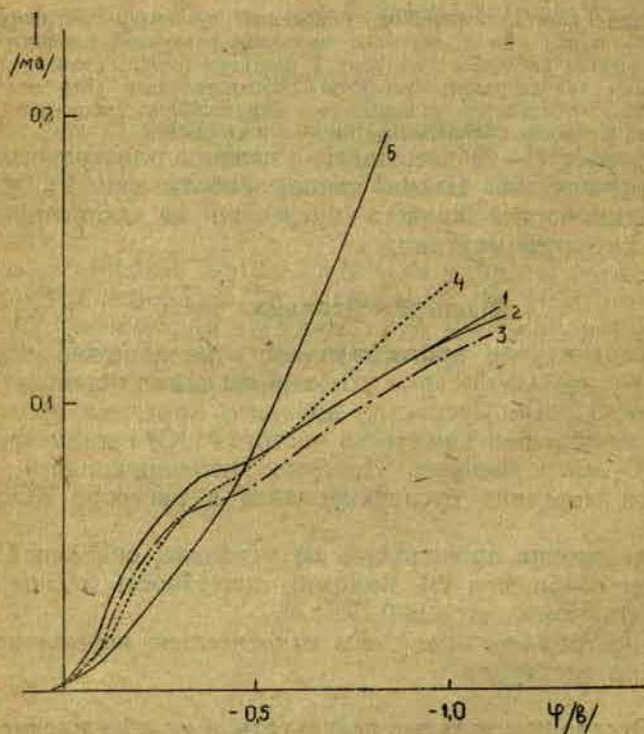


Рис. 1. Потенциодинамические  $I-\phi$  кривые пиррографитового электрода в растворе 1 N KOH (1) и в: 10 % (2), 20 % (3), 30 % (4), 40 % (5) суспензии  $MnO_2$ , суспензированной в растворе 1 N KOH.

чистого электролита, если присутствие суспензии не влияет на концентрацию кислорода в растворе и диффузию кислорода к электроду, а также не происходит прилипание частиц к электроду;  $i_n$  — появляется только при наличии специфического прилипания частиц суспензии к электроду [2,4].

На рис. 1 представлены потенциодинамические кривые дискового электрода в суспензиях  $MnO_2$  различной концентрации. Повышение концентрации суспензии  $MnO_2$  до 30% не повышает величину поляризационного тока, что свидетельствует об отсутствии контакта между электродом и частицами суспензии  $i_n \approx i_k \approx 0$ . При 20% суспензии  $MnO_2$  даже наблю-

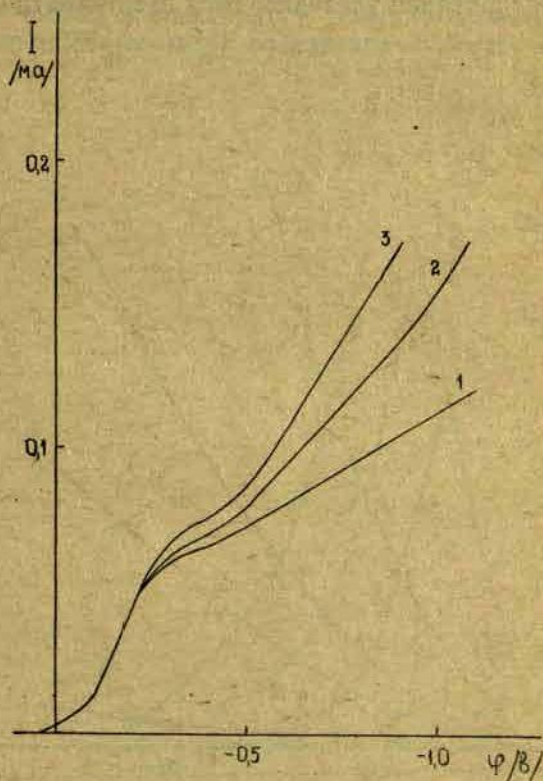


Рис. 2. Потенциодинамические  $I-\phi$  кривые пирографитового электрода в 30% суспензии  $MnO_2$  в 1 N KOH при:  $\omega=990$  (1),  $\omega=1750$  (2) и  $\omega=2900$  (3) об/мин.

дается понижение поляризационного тока. Частицы суспензии как будто экранируют поверхность электрода и уменьшают  $i\Delta$ . В 40% суспензии  $MnO_2$  экранирующее действие частиц усиливается, но, в связи с повышением вязкости суспензии, улучшается контакт между частицами суспензии и электродом (рис. 1, кривая 5). Повышение скорости вращения электрода не улучшает контакта между частицами суспензии и электродом (рис. 2).

Суспензия  $MnO_2$  без перемешивания в течение трех часов полностью осаждается. Если на эти осадки положить пирографитовый электрод и снять потенциодинамическую кривую, то токи поляризации увеличиваются десятикратно, но зависят

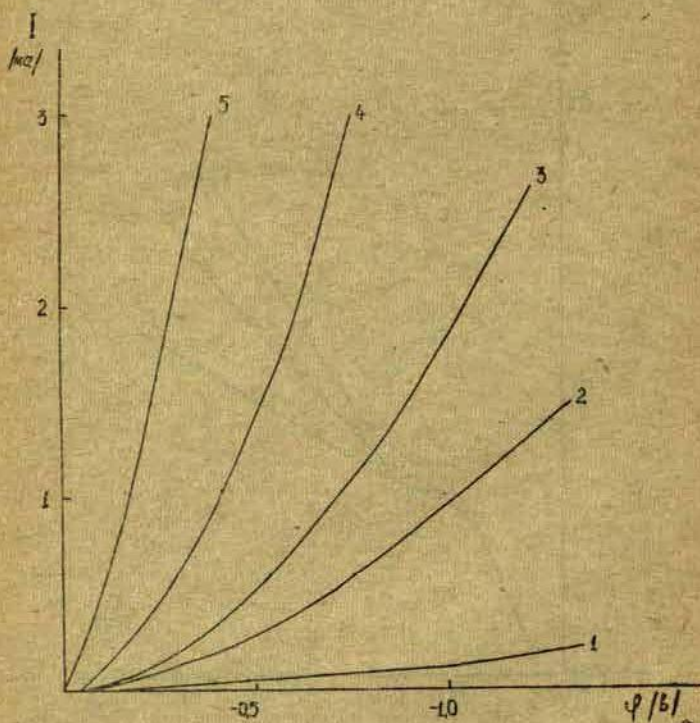


Рис. 3. Потенциодинамические  $I-\varphi$  кривые пирографитового электрода в: 5% (1), 10% (2), 15% (3), 20% (4), 25% (5) суспензии угля «ОУ» марки «Б» в растворе 3,6 N KOH при  $\omega=990$  об/мин.

от нагрузки электрода на осадки суспензии, что свидетельствует о плохом контакте между частицами  $MnO_2$  даже в осадке.

На рис. 3 представлены потенциодинамические  $I-\varphi$  кривые дискового пирографитового электрода в суспензиях активированного угля «ОУ» марки «Б» различной концентрации. В присутствии суспензии угля поляризационный ток увеличивается десятикратно по сравнению с  $i_s$ . Здесь поляризационный ток главным образом составляет ток  $i_h$ , потому что в щелочных растворах специфическое прилипание частиц угля к электроду незначительно [4] и  $\ll i_k$ . При специфическом прилипании частиц к электроду в поляризационных кривых наблюдаются максимумы [4], но как это видно из рис. 3, по-

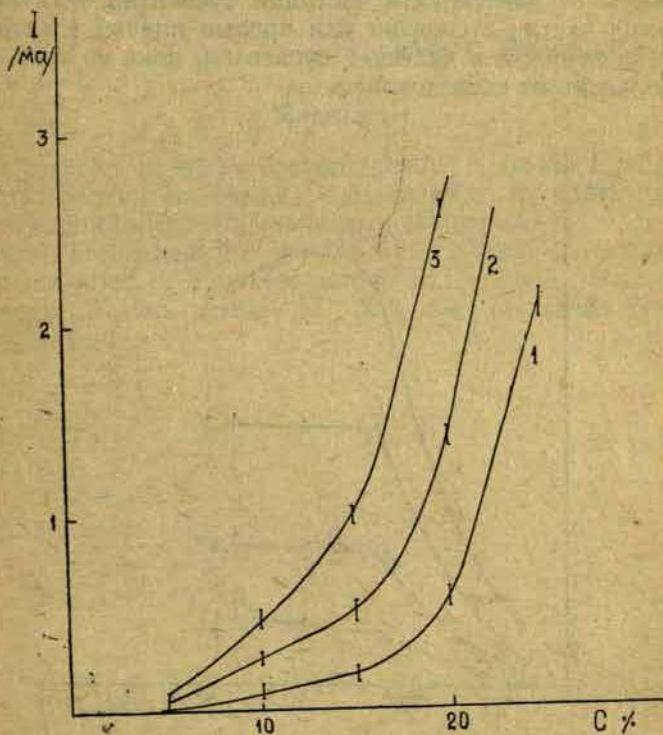


Рис. 4. Зависимость поляризационного тока от концентрации суспензии угля «ОУ» марки «Б» в 3,6 N KOH при потенциалах:  $-0,3$  в (1),  $-0,5$  в (2),  $-0,7$  в (3).

тенциодинамические кривые в суспензиях активированного угля «ОУ» марки «Б» в интервале потенциалов от стационарного потенциала ( $\sim 0,0$  в) до потенциала выделения водорода ( $-1,5$  в) не имеют максимумов или минимумов.

С повышением концентрации суспензии, поляризационный ток сильно возрастает, особенно при концентрации выше 15% (рис. 4). Это связано с повышением числа столкновений между частицами суспензии и электродом. Такой же эффект вызывает повышение скорости вращения электрода до 2000 об/мин (рис. 5). При дальнейшем увеличении скорости вращения электрода повышение поляризационного тока не наблюдается, что указывает на контролирование скорости процесса кинетической стадией. Является ли этой стадией переход электронов от электрода к частицам суспензии, восстановление самих частиц суспензии или прорыв пленки электролита между электродом и частицей суспензии, пока не ясно и требует дальнейших исследований.

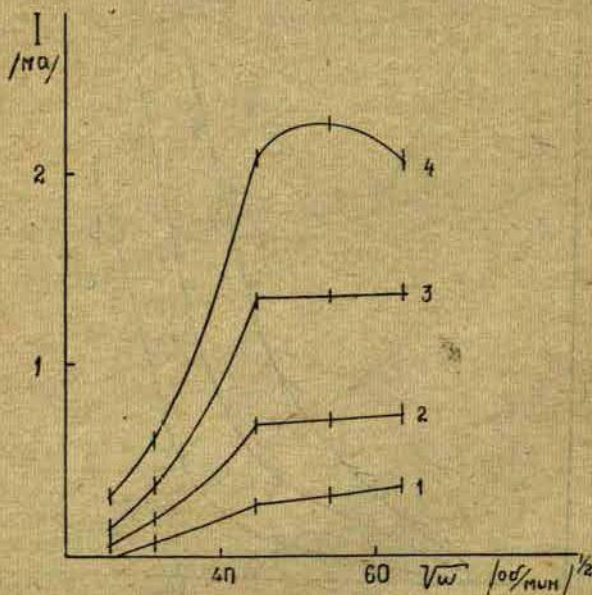


Рис. 5. Зависимость поляризационного тока в 10% суспензии угля «ОУ» марки «Б» в 3,6 N КОН от  $V\omega$  при потенциалах:  $-0,3$  в (1),  $-0,5$  в (2),  $-0,7$  в (3),  $-0,9$  в (4).

## Литература

1. P. Le Goff, F. Vergmes, F. Coeuret, J. Bordet. *Industrial and Engineering Chemistry*, **61**, 8 (1969).
2. М. Р. Даушева, С. И. Жданов, М. Р. Тарасевич. *Электрохимия*, **5**, 185 (1969).
3. М. Р. Даушева, С. И. Жданов, М. Р. Тарасевич. *Электрохимия*, **5**, 191 (1969).
4. М. Р. Даушева, М. Р. Тарасевич, С. И. Жданов. *Электрохимия*, **7**, 165 (1971).
5. Г. Я. Слайдинь, Я. Э. Чаксте, П. Д. Луковцев. Настоящий сборник, с. 50.

## ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF SAME SUSPENSIONS

*J. Čakste, G. Slaidiņš, P. Lukovcevs*

### Summary

The character of «OY» carbon labelled «B» and manganese dioxide suspension in various concentration in KOH solution by pyrographite electrode has been investigated.

It was established that polarization current increases with the concentration of activated carbon in the suspension, but the  $MnO_2$  concentration increase till 30% does not affect the polarization current.



## СОДЕРЖАНИЕ

Некролог П. Д. Луковцеву . . . . .	5
Введение . . . . .	7
У. Я. Алкснис, С. Я. Такерис, Г. Я. Слайдинь, <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">П. Д. Луковцев</span> О диффузии протонов через пассивное железо II . . . . .	11
У. Я. Алкснис, С. Я. Такерис, Т. А. Филатова, Г. Я. Слайдинь, <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">П. Д. Луковцев.</span> О диффузии протонов через пассивное же- лезо III . . . . .	16
Г. Я. Слайдинь, А. Я. Калнинь, <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">П. Д. Луковцев.</span> Влияние катод- ной поляризации на диффузию протонов через окисноникелевый электрод . . . . .	21
Г. Я. Слайдинь, В. Я. Қиндзуле, Ю. Е. Тиликс, И. В. Крейтус. Применение трития для исследования процессов диффузии про- тонов через окисноникелевый электрод . . . . .	25
У. Я. Алкснис, С. Я. Такерис, Г. Я. Слайдинь. Ячейка для исследо- вания диффузии протонов через окисные электроды . . . . .	31
У. Я. Алкснис, Я. Я. Гедровиц, Г. Я. Слайдинь, <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">П. Д. Луковцев.</span> Емкость железного электрода в растворах КОН II . . . . .	34
Г. Я. Слайдинь, Я. Э. Чаксте, <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">П. Д. Луковцев.</span> Влияние элект- родного материала на электрохимические свойства псевдооживлен- ного кислородного электрода . . . . .	44
Я. Э. Чаксте, Г. Я. Слайдинь, <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">П. Д. Луковцев.</span> Электрохимичес- кие свойства некоторых суспензий . . . . .	51

Ученые записки, том 165

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКИСНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ**

Редакторы: У. Алкснис, В. Багоцкий, Г. Слайднь

Технический редактор К. Штелмахерс

Корректор Э. Лозе

Редакционно-издательский отдел ЛГУ им. Петра Стучки

---

Сдано в набор 20 апреля 1972 г. Подписано к печати 11 сентября. Зак. 1013.  
Формат бумаги 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Печ. л. 3,75. Изд. л. 3,75. ЯТ 19335. Тираж 500 экз.  
Цена 0,25 коп. Отпечатано в Полиграфическом училище № 5, г. Рига, ул. Паласта, 3.

---

0.25

44/5095

LATVIJAS UNIVERSITĀTES BIBLIOTĒKA



0509021610