

# VPLYV ULTRAZVUKU NA VYLUČOVANIE VODÍKA NA ORTUŤOVEJ ELEKTRÓDE

DUŠAN PAPOUŠEK

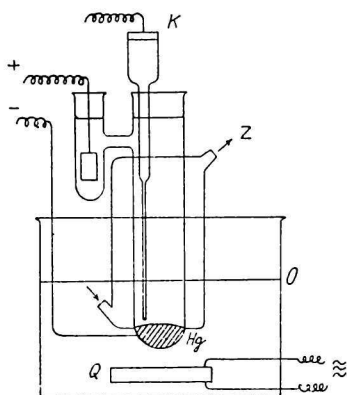
Katedra theoretické a fyzikální chemie Přírodovědecké fakulty Masarykovy university v Brně

Najväčšie účinky ultrazvukového vlnenia na elektródové procesy sa zatiaľ pozorovali pri elektrolytickom vylučovaní plynov na elektródach, umiestených akčnou plochou rovnobežne s vlnoplochami intenzívneho ultrazvukového poľa [1, 2, 3]. Ovplyvnené je najmä vylučovanie vodíka, kde sa potenciál vylučovania na Cu, Fe, Sn, Pb a Al elektródach pri  $\text{pH} = 4$  v intenzívnom ultrazvukovom poli posunuje asi o 800 mV smerom k pozitívnejším hodnotám, na Pt elektróde asi o 500 mV.

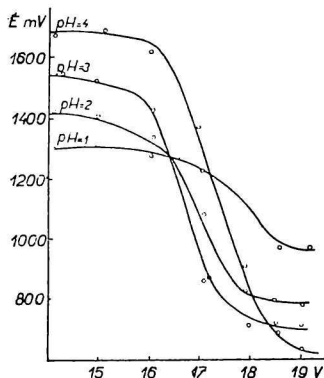
Pokusné zariadenie používané predtým vyžadovalo sústredenie akustickej energie na plochu elektródy a umožňovalo meranie len na tuhých elektródach. Tu opisujeme zariadenie umožňujúce výskum na ortuťovej elektróde, ktorá sa od tuhých elektród v ultrazvukovom poli líši tým, že je účinkom ultrazvuku súčasne dispergovaná do roztoku.

## Experimentálna časť

Zdrojom intenzívnych ultrazvukových kmitov bol kremenný piezoelektrický kryštál o frekvencii vlastných mechanických kmitov 500 kHz, vysokofrekvenčne rozkmitávaný Hartleyovým oscilátorom na 80 W maximálneho akustického výkonu (podľa kalorimetrických meraní). Výkon oscilátora bolo možné v určitých medziach plynule meniť zmenou žeraviaceho napätia vysielacej triódy.



Obr. 1. Schéma pokusného zariadenia. Q = kryštál, O = nádoba s parafínovým olejom, Z = chladienie, K = kalomelová elektróda.



Obr. 2. Závislosť potenciálu vylučovania vodíka od intenzity ultrazvukového vlnenia pri rôznom pH.

Hlavnou experimentálnou ťažkosťou pri aplikáciách ultrazvuku v dôsledku jeho veľkého koeficienta reflexie a absorpcie je prenos ultrazvukovej energie zo zdroja do skúmaného priestoru.

Tento problém bol v použitom zariadení vyriešený tak, že ortuťová elektróda svojím tvarom tvorí akustickú šošovku (obr. 1), čím sa dosahuje maximálny prenos zvukovej energie na rozhranie ortuti s roztokom. V tomto usporiadaní bola meraná závislosť potenciálu vylučovania vodíka od intenzity ultrazvukového vlnenia. Na obr. 2 je na osi úsečiek ako miera intenzity ultrazvuku nanášaná hodnota žeraviaceho napätia triódy ultrazvukového generátora (19,5 V odpovedá najväčšiemu celkovému akustickému výkonu 80 W, závislosť akustického výkonu od žeraviaceho napätia je v uvedenom rozmedzí veľmi približne lineárna). Plocha ortuťovej katódy bola 1,1 cm<sup>2</sup>, prúdová hustota vylučovania vodíka vo všetkých prípadoch bola 0,4 mA/cm<sup>2</sup>, potenciály sa vzťahujú na NKE, ktorej kapilárna násoska zasahovala tesne k povrchu ortuťovej elektródy. Pokusne sa overilo, že pôsobenie ultrazvuku na kvapalinový spoj kalomelovej elektródy neovplyvňuje meranie potenciálov. Platínová anóda o povrchu 4 cm<sup>2</sup> bola umiestená mimo ultrazvukového poľa. Ako základný elektrolyt sa použil 1 N-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ktorého pH bolo upravované kyselinou citrónovou, v prípade pH = 1 kyselinou sírovou.

V tejto práci sa skúmajú len rovnosmerné potenciálové zmeny elektród vystavených pôsobeniu intenzívneho ultrazvukového poľa. Striedavé potenciálové zmeny elektród, spôsobené periodickými tlakovými zmenami v ultrazvukovom poli [4], sú o rád menšie a ich zistenie vyžaduje zariadenie na meranie malých vysokofrekvenčných potenciálov s vylúčením vplyvu elektromagnetickej indukcie z oscilátora [5].

### Výsledky

Výsledky meraní (obr. 2) ukazujú na silný zásah do elektródového deja. Krivky závislosti potenciálu vylučovania od intenzity ultrazvuku majú charakteristický priebeh. S rastúcou intenzitou ultrazvuku sa potenciál zo začiatku znateľne neovplyvňuje, až po dosiahnutí určitej intenzity nastáva náhla zmena, po ktorej sa potenciál ustáli na konštantnej hodnote tzv. „ultrazvukového potenciálu“ [2], ktorá už podstatne nezávisí od ďalšieho rastu zvukovej intenzity. Pri nastavení určitej ultrazvukovej intenzity sa potenciál ustaluje takmer okamžite, po vypnutí ultrazvuku sa potenciál elektródy priebehom niekoľkých sekúnd vráti na pôvodnú hodnotu pred zapnutím ultrazvuku. Náhle posunutie potenciálu smerom k pozitívnejším hodnotám po dosiahnutí určitej zvukovej intenzity, ako aj závislosť veľkosti posunutia potenciálu od pH odpovedajú výsledkom, ktoré uvedení autori získali pre tuhé elektródy. Podobne ako na tuhých elektródach na výšku potenciálového skoku má vplyv prúdová hustota. V medziach rádu 10<sup>-1</sup> mA/cm<sup>2</sup> sa zmena prúdovej hustoty neprejavuje znateľne, pri rastúcich prúdových hustotách sa vplyv ultrazvukových kmitov na potenciál vylučovania znižuje, až pri 10 mA/cm<sup>2</sup> takmer zaniká. Z týchto výsledkov usudzujeme, že súčasné dispergovanie ortuťovej elektródy do roztoku, ktoré sa vo všetkých pokusoch prejavovalo vytváraním šedého zákalu ortuťovej emulzie v roztoku nad elektródou, znateľne neovplyvňuje vlastný zásah ultrazvukových kmitov do elektródového procesu.

Mikrofotografický výskum tejto ortuťovej emulzie ukázal, že ide o polydisperznú sústavu, v ktorej veľkosť čiastočiek je v medziach  $0,1\text{--}0,8\ \mu$  a je už taká malá, že možno zreteľne pozorovať Brownov pohyb dispergovaných čiastočiek. Najväčšia koncentrácia emulzie, ktorá sa dosiahla už po 2 minútach ozvučovania, bola 6 g/l.

Značné ovplyvnenie potenciálu vylučovania ultrazvukom sa aj v prípade ortuťovej elektródy pozorovalo len pri vylučovaní vodíka. Napríklad skúmanie vplyvu ultrazvuku na depolarizáciu iónov  $\text{Zn}^{2+}$  o rôznej koncentrácii na ortuťovej elektróde ukázalo len nepatrné posunutie potenciálu smerom k pozitívnejším hodnotám, a to asi o 20—30 mV.

### Diskusia

Vzhľadom na to, že silné depolarizačné účinky ultrazvuku sa pozorovali len pri vylučovaní plynov, najmä vodíka, vysvetľovali doterajšie názory zásah ultrazvuku do vylučovania vodíka [1, 2, 3] účinkom tzv. kavitačných vrstiev, ktoré po dosiahnutí určitej kritickej hodnoty intenzity ultrazvukového vlnenia periodicky vznikajú a zanikajú na povrchu elektródy s frekvenciou ultrazvukového vlnenia.

Tieto kavitačné vrstvy vznikajú v dôsledku prekonania súdržnosti kvapaliny hydrodynamickým podtlakom na miestach najväčšieho rozkmitu [6] a znižujú parciálny tlak vodíka jeho odsávaním z povrchu elektródy. Ich vzniku pri určitej zvukovej intenzite odpovedá potom náhla zmena elektrochemického potenciálu. Pritom je nevyhnutné počítať i so silným premiešavaním roztoku účinkom intenzívnych ultrazvukových kmitov [2, 7]. Súčasne však bola vyslovená domnienka, že okrem tohto pôsobenia ultrazvukové vlnenie zasahuje hlbšie do vlastného elektródového deja [1, 2].

Tomu nasvedčujú i fyzikálne nereálne hodnoty parciálneho tlaku vodíka, ktoré by teoreticky podľa Nernstovej rovnice odpovedali zisteným potenciálovým posunutiam za predpokladu ovplyvnenia len parciálneho tlaku vodíka na povrchu elektródy (napr.  $10^{-27}$  atm pre posunutie potenciálu o 800 mV). Vzhľadom na fyzikálne vlastnosti ultrazvukového vlnenia, napr. pôsobenie vysokofrekvenčných tlakových zmien rádu atmosfér [6] a schopnosť ovplyvňovať adsorpčné vrstvy na rozhraní fáz [8] sa domnievame, že tento zásah je možný z hľadiska teórie, ktorá príčinu nadpätia vodíka vidí v spomalenom priebehu niektorého z procesov nasledujúcich po vybití iónov  $\text{H}^+$ , teda napr. zásah do procesu desorpcie vodíkových atómov z povrchu elektródy [9], resp. do rekombinačných procesov, ktoré nasledujú po neutralizácii iónov  $\text{H}^+$  [10]. Kvantitatívne vysvetlenie tohto zásahu je zatiaľ dosť ťažké pre zložitost procesov, ktoré prebiehajú na povrchu elektródy v ultrazvukovom poli. Nemožno totiž zaručiť úplnú rovnorodosť fyzikálnych pomerov na celom povrchu elektródy.

Ďalšie prepracovanie otázok zásahu ultrazvuku do elektrochemických procesov môže mať význam pre výskum elektródových dejov, najmä však sa môže ultrazvuk priaznivo uplatniť vedľa elektrochemických účinkov i svojimi disperznými účinkami ako nový činiteľ pri elektrosyntézach.

*Ďakujem prof. dr. inž. V. Čuproví za podnet a pripomienky k tejto práci.*

### Súhrn

Bolo navrhnuté nové zariadenie pre skúmanie vplyvu ultrazvuku na elektrochemické procesy na ortuťových elektródach. Tento spôsob sa zakladá na tom, že ortuťová elektróda svojím tvarom tvorí akustickú šošovku, čím sa dosahuje účinný prenos ultrazvuku na povrch elektródy. Výsledky pokusov ukazujú na silný zásah ultrazvuku do priebehu elektroredukcie vodíka. Rozoberá sa podstata tohto zásahu a vyslovuje sa názor, že tento zásah je vysvetliteľný z hľadiska desorpčnej, resp. rekombinačnej teórie vodíkového nadpätia.

## ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА НА РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

ДУШАН ПАПОУШЕК

Кафедра теоретической и физической химии естественного факультета  
университета имени Масарика в Брно

### Выводы

Было предложено новое оборудование для исследования влияния ультразвука на электрохимические процессы на ртутных электродах. Этот способ основан на том, что ртутный электрод своей формой создает акустическую линзу, чем достигается значительный перенос ультразвука на поверхность электрода. Результаты испытаний указывают на сильное влияние ультразвука на процесс электровосстановления водорода. Обсуждается сущность этого влияния и высказывается предположение, что это явление является объяснимым с точки зрения дисорбционной или же рекombинированной теории перенапряжения водорода.

Поступило в редакцию 31. V. 1955

## EINFLUSS VON ULTRASCHALL AUF DIE ABSCHIEDUNG VON WASSERSTOFF AN DER QUECKSILBERELEKTRODE

DUŠAN PAPOUŠEK

Lehrstuhl für theoretische und physikalische Chemie der Naturwissenschaftlichen  
Fakultät an der Masaryk-Universität in Brno

### Zusammenfassung

Es wurde eine neue Einrichtung zur Prüfung des Einflusses von Ultraschall auf elektrochemische Prozesse an Quecksilberelektroden vorgeschlagen. Dieses Verfahren ist

darauf gegründet, dass die Quecksilberelektrode durch ihre Gestalt eine akustische Linse darstellt, wodurch eine wirksame Übertragung des Ultraschalls auf die Oberfläche der Elektrode gewährleistet ist. Die Ergebnisse der Versuche lassen einen starken Eingriff des Ultraschalls in den Verlauf der Elektroreduktion des Wasserstoffs erkennen. Es wird das Wesen dieses Eingriffs und die zum Ausdruck gebrachte Anschauung diskutiert, dass er vom Gesichtspunkt der Desorptions, resp. Rekombinationstheorie der Wasserstoffüberspannung erklärlich wird.

In die Redaktion eingelangt den 31. V. 1955

#### LITERATÚRA

1. Moriguchi, J. chem. Soc. Japan 55, 751 (1934).
2. Schmidt G., Ehret L., Z. Elektrochem. 43, 597 (1937).
3. Polockij I. G., Filipov T. S., Ž. obšč. Chim. 17, 193 (1947); Piontelli R., Atti acad. Lincei. Classe sci. fis. mat. nat. 27, 357—363, 581—586 (1938); Yeager E., Oey T. S., Hovorka F., J. phys. Chem. 57, 268 (1953).
4. Jeager E., Hovorka F., J. chem. Phys. 17, 416 (1949); J. Elektrochem. Soc. 98, 14 (1951).
5. Jeager a spol., J. acoust. Soc. Amer. 22, 686 (1950).
6. Bergmann L., *Der Ultraschall*, Berlin 1937, 39, 178.
7. Richards W. T., J. am. chem. Soc. 51, 1724 (1929).
8. Čmutov K. V., Aleksejev N. G., Dokl. Akad. Nauk SSSR 67, 321 (1949).
9. Kobozev N. J., Ž. fiz. Chim. 25, 1111 (1952).
10. Heyrovský J., Coll. czech. chem. Com. 12, 39 (1947); Chem. Reviews 24, 125 (1939).

Došlo do redakcie 31. V. 1955