

Ricerche sullo sviluppo elettrodico di gas e sugli effetti anomali che lo accompagnano

II. Casi particolari di sviluppo da soluzioni acquose

A. TOGNONI, B. MAZZA, P. PEDEFERRI, R. PIONTELLI

*Istituto di Elettrochimica, Chimica Fisica e Metallurgia del Politecnico di Milano**

RIASSUNTO - Vengono riassunti i risultati relativi all'influenza di fattori diversi quali: 1) geometria, natura, rugosità e stato di superficie dell'elettrodo; 2) pressione; 3) accelerazione; a) sugli aspetti morfologici dello sviluppo elettrodico di gas da soluzione acquosa, sia in regime normale, che in condizioni di effetto elettrodico; b) sui valori critici di corrente per l'insorgenza dell'effetto stesso.

ABSTRACT - *RESEARCHES ON THE ELECTROLYTIC GAS EVOLUTION AND ON THE ASSOCIATED ANOMALOUS EFFECTS. II. SOME PARTICULAR CASES OF EVOLUTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS* - Abridged presentation of the results on the influence of: 1) geometry, nature, roughness and surface conditions of the electrode; 2) pressure; 3) reduced gravity; a) on the morphological aspects of the electrolytic gas evolution from water solutions, in the normal and anomalous conditions range; b) on the critical current values for the occurrence of the «electrode effects».

A complemento dei risultati esposti nella precedente nota I) (1), relativi allo sviluppo elettrodico di gas (Cl_2 , O_2 , H_2) da soluzioni acquose diverse, sia nel campo di elettrolisi normale, sia in quello di intervento degli effetti elettrodici (EE); si dà notizia di alcuni aspetti della morfologia dello sviluppo stesso in condizioni particolari, e dei risultati relativi all'influenza di altri fattori sui valori \mathcal{I}_c di corrente, in corrispondenza ai quali intervengono gli effetti anomali. L'influenza di tali fattori (in particolare: pressione, accelerazione, natura e stato di superficie del solido) è stata già determinata nel caso dello sviluppo di gas per ebollizione di liquidi a contatto con pareti riscaldanti (2, 3, 4), e il suo studio è stato da noi ripreso, anche per lo sviluppo elettrodico di gas, allo scopo di approfondire l'analogia tra le condizioni critiche nei due casi.

Elettrolisi normale

Si sono confrontati gli aspetti morfologici relativi allo sviluppo di idrogeno da soluzioni acide, su materiali elettrodici diversi, per quanto concerne: natura, stato di ag-

gregazione, stato di ossidazione superficiale, microrugosità, reattività rispetto all'idrogeno, grado di nobiltà, sovratensione di idrogeno, quali: grafite, carbone vetroso, platino, mercurio, alluminio, titanio, acciaio inossidabile, rame, piombo, indio.

In generale, non si sono rilevate differenze di comportamento, eccettuati i casi di mercurio e di carbone vetroso, che si scostano dal comportamento medio in sensi opposti: sul primo, lo sviluppo ha luogo, a parità di altre condizioni, in forma di bolle molto più minute e numerose; mentre, sul secondo, si hanno poche bolle di maggiori dimensioni (fig. 1).

In ogni caso, come aspetto comune, in soluzione acida, sia dal lato catodico che da quello anodico, si è riscontrato che, se la superficie elettrodica è macroscopicamente omogenea, lo sviluppo gassoso si produce in forma di bolle di dimensioni praticamente uniformi.

Viceversa, la presenza sulla superficie elettrodica di: cavità, scanalature, e in genere di rugosità, sia naturale (ad es. quella propria di elettrodi di carbone pre-

* Laboratorio del Gruppo di Ricerche « Elettroliti e Processi Elettrochimici » del C.N.R.

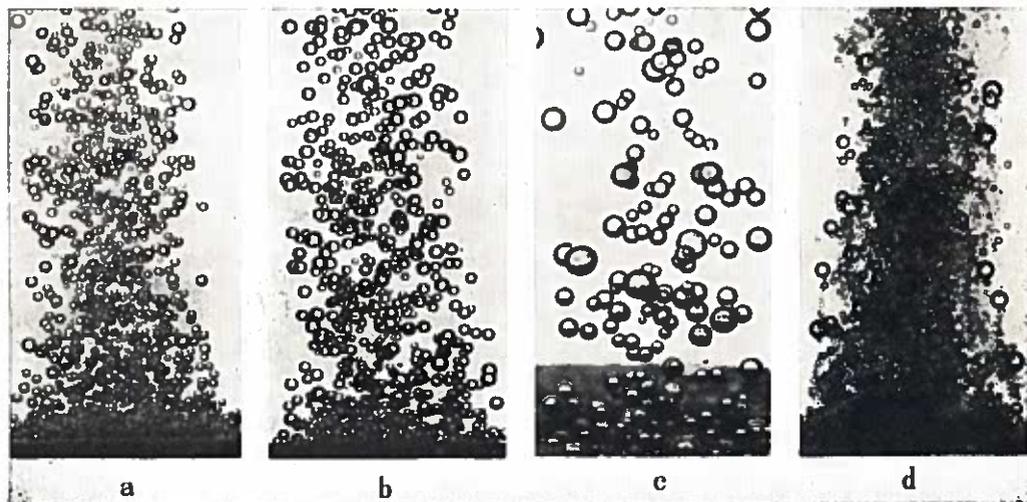


Fig. 1 Influenza del materiale elettrodico sullo sviluppo di H_2 da soluzione 2N di HCl, a 20°C. $\gamma = 1A$. $A = 0,5 \text{ cm}^2$. Contorno isolante in azoturo di boro.
a) Platino; b) Grafite; c) Carbone vetroso; d) Mercurio. $\times 4$

cotto, o del tipo Söderberg), sia deliberatamente prodotta; di piccole aree isolanti; oppure la presenza di particolari effetti di contorno; determina, fin dalle più basse d.d.c., la crescita, in corrispondenza alle discontinuità, di bolle di dimensioni nettamente maggiori di quelle medie (fig. 2 e fig. 14 di nota 1).

Su tali effetti, in particolare su quelli relativi alla presenza di scanalature, agisce anche l'orientazione: sia della superficie elettrodica (ad es. orizzontale, o verticale), sia delle scanalature.



Fig. 2 Influenza della presenza sull'elettrodo di aree isolanti. Sviluppo di H_2 da soluzione 2N di HCl, a 20°C, su elettrodo di Pt filiforme ($2r = 0,5 \text{ mm}$; $l = 25 \text{ mm}$). $\gamma = 3A$. $\times 2,5$

Ad es., su elettrodo piano-verticale, in corrispondenza a scanalature pure verticali, la formazione di bolle di dimensioni maggiori di quelle medie si ha solo localmente e sporadicamente; viceversa, se le scanalature sono orizzontali, tale fenomeno è praticamente esteso a tutta la superficie elettrodica.

Tra le osservazioni morfologiche di maggiore interesse, ricordiamo le seguenti.

a) Su elettrodi filiformi-orizzontali si sono riscontrati caratteristici aspetti nell'eliminazione del gas.

Precisamente, in soluzione acida, le bolle che si allontanano dall'elettrodo non sono distribuite casualmente, e quindi uniformemente, nella massa della soluzione; ma sono disposte, di preferenza, lungo linee tendenzialmente sinusoidali (fig. 3 a). La lunghezza d'onda di tali sinusoidi appare crescente con il diametro delle bolle, e quindi con γ .

In soluzioni alcaline, invece, l'eliminazione si produce tendenzialmente in forma di grappoli (fig. 3 b).

b) Sempre su elettrodi filiformi, in prossimità dell'EE, in soluzione acida, si è osservato sviluppo gassoso anche in forma colonnare, con coalescenza trasversale fra diverse colonne, al di sopra della superficie elettrodica, a dare tipiche forme, come quella rappresentata in fig. 4.

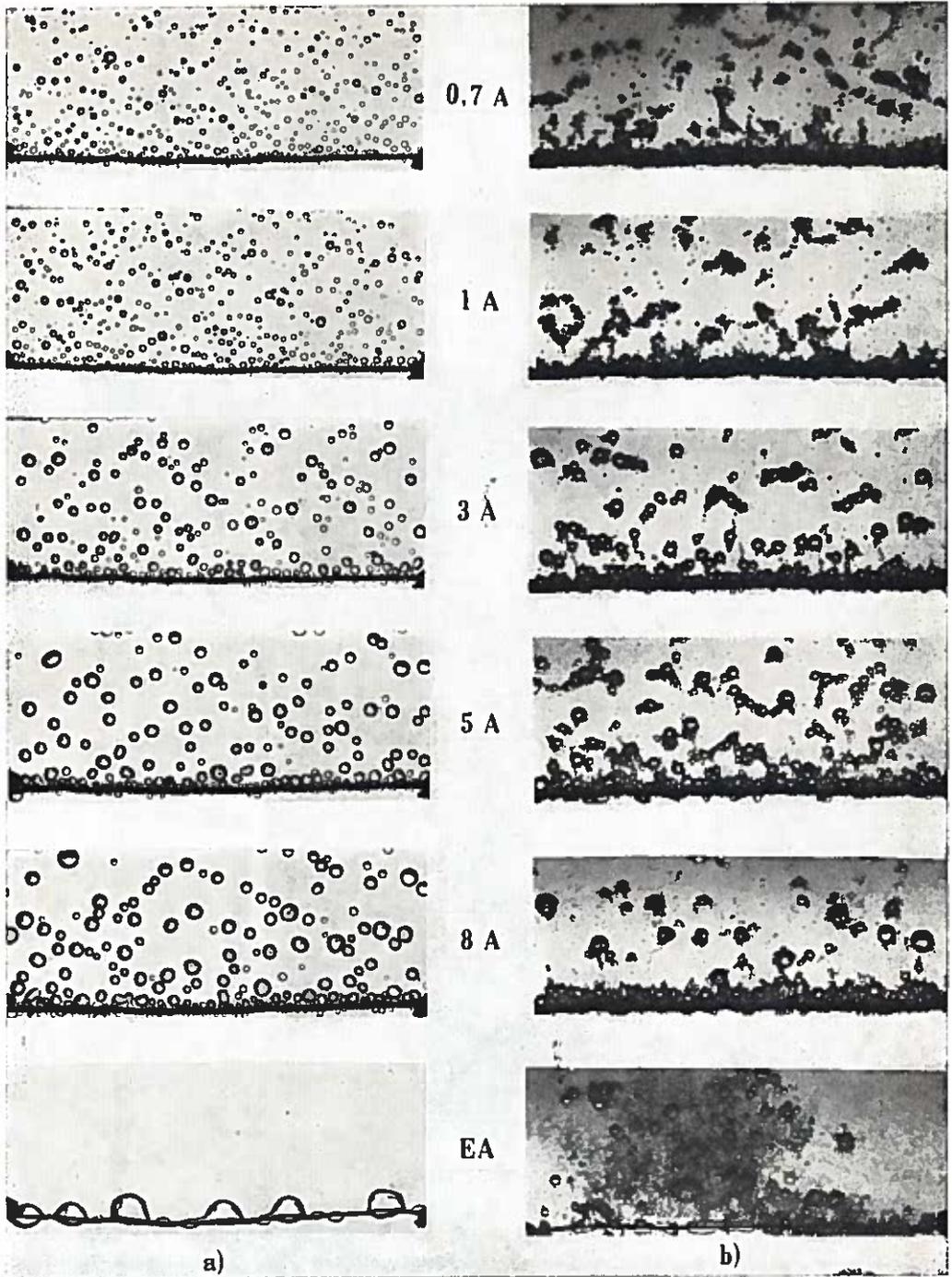


Fig. 3 Sviluppo di O_2 : a) da soluzione 2N di H_2SO_4 ; b) da soluzione 2N di NaOH. Elettrodo di Pt filiforme ($2r = 0,3$ mm; $l = 25$ mm). $20^\circ C$.

a) $\mathcal{I}_c = 12A$; $\mathcal{I}_E = 2A$

b) $\mathcal{I}_c = 8A$; $\mathcal{I}_E = 5A$

$\times 2,5$

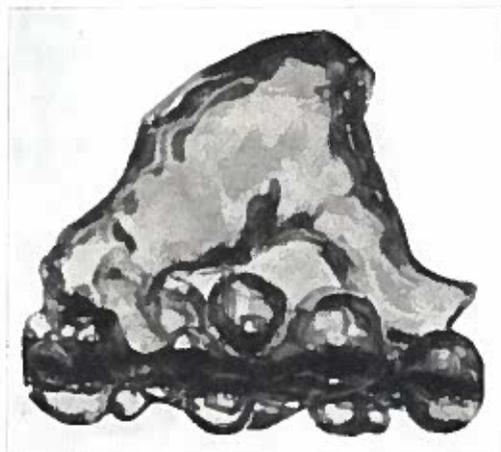


Fig. 4 Aspetti del periodo di «transizione» nello sviluppo elettrolitico di gas. $i = 15A$. Catodo di Pt filiforme ($2r = 0,3$ mm; $l = 25$ mm), in soluzione 2N di HCl, a 20 °C. $\times 20$

Effetti elettrodi

Si è determinata l'influenza sulle correnti i_c di insorgenza degli EE, dei seguenti fattori: pressione agente; accelerazione impressa al sistema; natura, rugosità e in generale stato di superficie dell'elettrodo; composizione delle soluzioni, anche in relazione alla loro volatilità.

Inoltre, sono stati studiati tipici aspetti degli EE su elettrodi di geometria particolare, ad es.: sferica e ad anello.

Per quanto concerne l'influenza della pressione, si è riscontrato che le i_c risultano funzioni crescenti della pressione, in un intorno di quella ambiente ($0,3 \div 1,5$ atm), in soluzioni sia acide, sia alcaline.

TABELLA 1

Valori della corrente critica i_c per l'insorgenza dell'EA in condizioni di gravità ridotta. $i_{c,0}$ è il valore di i_c corrispondente a $g_0 = 980$ cm/sec². Elettrodo di Pt: piano-orizzontale rivolto in alto ($A = 0,5$ cm²), con contorno isolante in azoturo di boro. Soluzione 2N di HCl 20 °C.

| | | | | |
|-----------------|---|-------|-------|-------|
| g/g_0 | 1 | 0,775 | 0,370 | 0,235 |
| $i_{c,0}/i_c$ | 1 | 1,06 | 1,28 | 1,42 |
| $(g_0/g)^{1/4}$ | 1 | 1,066 | 1,28 | 1,43 |

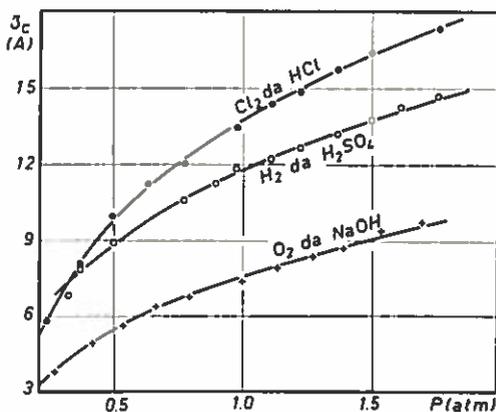


Fig. 5 Influenza della pressione sulla corrente critica i_c per l'insorgenza dell'EE su elettrodi di Pt: filiformi-orizzontali ($2r = 0,3$ mm; $l = 22$ mm), in soluzioni di elettroliti diversi, di concentrazione 2N, a 20 °C.

L'andamento in alcuni casi tipici è illustrato in fig. 5.

L'insorgenza degli EE è stata anche studiata in condizioni di gravità ridotta, ottenute facendo cadere la cella da un'altezza di circa 15 m e regolandone la velocità di caduta mediante contrappesi.

In soluzione acida, con elettrodi piano-orizzontali rivolti in alto, i_c diminuisce secondo la legge $g^{1/4}$ come mostra la tabella 1.

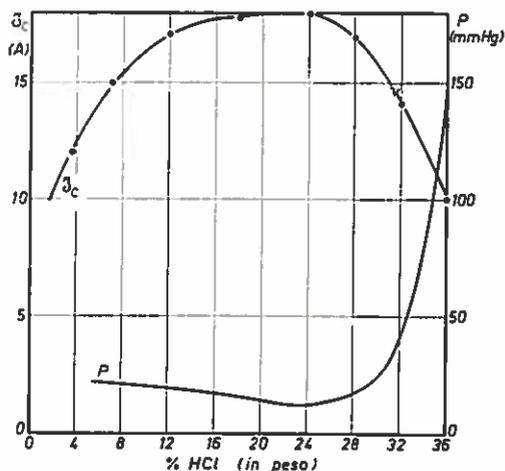


Fig. 6 Andamento della corrente critica i_c per l'insorgenza dell'EA su elettrodi di Pt: piano-orizzontali rivolti in alto ($A = 0,5$ cm²), con contorno isolante in azoturo di boro, in soluzioni di HCl, al variare della concentrazione, a 25 °C. In figura è riportata anche la curva della tensione di vapore P delle soluzioni, alla stessa T.

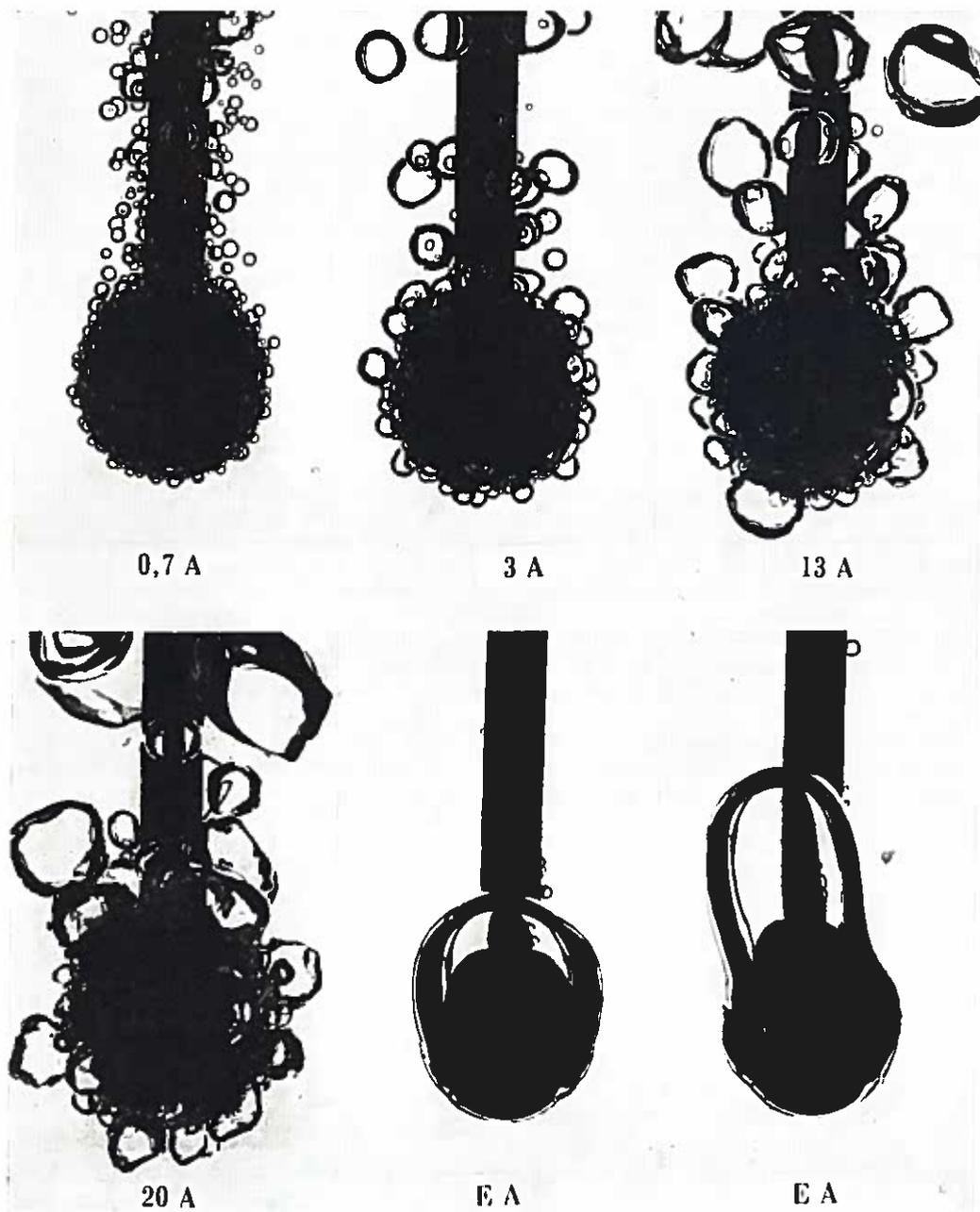


Fig. 7 Sviluppo di cloro su anodo sferico di grafite ($2r = 5$ mm) da soluzione 2N di HCl. 20°C . $\mathcal{J}_c = 21\text{A}$. $\mathcal{J}_k = 0$. L'elettrodo è sostenuto da un filo di rame verniciato, di diametro = 1 mm. $\times 5$

Viceversa, con elettrodi filiformi, di diametro compreso tra 0,2 e 1 mm, le variazioni di g non esercitano apprezzabile influenza.

L'influenza su \mathcal{I}_c dei fattori: natura, stato di ossidazione superficiale e microrugosità dell'elettrodo è risultata, in generale, secondaria.

In particolare, confrontando fra loro elettrodi di platino e grafite, in soluzioni acide, le \mathcal{I}_c risultano tendenzialmente più elevate sui primi, soprattutto nel caso di elettrodi verticali, e dal lato sia anodico sia catodico. Inoltre, nel caso di catodi di mercurio, si ha un leggero aumento di \mathcal{I}_c rispetto agli altri metalli, mentre una apprezzabile diminuzione si ha su carbone vetroso.

Sempre in soluzioni acide, più marcata è risultata l'influenza della macrorugosità, cioè di rugosità (artificiali, o naturali) di dimensioni dell'ordine del mm.

In presenza di scanalature sull'elettrodo, tale influenza è risultata decisa anche dall'orientazione delle stesse rispetto alla direzione di scorrimento delle bolle.

In particolare, su elettrodi piani verticali con scanalature verticali, si ha solo una lieve diminuzione di \mathcal{I}_c ; mentre, se le scanalature sono praticate in senso orizzontale, la diminuzione è rilevante, anche dell'ordine del 30%.

Su elettrodo piano-orizzontale rivolto in alto, la presenza di cavità, intagli ecc. appare invece avere influenza trascurabile sul valore di \mathcal{I}_c .

L'influenza della rugosità si manifesta

anche passando da materiali elettrolici, quali grafite compatta, a carbone precotto, o di tipo Söderberg (caratterizzati, appunto, questi ultimi da una notevole rugosità) e risulta in accordo con i risultati relativi all'influenza di cavità artificialmente provocate. Precisamente: mentre su elettrodi piani-orizzontali, rivolti in alto, non si ha apprezzabile variazione di \mathcal{I}_c ; su elettrodi verticali degli ultimi materiali detti, si ha diminuzione di \mathcal{I}_c , anche fino al 30% del valore ottenuto con grafite compatta.

L'influenza della composizione della soluzione, in relazione alla sua volatilità, è ben rappresentata dal caso delle soluzioni di HCl, per le quali l'andamento di \mathcal{I}_c (grossolanamente coincidente all'anodo ed al catodo) è riportato in fig. 6, sovrapposto a quello della tensione di vapore.

In un primo intervallo, prevale l'effetto dell'aumento di concentrazione, con conseguente aumento di \mathcal{I}_c (1); mentre, più oltre, interviene il forte aumento di volatilità della soluzione a deprimere \mathcal{I}_c .

Circa gli effetti di particolari geometrie d'elettrodo, come quella sferica, o ad anello; mentre non si hanno apprezzabili variazioni della d.d.c. critica i., può manifestarsi una peculiarità di comportamento, per quanto concerne la morfologia dello sviluppo gassoso, in condizioni di EE (figure 7 e 8).

In particolare, nel caso di anodi in forma di anello, in soluzione acida, qualora il diametro $2R$ degli anelli sia sufficientemente grande (fig. 8 d) si può ritrovare il

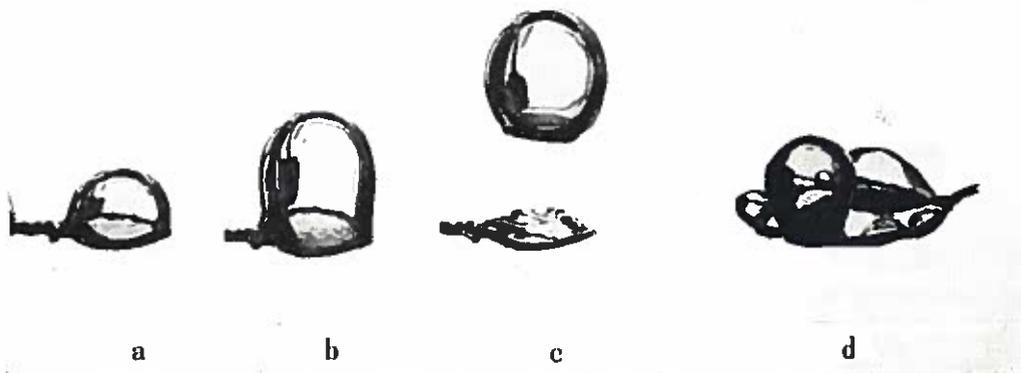


Fig. 8 Aspetti dell'EA su elettrodi di Pt a forma di anello ($2r = 0,3$ mm; $2R = 3$ mm (a, b, c) ed 8 mm (d)), in soluzione 2N di HCl, a 20 °C.

× 4

comportamento caratteristico dei fili distesi; mentre, quando tale diametro diventa dell'ordine di quello delle grosse bolle, che si formerebbero in condizioni di EA su filo disteso; si sviluppa una sola bolla, ancorata all'anello (fig. 8 a, b, c).

Infine, in condizioni di EC, si è riscontrata una marcata influenza della natura dell'elettrodo sul colore delle scariche luminose che si manifestano dal lato cat-

dico, in soluzioni acide, quando siano disponibili adeguate tensioni elettrodiche. I diversi materiali catodici (Cu, Al, Pb, In, Tl, Hg) emettono cioè, in tali condizioni, luce di lunghezze d'onda caratteristiche.

La discussione dei risultati sopra accennati e dei precedenti è svolta nella seguente nota di questa serie, dopo le considerazioni teoriche generali.

Manoscritto ricevuto il 29.VII.1967.

Bibliografia

1. R. PIONTELLI, B. MAZZA, P. PEDEFERRI, A. TIGNONI - *Ricerche sullo sviluppo elettrodico di gas e sugli effetti anomali che lo accompagnano - I. Sviluppo da soluzioni acquose* - *Electrochimica Metallorum* 2, 257 (1967).

2. J. H. LIENHARD, V. E. SCHROCK - *The effect of pressure, geometry, and the equation of state upon the peak and minimum boiling heat flux* - *J. Heat Transfer, Trans. ASME* 85, Series C, 261 (1963).

J. H. LIENHARD, K. WATANABE - *On correlating the peak and minimum boiling heat fluxes with pressure and heater configuration* - *J. Heat Transfer, Trans. ASME* 88, Series C, 94 (1966).

3. H. MERTE, J. A. CLARK - *Boiling heat transfer with cryogenic fluids at standard, fractional and near-zero gravity* - *J. Heat Transfer, Trans. ASME* 86, Serie C, 351 (1964).

R. SIEGEL, E. G. KESHOCK - *Nucleate and film boiling in reduced gravity from horizontal and vertical wires* - *NASA TR R-216* (1965).

R. SIEGEL, J. R. HOWELL - *Critical heat flux for saturated pool boiling from horizontal and vertical wires in reduced gravity* - *NASA TN D-3123* (1965).

4. P. J. BERENSON - *Experiments on pool boiling heat transfer* - *Int. J. Heat Mass Transfer* 5, 985 (1962).

W. R. GAMBILL - *An experimental investigation of the inherent uncertainty in pool boiling critical heat fluxes to saturated water* - *A. I. Ch. E. National Meeting, San Juan, October* (1963).

C. P. COSTELLO and W. J. FREA - *A salient non-hydrodynamic effect on pool boiling burnout of small semicylindrical heaters* - *A. I. Ch. E. 63 A-15, Sixth National Heat Transfer Conference, Boston* (1963).

Ringraziamento

Alla effettuazione delle riprese fotografiche e cinematografiche ultraveloci hanno cooperato A. Berbenini e D. Lilov dell'Istituto di Cinematografia Scientifica del Politecnico di Milano (Direttore O. Sensi) che ci è gradito ringraziare.