

А.Г. Атапин, В.Г. Нефедов

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПАРАМЕТРЫ КИСЛОРОДНЫХ ПУЗЫРЕЙ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ЩЕЛОЧЕЙ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепр

Методом статистического микрофотоанализа изучены отрывные размеры пузырей кислорода выделяющихся при электролизе щелочных растворов с концентрацией от 2 до 16 моль/л. Показано, что формула Фритца для расчета отрывных диаметров пузырей не может описать увеличение диаметров электролитически генерируемых пузырей с ростом плотности тока. С помощью теоретических расчетов были проанализированы факторы, влияющие на отрывные размеры пузырей при электролизе. Увеличение размеров пузырей при повышении плотности тока может быть связано с ростом их оснований прикрепления к электроду, что следует из теории плоского зародыша. Показано, что рост пузырей проходит две стадии: на первой пузыри растут на постоянном основании при уменьшении краевых углов смачивания до термодинамических равновесных; на второй в процессе роста пузырей диаметры прикрепления уменьшаются, вплоть до отрыва. Сравнение измеренных и рассчитанных размеров пузырей показало, что с помощью теории плоского зародыша можно с удовлетворительной точностью прогнозировать изменение размеров пузырей при разных условиях электролиза.

Ключевые слова: электролиз воды; размер пузырей; плоский зародыш; краевые углы; диаметр основания.

Введение

Выделение газовых пузырей на электродах при электролизе водных растворов – чрезвычайно распространенный процесс. При этом, размеры пузырей и их количество оказывают значительное влияние на перемешивание электролита и массоперенос к газывделяющему электроду, газонаполнение электролита и падение напряжения в нем. На размеры пузырей влияет ряд факторов. В общем случае, отрыв пузырей от электрода происходит при превышении архимедовой силы над силой прилипания пузыря к электродной поверхности. Архимедова сила пропорциональна объему пузырька V , плотности жидкости и величине ускорения силы тяжести:

$$F_A = V\rho g = \frac{\pi d_{\Pi}^3}{6} \rho g, \quad (1)$$

где d_{Π} – диаметр пузыря; ρ – плотность жидкости; g – ускорение силы тяжести.

Сила прилипания, удерживающая пузырек на электроде, пропорциональна диаметру основания пузырька d_0 и вертикальной составляющей поверхностного натяжения $\sigma_{ГЖ}$:

$$F = \pi d_0 \sigma_{ГЖ} \sin \Theta; \quad (2)$$

$$d_0 = d_{\Pi} \sin \Theta, \quad (3)$$

где Θ – краевой угол смачивания.

Из (1)–(2) для условий, близких к равновесным, отрывные размеры пузырей описываются полуэмпирической формулой, предложенной Фритцем

$$d_{\Pi} = 0,02\Theta \sqrt{\frac{\sigma_{ГЖ}}{g\rho}}. \quad (4)$$

Если уравнение Юнга представить в виде

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ}}{\sigma_{ГЖ}}, \quad (5)$$

то из него следует, что в равновесных условиях величина краевого угла зависит только от соотношения поверхностных натяжений на границе раздела фаз. В процессе роста пузыря это соотношение должно оставаться постоянным, посто-

янным должен быть и краевой угол смачивания. То есть, пузыри должны расти на постоянно увеличивающемся основании. Однако в [1] было показано, что при газовой выделении на идеально гладких электродах (термодинамические углы смачивания меньше 60°), при росте пузырька его основание сначала должно расширяться, а затем стягиваться, уменьшаясь до нуля, то есть и диаметры оснований пузырей, и углы смачивания должны меняться. Таким образом, проблема измерения, как размеров пузырей, так и их геометрии на сегодня остаётся в поле обсуждения.

Целью данной работы является уточнение факторов, определяющих величину отрывных размеров пузырей. При этом необходимо решить следующие задачи:

- оценить влияние плотности тока, поверхностного натяжения и плотности раствора на размеры пузырей;
- выявить связь между формой пузыря, его размером и величиной краевых углов смачивания в процессе роста пузырей;
- определить возможность использования теории плоского зародыша для прогнозирования изменения параметров пузырей.

Методика экспериментов

Размеры пузырей, выделяющихся при электролизе воды, определяли методами статистического микрофотоанализа [2]. Фотосъемка осуществлялась цифровой камерой Canon через микроскоп МБС-9. В качестве электролитов использовались растворы гидроксидов натрия и калия концентрациями от 2 до 16 моль/л, плотность тока менялась в пределах от 100 до 1000 А/м². Выбор диапазона плотностей тока и концентраций электролита обусловлен тем, что при этих условиях исключаются динамические и электрические факторы, влияющие на размеры пузырей. Электролиз проводился на полированных никелевых электродах площадью 10 мм².

Поляризационные кривые выделения газов на никелевых электродах были получены с использованием потенциостата ПИ-50-1 при скорости развертки потенциала 20 мВ/с.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Зависимость средних отрывных диаметров кислородных пузырей от концентрации растворов приведена на рис. 1. Из рис. 1 следует, что отрывные размеры пузырей возрастают с рос-

том плотности тока и концентрации, а, следовательно, поверхностного натяжения и плотности щелочи, величины которых приведены в табл. 1.

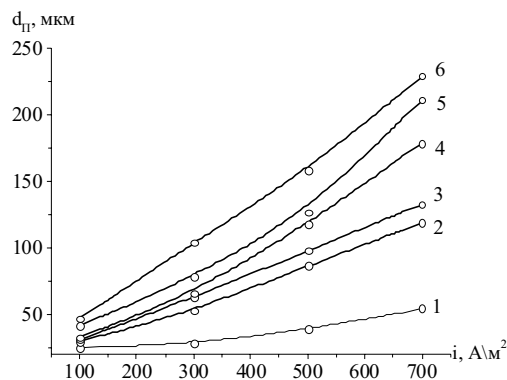


Рис. 1. Зависимость среднего диаметра пузырька кислорода от плотности тока. Концентрации раствора NaOH, моль/л : 1 – 2; 2 – 8; 3 – 10; 4 – 12; 5 – 14; 6 – 16

Из табл. 1 видно, что в диапазоне концентраций растворов от 2 до 16 М плотность увеличивается в 1,35 раза, а поверхностное натяжение – примерно в 1,4 раза. То есть, диаметры пузырей по формуле (4) должны оставаться примерно одинаковыми и не зависеть от концентрации раствора. В то же время, как следует из рис. 1, размеры пузырей при любой плотности тока увеличиваются с ростом концентрации, плотности и поверхностного натяжения раствора. Более того, влияние плотности тока на размеры пузырей ни в формуле Фритца, ни в условиях равновесия пузырей на электродной поверхности (1) и (2) не предусмотрено.

Из условия равенства выталкивающей силы (1) и силы прилипания (2), с учетом (3) можно рассчитать величины краевых углов смачивания

$$\sin \Theta = \frac{d_{\text{п}}}{\sqrt{6\sigma}} \tag{6}$$

и диаметры прикрепления пузырей (3) к электроду в момент отрыва. Например, для 8М гидроксида натрия в диапазоне от 100 до 700 А/м² краевые углы смачивания меняются от $0,07^\circ$ до $0,12^\circ$, а диаметры оснований пузырей – от $3 \cdot 10^{-8}$ до $10 \cdot 10^{-8}$ м соответственно. Если предположить, что диаметр основания пузыря равен диаметру зародыша в момент образования, то давлением в таком зародыше

Таблица 1

Зависимость поверхностного натяжения и плотности растворов гидроксида натрия от концентрации

Концентрация, М	2	8	10	12	14	16
Плотность, г/см ³	1,078	1,271	1,325	1,374	1,419	1,461
Поверхностное натяжение, мН/м	76,5	88,5	92,5	96,0	101,0	108,0

$$P = P_0 + \frac{4\sigma}{d} \quad (7)$$

должно быть, примерно в 100 раз больше атмосферного. Соответственно, и величина пересыщения раствора растворенным газом должна быть во столько же раз больше. Поскольку экспериментально определенные величины пересыщения [3,4] при этих плотностях тока примерно в 20 раз меньше, можно считать, что размер зародыша должен быть больше приведенных величин.

Мы предполагаем, что пузыри образуются через стадию плоского зародыша [5,6], при этом основанием растущего пузыря может быть плоский зародыш. Формула для расчета диаметра плоского зародыша (диаметра основания пузыря) выглядит, как:

$$d_0 = \left(\frac{32\sigma\delta^3}{\epsilon\epsilon_0(\Delta\varphi)^2 + 2\rho\delta^2gh} - 4\delta^2 \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (8)$$

где $\epsilon\epsilon_0 = 8,8 \cdot 10^{-12}$ – диэлектрическая проницаемость газов; $\delta = 6 \cdot 10^{-8}$ – толщина плоского зародыша; $\Delta\varphi$ – разница потенциалов поверхностей раздела фаз электрод-газ; h – толщина слоя жидкости над электродом.

Анализ приведенной формулы показывает, что второе слагаемое в скобках примерно на два порядка меньше первого, и им можно пренебречь. Из приведенной формулы следует, что с ростом плотности тока и разницы потенциалов величина электрической искривляющей силы $\epsilon\epsilon_0(\Delta\varphi)^2$ увеличивается, а размер плоского зародыша должен несколько уменьшаться, от примерно $8 \cdot 10^{-6}$ до $7,7 \cdot 10^{-6}$ м при плотности тока 700 А/м^2 и величине разницы потенциалов около 1,1 В. Однако, в указанном диапазоне плотностей тока отрывные размеры не уменьшаются, а возрастают, как это следует из рис. 1.

В то же время, с ростом плотности тока от 100 до 700 А/м^2 происходит увеличение пересыщения примерно в 3 раза, от примерно 5 до 15-кратной величины [7], как показано в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость средних значений пересыщения прианодного слоя электролита кислородом, от плотности тока

$I, \text{ А/м}^2$	100	300	500	700
$\text{SO}_2, \text{ моль/м}^3$	5,3	8,5	11,8	14

Если считать, что толщина плоского зародыша увеличивается пропорционально пересыщению и равновесному давлению внутри пузыря, то в формуле (8) вместо толщины плоского

зародыша, вычисленного из термодинамических соображений, должна входить величина

$$\delta_i = \delta \frac{C_i}{C_{100}}, \quad (9)$$

где d_i – толщина плоского зародыша при плотности тока $i, \text{ А/м}^2$; C_i – концентрация растворенного газа при плотности тока $i, \text{ А/м}^2$; C_{100} – концентрация растворенного газа при плотности тока 100 А/м^2 .

Расчеты показывают, что в 2 М растворе гидроксида натрия диаметр плоского зародыша (основание растущего пузырька) с ростом плотности тока от 100 до 1000 А/м^2 увеличиваются от 12 до 34 мкм, что не противоречит полученным экспериментальным данным.

Формула (8) позволяет учесть также и влияние концентрации электролита. Время создания начального пересыщения приэлектродного слоя электролита рассчитывается из плотности тока и величины коэффициента диффузии из формулы (10) [8]

$$C_0 - C_\infty = \frac{2i}{zF\sqrt{\pi D}} \sqrt{\tau} = \frac{2i\tau}{zF\delta}, \quad (10)$$

где C_0 – концентрация растворенного газа на поверхности электрода; C_∞ – концентрация в глубине раствора; D – коэффициент диффузии; zF – количество Фарадеев электричества; δ – толщина пересыщенного слоя

Из (10) следует, что величина пересыщения связана с толщиной пересыщенного слоя, который уменьшается с уменьшением коэффициента диффузии $D^{0,5}$. В соответствии с правилом Вальдена-Писаржевского, с увеличением концентрации и вязкости, величина подвижности и коэффициентов диффузии электронейтральных молекул кислорода уменьшается:

$$D = \frac{k}{\eta}, \quad (11)$$

где k – некая константа.

Поэтому, с точностью до коэффициента, толщина пересыщенного слоя и пропорционального ей плоского зародыша меняется, как

$$\delta = k \sqrt{\frac{1}{\eta}}. \quad (12)$$

Разделение газа и жидкости в плоском зародыше происходит за счет теплового движения молекул. Время этого процесса зависит от толщины плоского зародыша и подвижности молекул и определяется, как:

$$\tau_p = \frac{\delta}{W}, \quad (13)$$

где W – скорость движения молекул газа в жидкости, обратно пропорциональная вязкости раствора.

В свою очередь, подвижность и скорость движения молекул уменьшается пропорционально вязкости раствора $W = \frac{k}{\eta}$. Поэтому, время

создания пересыщения и его толщина будут увеличиваться пропорционально $\eta^{0.5}$. Таким образом, поправочные коэффициенты, учитывающие влияние плотности тока и вязкости электролита на толщину плоского зародыша в (6) должны выглядеть, как

$$\delta_{i,\eta} = \delta \frac{C_i}{C_{100}} \sqrt{\eta}. \quad (14)$$

Зависимости диаметров основания пузырей, рассчитанных по теории плоского зародыша для плотностей тока от 100 до 700 А/м² и концентраций гидроксида натрия от 2 до 16 приведены на рис. 2. Из приведенных материалов можно сказать, что диаметр основания пузыря увеличивается с ростом плотности тока и концентрации электролита, подобно отрывным размерам пузыре, приведенных на рис. 1.

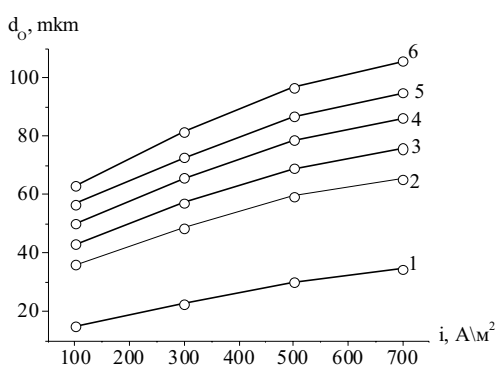


Рис. 2. Зависимость размеров зародышей (оснований пузырьков) от плотности тока. Концентрация NaOH, моль/л: 1 – 2, 2 – 8, 3 – 10, 4 – 12, 5 – 14, 6 – 16

Для проверки влияния вязкости раствора, нами была построена зависимость размеров кислородных пузырей от $\eta^{0.5}$, показанная на рис. 3. Практически прямолинейная зависимость подтверждает наши предположения.

После сворачивания плоского зародыша и замыкания его на поверхности электрода образуется пузырек, у которого краевой угол смачивания близок к 180°, рис. 4. Поскольку этот угол

не соответствует термодинамическому соотношению поверхностных натяжений для хорошо смачиваемых электродных поверхностей, пузырек растет на одном и том же основании, но при постоянном уменьшении краевых углов смачивания (фазы А–В). Такой рост электролитически генерируемых газовых пузырей отмечен в [9,10]. Начиная с определенных величин углов, начинают уменьшаться и диаметры прикрепления пузырей к электроду, вплоть до отрыва пузырей (фазы Г–Е).

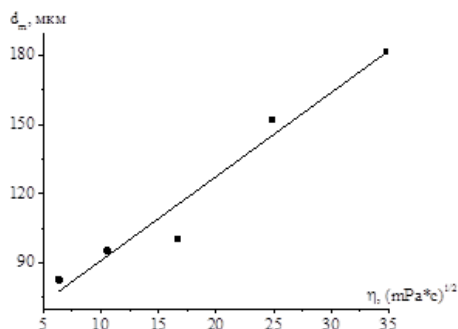


Рис. 3. Зависимость размеров кислородных пузырей, выделяющихся в растворе NaOH, от вязкости раствора. Плотность тока при выделении газа 500 А/м². Материал электрода – Ст3пс

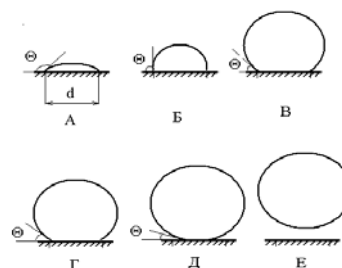


Рис. 4. Изменение величины краевых углов смачивания и диаметров основания пузыря в процессе его роста из состояния плоского зародыша. А–В – рост на постоянном основании при уменьшении краевых углов смачивания; Г–Д – рост при уменьшении краевых углов смачивания и диаметров основания пузыря

Для математического подтверждения этого суждения были рассчитаны величины архимедовых сил, действующих на растущие, на электродах газовые пузыри. На первом этапе, при достижении краевыми углами величины 90°, объем пузыря считается, как

$$V_c = \frac{1}{6} \pi \delta (\delta^2 + 3r^2), \quad (15)$$

где r – радиус основания пузыря.

На второй стадии роста размеры пузыря превышают полусферу. С учетом того, что объем,

пузыря меньше объема шара того же диаметра на величину условного объема сегмента, отсекаемого плоскостью электрода, архимедова сила выглядит, как:

$$F_A = (V_{ш} - V_C) \rho g, \quad (16)$$

где $V_{ш} = \frac{4}{3} \pi R^3$; R – радиус пузыря;

$$V_C = \frac{1}{6} \pi h (h^2 + 3r^2); \quad h = R(1 - \cos Q);$$

где $r = R \sin Q$ – радиус основания пузыря.

Из рис. 4 видно, что при уменьшении углов смачивания, размеры пузырей увеличиваются (фазы А–Г), возрастают и выталкивающие силы. По указанному алгоритму были рассчитаны архимедовы силы для пузырей, растущих на постоянном основании при уменьшении краевых углов смачивания. Результаты расчета для плотности тока 100 А/м^2 в качестве примера представлены на рис. 5.

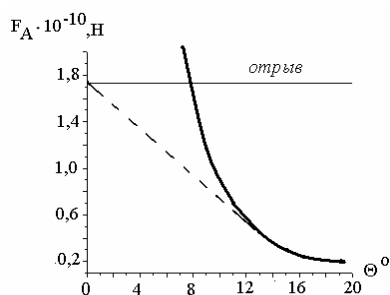


Рис. 5. Зависимость архимедовых сил от величины краевых углов смачивания

Плотность тока – 100 А/м^2 , концентрация раствора NaOH – 8 М . Горизонтальная линия соответствует значению F_A оторвавшихся пузырей при указанной плотности тока.

На зависимости архимедовых сил от углов смачивания просматривается два участка, что может быть связано с изменением условий роста пузырей. Очевидно, что архимедова сила растущего пузыря не может быть больше архимедовой силы пузыря, оторвавшегося от поверхности электрода. Поэтому, начиная с определенных размеров должны уменьшаться не только углы смачивания, но и основания растущих пузырей (фазы Д и Е рис. 3). Поэтому для участка от перегиба кривой зависимости $F_A = f(\Theta)$ до отрывной величины архимедовой силы была принята прямолинейная зависимость, которая позволила по изменению краевых углов смачивания в диапазоне от, примерно, 20 до 0° для известных архимедовых сил и размеров пузырей рассчитать радиус основания r . Изменения

радиуса основания пузырей от величины краевых углов смачивания при разных плотностях тока и концентрациях гидроксида натрия приведены на рис. 6,А и рис. 6,Б.

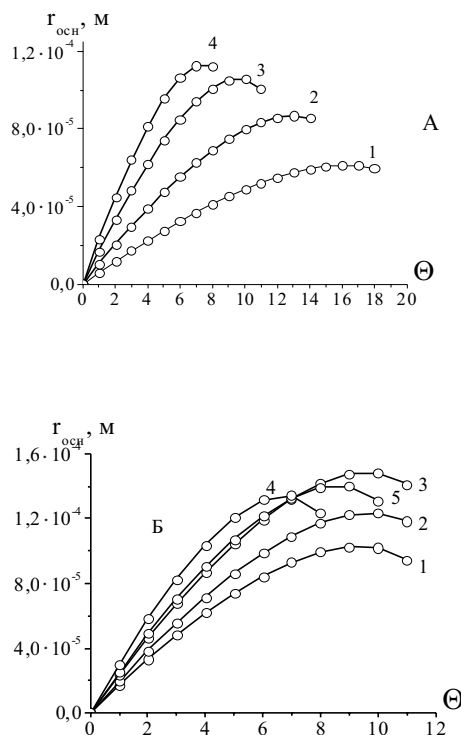


Рис. 6. Изменение радиуса основания, растущего пузыря от краевых углов смачивания при изменении: А – плотность тока, А/м^2 : 1 – 100, 2 – 300, 3 – 500, 4 – 700. Концентрация раствора NaOH – 8 М ; Б – концентрация раствора NaOH , М : 1 – 8, 2 – 10, 3 – 12, 4 – 14, 5 – 16. Плотность тока 500 А/м^2

Из рис. 6,А и рис. 6,Б можно сделать вывод, что предельные величины углов смачивания, после которых начинается уменьшение размеров основания пузырей для 8 М раствора NaOH при плотности тока от 100 до 700 А/м^2 составляют 8 – 18° , а растворов концентрацией от 2 до 16 М от 7 до 10° . Эти величины соответствуют термодинамическим равновесным углам смачивания, которые составляют 12 – 15° [11].

Выводы

1. Размеры электролитически генерируемых пузырей увеличиваются с ростом плотности тока и концентрации (вязкости) электролита.

2. Условия равновесия пузырей на электродной поверхности нельзя использовать для объяснения их размеров при электролитическом газовыделении. Формула Фритца не предусматривает влияние ни плотности тока, ни вязкости электролита.

3. Расчет с использованием теории плоского зародыша показал, что повышение отрывных размеров электролитически генерируемых

пузырей с ростом плотности тока и вязкости электролита может быть связано с увеличением диаметров прикрепления пузырей к поверхности электрода.

4. При росте пузырей на постоянном основании их размеры увеличиваются при уменьшении краевых углов смачивания примерно от 180 до 8–16°. После достижения термодинамических значений краевых углов смачивания, рост пузырей до отрыва происходит при уменьшении, как углов смачивания, так и диаметров их оснований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кравец В. Ю., Щербakov В. К. Скорость роста паровых пузырей при кипении жидкостей на микроповерхностях // Промышленная теплотехника. – 2000. – Т.22. – № 2. – С.5-7.
2. Доброхлoп К.А., Тарасов В.В. Дисперсионный анализ методом оптической микроскопии // Успехи в химии и химической технологии. – 2003. – Т.17. – № 12. – С.37-40.
3. A Study of Dissolved Gas Dynamics in Mixed Stream Electrolyzed Water / Klunder K., Hekman, F.A. Brown, K.L., Peaslee G.F. // *Electrochemistry*. – 2012. – Vol.80. – № 8. – P.574-577.
4. Physics of electrolytic gas evolution / Sequeira, C. A., Santos, D. M., Šljukić, B., Amaral, L. // *Brazilian Journal of Physics*. – 2013. – Vol.43. – № 3. – P.199-208.
5. Нефедов В.Г. Образование газовой фазы при электролизе воды // Укр. хим. журн. – 2008. – Т.74. – № 9. – С.50-54.
6. Нефедов, В. Г. Выделение газовой фазы при электролизе воды в полях массовых и электрических сил. – Днепропетровск: ГВУЗ УГХТУ, 2008. – 292 с.
7. Нефедов, В.Г., Артюшенко, О.А., Кашеварова, Е.В. Массоперенос к горизонтальному газовыделяющему электроду // *Электрохимия*. – 2006. – Т.42. – № 6. – С.712-718.
8. Tawfik M.E., Dies F.J. On the relation between onset of bubble nucleation and gas supersaturation concentration // *Electrochimica Acta*. – 2014. – Vol.146. – P.792-797.
9. Kenning, D. B. R. Experimental methods: looking closely at bubble nucleation // *Multiphase Science and Technology*. – 2001. – Vol.13. – № 3-4. – P.1-33.
10. Brussieux C., Viers P., Roustan H., Rakib M. Controlled electrochemical gas bubble release from electrodes entirely and partially covered with hydrophobic materials // *Electrochimica Acta*. – 2011. – Vol.56. – № 20. – P.7194-7201.
11. Шукин Е. Д., Перцов А. В., Елена А. А. Коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 2004. – 445 с.

Поступила в редакцию 31.10.2016

THE INFLUENCE OF VARIOUS FACTORS ON THE PARAMETERS OF OXYGEN BUBBLES EVOLVED DURING THE ELECTROLYSIS OF CONCENTRATED SOLUTIONS OF ALKALIS

A.G. Atapin, V.G. Nefedov

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

By means of statistical microphotoanalysis method the tear-off size of oxygen bubbles was determined which are released at the electrolysis of alkaline solutions with a concentration of 2 to 16 mol L⁻¹. It was shown that the formula for calculating the tear-off diameter of bubbles that was derived by Fritz cannot describe an increase in the diameter of the electrolytically generated bubbles with increasing current density. Theoretical calculations revealed the main factors affecting the tear-off size of the bubbles evolved during the electrolysis. Increasing bubbles size with increasing current density may be due to the growth of their attachment to the electrode bases, which follows from the nucleus flat theory. It was shown that the bubbles growth occurs via two stages. In the first stage, the bubbles grow on a permanent basis, and wetting angles decrease tending to thermodynamic equilibrium. In the second stage, the attachment diameters are reduced during bubble growth until detachment. The comparison between measured and calculated sizes of the bubbles showed that flat nucleus theory allows predicting the change of the bubbles size under various conditions of electrolysis with satisfactory accuracy.

Keywords: electrolysis of water; bubble size; flat nucleus; contact angles; diameter of the base.

REFERENCES

1. Kravets V.Yu., Shcherbakov V.K. Skorost' rosta parovykh puzyrej pri kipenii zhidkosti na mikropoverkhnost'yakh [The rate of the growth of steam bubbles on boiling liquids microsurface]. *Promyshlennaya Teplotekhnika*, 2000, vol. 22, no. 2, pp. 5-7. (in Russian).
2. Dobrokhlop K.A., Tarasov V.V. Dispersionnyi analiz metodom opticheskoi mikroskopii [Analysis of variance by means of optical microscopy]. *Uspekhi v Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2003, vol. 17, no. 12, pp. 37-40. (in Russian).
3. Klunder K., Hekman F.A., Brown K.L., Peaslee G.F. A study of dissolved gas dynamics in mixed stream electrolyzed water. *Electrochemistry*, 2012, vol. 80, no. 8, pp. 574-577.
4. Sequeira C.A., Santos D.M., Šljukic B., Amaral L. Physics of electrolytic gas evolution. *Brazilian Journal of Physics*, 2013, vol. 43, no. 3, pp. 199-208.
5. Nefedov V.G. Obrazovanie gazovoi fazy pri elektrolize vody [The formation of the gas phase in the electrolysis of water]. *Ukrainskiy Khimicheskii Zhurnal*, 2008, vol. 74, no. 9, pp. 50-54. (in Russian).
6. Nefedov V.G., Vydelenie gazovoi fazy pri elektrolize vody v pol'yakh massovykh i elektricheskikh sil [Evolving of the gas phase during the electrolysis of water in the fields of mass and electric forces]. Ukrainian State University of Chemical Technology Publishers, Dnepropetrovsk, 2008. 292 p. (in Russian).
7. Nefedov V.G., Artyushenko O.A., Kashevarova E.V. Mass transfer to horizontal gas-generating electrodes. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2006, vol. 42, no. 6, pp. 638-642.
8. Tawfik M.E., Dies F.J. On the relation between onset of bubble nucleation and gas supersaturation concentration. *Electrochimica Acta*, 2014, vol. 146, pp.792-797.
9. Kenning D.B.R. Experimental methods: looking closely at bubble nucleation. *Multiphase Science and Technology*, 2001, vol. 13, no. 3-4, pp. 1-33.
10. Brussieux C., Viers P., Roustan H., Rakib M. Controlled electrochemical gas bubble release from electrodes entirely and partially covered with hydrophobic materials. *Electrochimica Acta*, 2011, vol. 56, pp. 7194-7201.
11. Shchukin E.D., Pertsov A.V., Amelina E.A., *Kolloidnaya khimiya* [Colloidal chemistry]. Vysshaya Shkola, Moscow, 2004. 445 p. (in Russian).