

УДК 541.135

*В.Г. Нефедов, А.Г. Атапин***АНАЛИЗ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ЗАРОДЫША ПУЗЫРЬКА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ВОДЫ****ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепр**

Работа посвящена проблеме образования зародыша газовой фазы при электролизе воды при пересыщениях, всего в 10–40 раз превышающих концентрацию насыщения электролита растворенным газом. Приведены основные термодинамические условия образования зародышей пузырей и проанализированы факторы, влияющие на их характеристики. Показано, что образование газовой фазы при таких малых пересыщениях можно объяснить на основании теории плоского зародыша. С использованием теории плоского зародыша определены размеры оснований газовых пузырей, образующихся на плоском электроде при сворачивании плоского зародыша и замыкания его на неэквипотенциальную электродную поверхность. В этих условиях размеры оснований пузырьков составляют 3,4–5,6 мкм и увеличиваются с ростом плотности тока по логарифмическому закону. Это соответствует экспериментально наблюдаемому увеличению отрывных размеров пузырей, выделяющихся при электролизе воды. Показано, что основным фактором, определяющим размеры оснований пузырей, является плотность тока.

Ключевые слова: электролиз воды, образование зародыша пузырька, размер пузырька, пересыщение, плоский электрод.

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-125-4-120-126

Введение

Среди теоретических вопросов электролиза воды можно выделить проблему образования зародыша газового пузыря при величинах пересыщения, всего на порядок превышающих концентрацию насыщения. Сложность проблемы заключается в том, что для возникновения новой фазы необходимо затратить работу на образование поверхности раздела фаз и создать пересыщение выше критического. Для расчета работы гомогенного образования зародыша пузыря Гиббсом предложено уравнение, которое с учетом выигрыша энергии при переходе газа в конденсированное состояние выглядит, как

$$A_3 = \frac{16\pi\sigma^3 V_G}{3n^2 k^2 T^2 \left(\ln \frac{C}{C_0} \right)^2}, \quad (1)$$

где C – концентрация растворенного газа, C_0 – концентрация насыщения, σ – поверхностное

натяжение, V_G – молярный объем, n – количество газовых молекул; k – постоянная Больцмана; T – температура в Кельвинах.

В формулу входит величина пересыщения, которая при гомогенном образовании легко определяется из размеров пузыря и величины поверхностного натяжения по соотношению Томсона-Кельвина:

$$RT \ln \frac{C}{C_0} = \frac{2\sigma V_G}{r}, \quad (2)$$

где r – радиус зародыша пузыря.

Из уравнения (2) нетрудно определить, что для образования зародыша размером 10^{-9} м требуется более чем тысячекратное пересыщение. С другой стороны, экспериментально определенные независимыми методами величины пересыщения при плотностях тока, например, 100–10000 А/м², не превышают 3–120-кратной величины [1,2].

Попытки учесть уменьшение работы возникновения пузырей за счет гетерогенного об-

разования на поверхности электрода также не увенчались успехом. Для гетерогенного зародышеобразования, в формулу (1) вводится фактор Φ , учитывающий смачиваемость поверхности электрода. Работа гетерогенного образования при этом равна

$$A_3 = \frac{16\pi\sigma^3 V_G^2}{3n^2 k^2 T^2 \left(\ln \frac{C}{C_0} \right)^2} \Phi_{3(\Theta)}, \quad (3)$$

$$\Phi_{3(\Theta)} = \frac{2 + 3 \cos \Theta - \cos^3 \Theta}{4}, \quad (4)$$

где Θ – краевой угол смачивания.

Из (4) следует, что при полном несмачивании поверхности краевой угол равен 180° и работа образования зародыша равна нулю. Однако для краевых углов смачивания, меньших 20° , коэффициент Φ близок к единице, и в этих условиях работа образования зародыша (3) на поверхности равна работе гомогенного образования, каталитическое действие поверхности отсутствует.

Для объяснения возможности образования газовой фазы при экспериментально измеренных небольших величинах пересыщения были предложены разные теории, например, образование пузырей на микрокавернах в жидкости. Однако, и в этом случае требуются величины пересыщения, достигающие 10000-кратной величины [3,4]. В другом случае, по аналогии с кипением [5,6], считается, что пузыри образуются в кавернах на поверхности электрода, где постоянно существует пузырёк [7]. Однако между кипением и электролитическим газовыделением есть существенная разница: при кипении поверхность нагревателя под пузырем сухая, а при электролизе на поверхности электрода остается тонкая пленка жидкости, определяющая возникновение расклинивающего давления. Для гладких поверхностей электрода эта теория не применима.

Была также предложена теория образования пузыря через стадию плоского зародыша. Вдоль плоской эквипотенциальной поверхности электрода при электролизе создается пересыщенный слой. После достижения некоторой критической концентрации растворенного газа, в слое возникают условия, аналогичные пере-

охлажденному пару. Молекулы воды конденсируются за пределами пересыщенного слоя [8], при этом гидрофильный электрод проявляет себя как гидрофобный. На образовавшуюся плоскую поверхность раздела фаз оказывают влияние силы поверхностного натяжения, гидростатического давления и электрические силы, под действием которых поверхность газ-жидкость искривляется, и замыкается на электроде, образуя зародыш пузыря:

$$d = \left(\frac{32\sigma\delta_3^3}{\varepsilon\varepsilon_0 (\Delta\varphi)^2 + 2\rho\delta_3^2 gh} - 4\delta_3^2 \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (5)$$

где $\varepsilon\varepsilon_0 = 8,8 \cdot 10^{-12}$ – диэлектрическая проницаемость газов, $\Delta\varphi$ – разница потенциалов поверхностей раздела фаз (В), σ – поверхностное натяжение (Н/м), ρ – плотность жидкости (кг/м^3), δ – толщина плоского зародыша (м); g – ускорение силы тяжести, h – толщина слоя жидкости над электродом (м).

Расчеты показали, что для образования 1 м^2 поверхности раздела фаз плоского зародыша при толщине слоя жидкости над электродом

$$h \sim (2 \div 4) \cdot 10^{-2} \text{ м} \text{ требуется } \frac{n}{S_{\text{рф}}} = 2 \cdot 10^{18} \text{ штук молекул}$$

растворенного газа, толщина зародыша при этом составляет $6 \cdot 10^{-8} \text{ м}$. [8]. Величины пересыщения, достаточные для образования плоского зародыша, достигают 30-кратной величины при выделении кислорода и 50-кратной, при выделении водорода, что не противоречит экспериментальным измерениям. При этих величинах пересыщения плотность расположения молекул растворенного газа в воде равна плотности расположения газовых молекул в воздухе.

В предложенной выше теории было принято, что поверхность электрода эквипотенциальна, плотность тока по всей поверхности одинакова. Однако, как показывают эксперименты, выделение газовых пузырьков, особенно при малых плотностях тока, происходит на отдельных фиксированных местах. Этими местами на полированных электродах могут быть включения микропримесей с меньшим перенапряжением выделения газов, дефекты кристаллической решетки и другие, которые приводят к локальной неравномерности распределения тока. Ранее учет неравномерности распределения тока по поверхности электрода не производился. Поэтому задачей данной работы стало опреде-

ление условий образования зародыша газового пузыря при электролизе воды.

Цель работы: а) оценить влияние неравномерности распределения тока на условия сворачивания плоского зародыша, б) определить влияние локальной плотности тока и пересыщения приэлектродного слоя электролита на размеры образующегося зародыша.

Результаты и обсуждение

Влияние неравномерности распределения локальной плотности тока на условия сворачивания плоского зародыша

По уравнению (5) были рассчитаны диаметры плоских зародышей кислорода, выделяющегося в 15% растворе гидроксида натрия на полированных никелевых электродах при габаритных плотностях тока от 100 до 5000 А/м². Величины поляризации 0,7÷1,0 В для указанного диапазона плотностей тока были приняты по данным [9,10]. Зависимости размеров плоских зародышей от плотности тока показаны на рис. 1, кривая 1.

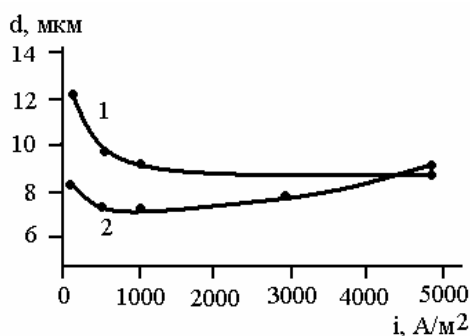


Рис. 1. Зависимость диаметра плоского зародыша (основания растущего пузыря) от плотности тока: 1 – по теории плоского зародыша для эквипотенциальной поверхности по формуле (5), 2 – по теории плоского зародыша для потенциалов (5), соответствующих локальным плотностям тока

Из рисунка видно, что в диапазоне плотностей тока от 100 А/м² до 1000 А/м² их диамет-

ры меняются в пределах от 12 до 9 мкм (кривая 1). Средние отрывные размеры пузырей в этих условиях колеблются от 30 до 100 мкм [10].

Сравнение этих величин показывает, что, во-первых, размеры плоских зародышей, которые являются основаниями растущих пузырей, меньше отрывных размеров, что не противоречит здравому смыслу. Во-вторых, уменьшение диаметров оснований с ростом поляризации (плотности тока) и одновременно увеличение размеров отрывных пузырей указывает на то, что рост пузырей определяется не столько разницей потенциалов в уравнении (5), а плотностью тока и скоростью генерации растворенного газа и переносом его к растущему пузырю.

Микроскопические наблюдения показали, что при электролизе при плотности тока 100А/м² пузыри выделяются на небольшом количестве отдельных постоянных местах электрода. Можно предположить, что распределение плотности тока по поверхности электрода неравномерное, и в местах образования и роста пузырей локальная плотность тока превышает габаритную.

Величину локальной плотности тока $i_{л}$ с некоторым приближением можно оценить двумя способами: по степени экранирования электрода газовыми пузырями и по времени задержки роста пузырей (время между включением электролиза и образованием зародыша пузыря). По степени экранирования локальная плотность тока рассчитывается, как

$$i_{л\Theta} = \frac{i_{\Gamma}}{\Theta_{\text{ЭКР}}}, \quad (6)$$

где $\Theta_{\text{ЭКР}}$ – степень экранирования электрода газовыми пузырями.

Величины степени экранирования электрода газовыми пузырями оценивались весовым, поляризационным и емкостным методами. Усредненные величины степени экранирования [11] и локальные плотности тока по (6) приведены в таблице.

Из приведенной таблицы видно, что в ди-

Усредненные величины степени экранирования и локальные плотности тока при электролитическом газовыделении

Габаритная плотность тока, $i_{\text{ГАБ}}$, А/м ²	Степень экранирования	Локальная плотность тока, $i_{\text{ЛОК } \Theta}$, А/м ²	$\tau_{\text{з}}, \text{O}_2$ (экспер.)	$\tau_{\text{з}}, \text{O}_2$ (расчет)	$I_{\text{ЛОК}}$, А/м ² по (7), (8)	$(C-C_0)/C_0$	$Q_{\text{уд}}$, А·с/м ²
100	0,028	3571	0,4500	30,000	816	66	45
500	0,040	12500	0,1400	1,200	1463	129	70
1000	0,065	15375	0,0880	0,300	1846	108	88
5000	0,130	27777	0,0250	0,012	3464	121	125
10000	0,250	40000	0,0106	0,003	5477	114	106

апазоне габаритных плотностей тока от 100 до 10000 А/м² локальные плотности тока в активных центрах, определенные по степени экранирования, достигают величин от 3571 до 40000 А/м². Полученные величины явно завышены, поскольку пузыри, особенно при больших плотностях тока, образуются на свободных местах между растущими пузырями. То есть, ток идет не только на самые активные участки поверхности.

В формулу (5) были подставлены величины поляризации, соответствующие локальным плотностям тока, и полученные величины диаметров также приведены на рис. 1, кривая 2. Как оказалось, увеличение поляризации незначительно влияет на изменение размеров плоского зародыша, уменьшившихся до 7–8 мкм. При этом отрывные диаметры пузырей увеличились почти на порядок. Это позволяет сделать вывод, что размеры пузырей определяются скоростью генерации газа и величиной пересыщения приэлектродного слоя электролита.

Для оценки локальной плотности тока по величине времени задержки роста пузырей необходимо сравнить время задержки роста пузырей, определенного экспериментально [9] (таблица), и время задержки роста, рассчитанного для создания достаточного пересыщения. Для процесса, контролируемого диффузией, пересыщение определяется, следующим образом [12]:

$$\frac{C - C_0}{C_0} = \frac{2i\sqrt{\tau_3}}{\sqrt{\pi n F C_0 \sqrt{D}}}, \quad (7)$$

где C – концентрация растворенного газа (моль/м³), C_0 – концентрация насыщения (1,38 моль/м³) [13]; F – число Фарадея (Кл/моль), D_{O_2} – коэффициент диффузии (1,5·10⁻⁹ м²/с [14]), τ_3 – время задержки (с).

С учетом того, что для образования плоского зародыша кислородного пузырька достаточно 30-кратное пересыщение, можно определить время задержки роста, которое также приведено в таблице.

Сравнивая рассчитанные и экспериментально измеренные величины времени задержки, можно сделать следующие выводы.

При плотностях тока 100 и 500 А/м² определенное экспериментально время задержки на порядок-два порядка меньше, чем рассчитанное по уравнению (7). Это подтверждает предположение о нервномерности распределения тока по поверхности электрода. В центрах образования пузырей плотность тока значительно выше га-

баритной. Величину локальной плотности тока можно определить из (7) с учетом времени задержки, как

$$i_{\text{ЛОК}} = i_{\text{ГАБ}} \sqrt{\frac{\tau_{\text{ЗРАС}}}{\tau_{\text{ЗЭКС}}}}. \quad (8)$$

Полученные величины локальных плотностей тока при соответствующих габаритных приведены в таблице.

При увеличении плотности тока до 5000–10000 А/м² расчетное время задержки становится меньше определенного экспериментально. Мы считаем, что это может быть связано с тем, что при больших плотностях тока приэлектродный слой электролита интенсивно перемешивается растущими и отрывающимися пузырями. В результате значительная часть растворенного газа отводится в объем электролита не диффузионными, а конвективными потоками. Реальное пересыщение приэлектродного слоя при этом понижается и требуется больше времени для образования пузыря.

По указанным выше причинам, локальные плотности тока определенные по этому методу расчета при габаритной плотности тока 5000 и 10000 А/м² не корректны; они не могут быть меньше габаритных.

Величина локальной плотности тока, определенной по (8) является минимально возможной и необходимой для образования плоского зародыша газового пузыря. В реальности локальные плотности тока должны располагаться между значениями, определенными по (6) и (7), (8).

Для образования плоского зародыша газового пузыря необходимо выполнение двух условий: накопление газовых молекул в таком количестве, чтобы их энергия была достаточна для образования поверхности раздела фаз и создание необходимого пересыщения.

Как показано в [8], для создания 1 м² поверхности требуется 6·10¹⁸ штук молекул. Время наработки такого количества молекул составляет, при габаритной плотности тока от 100 до 10000 А/м² и соответствующих локальных плотностях тока составляет от около 0,0047–0,0004 с, что значительно меньше времени задержки. То есть, время создания зародыша определяется временем созданием необходимого перенасыщения.

По формуле (7) и максимально возможным плотностям тока, рассчитанным по уравнению (6) были определены максимально возможные

перенасыщения, приведенные в таблице. Из таблицы следует, что предельные величины перенасыщения достигают 120-кратной величины, что соответствует величинам, приведенным в работе [16].

Неравномерность распределения плотности тока по поверхности электрода и, соответственно перенапряжения выделения газа, позволяет предположить, что толщина пересыщенного растворенным газом приэлектродного слоя электролита на разных участках электрода будет различной, и этот фактор также может оказать влияние на сворачивание плоского зародыша и на замыкание его на поверхность электрода (рис. 2).

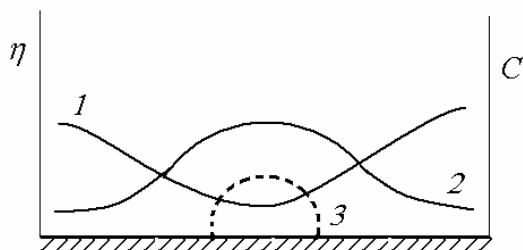


Рис. 2. Профили изменения перенапряжения выделения газа: 1 – концентрации растворенного газа у активного центра на поверхности электрода; 2 – наружный фронт распространения растворенного газа; 3 – образование зародыша пузырька в слое электролита с 30-кратным перенасыщением

Для проверки этого предположения были проведены следующие расчеты.

По условию образования плоского зародыша, при перенасыщении, равном 30-кратной величине, плотность расположения молекул в зародыше равна плотности расположения молекул в атмосфере, то есть, давление газа в пузырьке должно быть примерно равным атмосферному. Минимальный радиус кривизны полусферического зародыша будет равен

$$r = \frac{2\sigma}{P} = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ м}, \quad (9)$$

где $\sigma = 0,086 \text{ Н/м}$ – поверхностное натяжение для 8 н. NaOH; $P = 10^5 \text{ Па}$ – давление.

Для точечных несовершенств поверхности электрода диаметр зародыша (основания пузыря) будет равен 3,4 мкм. Размеры дефектов на полированной поверхности электродов, с некоторым приближением, можно принять близким к размерам кристаллита или шероховатости поверхности $(0,2-2,0) \cdot 10^{-6} \text{ м}$. С учетом уравнения

(9) можно определить минимальный размер зародыша (10), как показано на рис. 3:

$$d_3 = d_{\text{Ц}} + 2r. \quad (10)$$

Таким образом, при дефекте размером 2 мкм размер зародыша увеличится до 5,6 мкм, что примерно в 2–12 раз меньше, чем по теории плоского зародыша. Это значит, что неравномерность распределения плотности тока по поверхности электрода способствует образованию зародышей более мелких, чем определенных для эквипотенциальной поверхности.

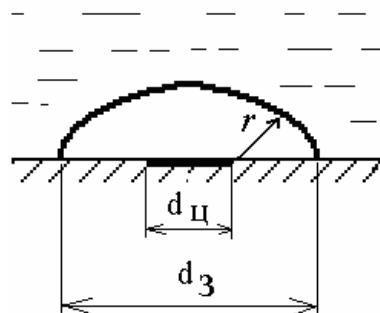


Рис. 3. К расчету размеров зародыша пузырька

Влияние локальной плотности тока и перенасыщения на размеры образующегося зародыша пузырька

Влияние плотности тока можно оценить двумя способами.

Можно предположить, что размеры зародышей, образующихся при разных плотностях тока, будут пропорциональны количеству газа (количеству электричества), пошедшего на их образование. Количество электричества определяется временем задержки, плотностью тока в активном центре и площадью активного центра $S_{\text{Ц}}$:

$$Q = i S_{\text{Ц}} \tau_3. \quad (11)$$

Поскольку величина активного центра неизвестна, в расчетах с некоторым упрощением примем, что количество электричества пропорционально габаритной плотности тока:

$$Q_{\text{уд}} = i \tau_3. \quad (12)$$

Полученные величины приведены в таблице. Полученная зависимость выпрямляется в полулогарифмических координатах, то есть можно записать:

$$d_{II} = k l g i. \quad (13)$$

Это означает, что размеры зародыша по формуле (10) также будут увеличиваться с ростом плотности тока.

Вернемся к распределению перенапряжения выделения газа у активного центра. При увеличении плотности тока в процесс вовлекаются участки электрода меньшей активности с большим перенапряжением (рис. 4). Если считать, что изменение перенапряжения соответствует поляризационной кривой, то при повышении плотности тока размеры активного центра будут увеличиваться также по формуле (13).

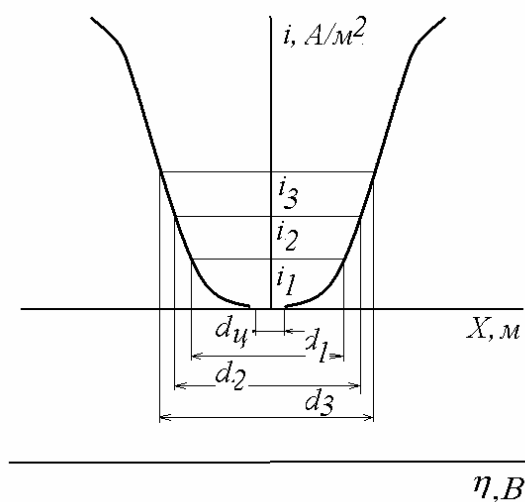


Рис. 4. К оценке влияния плотности тока на размер активного центра

Увеличение диаметров зародышей (основания растущих пузырей) с повышением плотности тока соответствуют экспериментально наблюдаемому увеличению отрывных размеров пузырей, выделяющихся при электролизе воды.

В завершении можно отметить, что такие исходные данные, как плотность тока, могут влиять на факторы как увеличивающие (перенасыщение), так и уменьшающие (поляризация) размеры образующихся зародышей.

Выводы

Анализ факторов, влияющих на условия образования зародыша газового пузырька, при электролизе воды показал, что:

– зародыши газовых пузырей могут образовываться на плоских поверхностях при концентрациях растворенного газа, на порядок превышающих концентрацию насыщения;

– размеры зародышей, являющихся основаниями растущих пузырей, лежат в пределах 7–11 мкм, и уменьшаются при увеличении перенапряжения;

– неравномерность распределения локальной плотности тока по поверхности электрода может способствовать образованию плоского зародыша;

– увеличение пересыщения приэлектродного слоя электролита растворенным газом приводит к увеличению размеров зародышей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vogt H. The actual current density of gas-evolving electrodes – notes on the bubble coverage // *Electrochim. Acta.* – 2012. – Vol.78. – P.183-187.
2. Vogt H. On the gas-evolution efficiency of electrodes I – Theoretical // *Electrochim. Acta.* – 2011. – Vol.56. – P.1409-1416.
3. Чирков Ю.Г., Пшеничников А.Г. Оценка вероятности самопроизвольного зарождения пузырьков газа в пересыщенных растворах // *Электрохимия.* – 1985. – Т.21. – № 1. – С.119-121.
4. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И., Пшеничников А.Г. Образование газовых зародышей в пересыщенных растворах: диффузионное собиране газа в каверну // *Электрохимия.* – 1986. – Т.22. – № 4. – С.529-532.
5. Присняков В.Ф. Кипение. – К.: Наукова Думка, 1988. – 240 с.
6. Vogt H. Heat transfer in boiling and mass transfer in gas evolution at electrodes – the analogy and its limits // *Int. J. Heat Mass Transf.* – 2013. – Vol.59. – P.191-197.
7. Wuthrich R., Ziki J.D.A. Micromachining using electrochemical discharge phenomenon: fundamentals and application of spark assisted chemical engraving. – William Andrew, 2014. – P.37-64.
8. Нефедов В.Г. Образование газовой фазы при электролизе воды // *Укр. хим. журнал.* – 2008. – Т.74. – № 9. – С.50-54.
9. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ. Справочник. – М.: Дрофа, 2006.
10. Нефедов В.Г., Атапин А.Г., Головкин Д.А. Электролиз концентрированных щелочных растворов. 2. Факторы, влияющие на размеры выделяющихся водородных пузырей // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2015. – № 2. – С.51-52.
11. Нефедов В.Г., Артюшенко О.А., Кашеварова Е.В. Массоперенос к горизонтальному газовыделяющему электроду // *Электрохимия.* – 2006. – Т.42. – № 6. – С.712-718.
12. Нефедов В.Г. Выделение газовой фазы при электролизе воды в полях массовых и электрических сил. – Днепропетровск: УГХТУ, 2008. – 292 с.
13. Островский Г.М., Шлионский Ю.С. Новый спра-

вочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий. Ч. II. – Санкт-Петербург: НПО Профессионал. – 2006. – 815 с.

14. Perry R.H., Green D.W., Maloney J.O. Perry's chemical engineers' handbook, 6th edition. – New York: McGraw-Hill. – 2008.

15. Shibata S. Supersaturation of oxygen in acidic solution in the vicinity of an oxygen-evolving platinum anode // *Electrochim. Acta*. – 1978. Vol.23. – P.619-623.

Поступила в редакцию 8.05.2018

АНАЛІЗ УМОВ УТВОРЕННЯ ЗАРОДКІВ БУЛЬБАШОК ПРИ ЕЛЕКТРОЛІЗІ ВОДИ

В.Г. Неведов, А.Г. Атапін

Робота присвячена проблемі утворення зародка газової фази при електролізі води для пересичення, що всього в 10–40 разів перевищує концентрацію насичення електроліту розчинним газом. Наведені основні термодинамічні умови формування зародка бульбашок та проаналізовані фактори, що впливають на їх характеристики. Показано, що утворення газової фази при таких малих пересиченнях можна пояснити на підставі теорії плоского зародка. З використанням теорії плоского зародка визначені розміри основи газових бульбашок, що утворюються на плоскому електроді при згортанні плоского зародка та замиканні його на нееквіпотенціальну електродну поверхню. За цих умов розмір основ бульбашок складає 3,4–5,6 мкм і збільшується зі зростанням густини струму за логарифмічним законом. Це відповідає збільшенню відривних розмірів бульбашок, що виділяються при електролізі води, яке спостерігається експериментально. Показано, що основним фактором, який визначає розміри основи бульбашок, є густина струму.

Ключові слова: електроліз води, утворення зародка бульбашки, розмір бульбашки, перенасичення, плоский електрод.

ANALYSIS OF THE CONDITIONS OF THE FORMATION OF GAS BUBBLE NUCLEI IN THE COURSE OF WATER ELECTROLYSIS

V.G. Nefedov*, A.G. Atapin

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

* e-mail: vnefedov@i.ua

The paper deals with the problem of the formation of the gaseous phase nucleus during the electrolysis of water at the supersaturation, which is only 10–40 times higher than the concentration of electrolyte saturation by a dissolved gas. We analyzed the main thermodynamic conditions of the formation of bubble nuclei and determined the factors that affect their characteristics. It was shown that the formation of a gas phase at such low supersaturation can be explained by the theory of a flat nucleus. Using this theory, we determined the sizes of the bases of gas bubbles formed on a flat electrode when the planar nucleus was folded and closed to the non-equipotential electrode surface. Under these conditions, the sizes of the bases of gas bubbles are 3.4–5.6 μm and they increase with current density according to logarithmic law. This well agrees with the experimental data on the bubbles sizes evolving during water electrolysis. It was shown that current density is a main factor determining the sizes of the bases of gas bubbles.

Keywords: water electrolysis; bubble nucleus formation; bubble size; supersaturation; flat electrode.

REFERENCES

1. Vogt H. The actual current density of gas-evolving electrodes – notes on the bubble coverage. *Electrochimica Acta*, 2012, vol. 78, pp. 183-187.

2. Vogt H. On the gas-evolution efficiency of electrodes I – Theoretical. *Electrochimica Acta*, 2011, vol. 56, pp. 1409-1416.

3. Chirkov Yu.G., Pshenichnikov A.G. Otsenka veroyatnosti samoproizvolnogo zarozhdeniya puzyrkov gaza v peresyichennykh rastvorakh [Estimation of the probability of spontaneous generation of gas bubbles in supersaturated solutions]. *Elektrokhimiya*, 1985, vol. 21, no. 1, pp. 119-121. (in Russian).

4. Chirkov Yu.G., Rostokin V.I., Pshenichnikov A.G. Obrazovanie gazovykh zarodshei v peresyichennykh rastvorakh: diffuzionnoe sobiranie gaza v kavernu [Formation of gas nuclei in the supersaturated solutions: collecting the gas diffusion in the cavity]. *Elektrokhimiya*, 1986, vol. 22, no. 4, pp. 529-532. (in Russian).

5. Prisyakov V.F., Kipenie [Boiling]. Naukova Dumka, Kyiv, 1988. 240 p. (in Russian).

6. Vogt H. Heat transfer in boiling and mass transfer in gas evolution at electrodes – the analogy and its limits. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2013, vol. 59, pp. 191-197.

7. Wuthrich R., Ziki J.D.A., *Micromachining using electrochemical discharge phenomenon: fundamentals and application of spark assisted chemical engraving*. William Andrew, 2009.

8. 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).

9. Lidin R.A., Andreeva L.L., Molochko V.A., *Konstanty neorganicheskikh veshchestv. Spravochnik* [Constants of inorganic substances: a handbook]. Drofa Publishers, Moscow, 2006. 480 p. (in Russian).

10. Nefedov V.G., Atapin A.G., Golovko D.A. Elektroliz kontsentririvanykh shelochnykh rastvorov. 2. Faktory, vliyayushchie na razmery vydelyayuschikhya vodorodnykh puzyrej [Electrolysis of concentrated alkaline solutions. 2. Factors affecting the size of hydrogen bubbles evolved]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2015, no. 2, pp. 64-68. (in Russian).

11. Nefedov V.G., Artyushenko O.A., Kashevarova E.V. Mass transfer to horizontal gas-generating electrodes. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2006, vol. 42, 638-642.

12. Nefedov V.G., *Vydelenie gazovoi fazy pri elektrolize vody v polyakh massovykh i elektricheskikh sil* [Gas release in water electrolysis in the fields mass and electrical forces]. Ukrainian State University of Chemical Technology Publishers, Dnepropetrovsk, 2008. 292 p. (in Russian).

13. Ostrovskiy G.M., Shlionskiy Yu.S., *Novyi spravochnik khimika i tekhnologa. Protsessy i apparaty khimicheskikh tekhnologiy. Chast II*. [A new handbook of chemist and technologist. Processes and apparatus of chemical technologies. Part II]. NPO Professional Publishers, Sankt-Petersburg, 2006. 815 p. (in Russian).

14. Perry R.H., Green D.W., Maloney J.O., *Perry's chemical engineers' handbook, 6th edition*. McGraw-Hill, New York, 2008. 700 p.

15. Shibata S. Supersaturation of oxygen in acidic solution in the vicinity of an oxygen-evolving platinum anode. *Electrochimica Acta*, 1978, vol. 23, pp. 619-623.