

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. Д. ЛЕВИНА и Т. В. КАЛИШ

**ДЕЙСТВИЕ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА НА ПОЛЯРИЗОВАННЫЕ
ЭЛЕКТРОДЫ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинским 1 III 1956)

В описываемой работе применен новый метод изучения перенапряжения водорода, заключающийся в действии атомарного водорода, получаемого в каком-либо постороннем источнике, на электроды, находящиеся в стационарном состоянии или при пропускании тока. Введение в сферу реакции атомарного водорода и изучение характера его дальнейшего поведения представляют существенный интерес потому, что Н-атомы являются промежуточным звеном при электролитическом получении водорода из его ионов или молекул воды, а также потому, что существующие теории водородного перенапряжения по-разному трактуют роль атомов водорода в этом процессе.

На рис. 1 изображена схема экспериментальной установки. Она представляет собой замкнутый цикл, состоящий из поляризационного прибора (А), разрядной трубки (В) с алюминиевыми электродами для

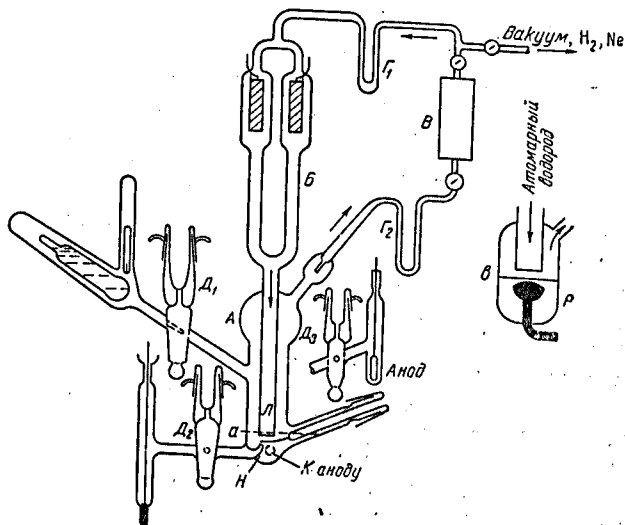


Рис. 1

получения атомарного водорода, ртутного циркуляционного насоса (В), системы ловушек (Г₁ и Г₂) для вымораживания паров воды и ртути.

Через описанный выше замкнутый цикл во время опытов циркулировала газовая смесь следующего состава: 0,5—0,7 мм рт. ст. водорода и 6—7 мм рт. ст. неона. Подобные смеси были впервые применены Гартеком и Редером (1) для изучения реакций атомарного водорода в жидкости. Использование чистого водорода при давлениях выше 1 мм невозможно из-за быстрой рекомбинации Н-атомов. Неон вводился для того, чтобы увеличить общее давление газовой смеси, так как при прокачивании газа через раствор необходимо преодолеть гидростатическое давление жидкости и упругость ее пара. Неон не взаимодействует с атомарным водородом и по ряду других свойств более удобен, чем остальные инертные газы. Известно (2), что полная рекомбинация атомов водорода происходит уже при их проникновении в раствор на глубину 10⁻⁴ см. Таким образом, нам необходимо было создать на электродах весьма тонкие слои жидкости. Эта проблема была решена

следующим образом. Электрод (H) помещался на расстоянии нескольких миллиметров ниже трубы (L), по которой подавалась газовая смесь. Уровень жидкости в приборе (a) устанавливался примерно на 5 мм выше конца трубы. Циркулирующая в системе газовая смесь выходила из трубы через жидкость в виде больших пузырей, садившихся на электрод, так что между последним и газом оставалась лишь тонкая пленка жидкости.

Для того чтобы герметизировать систему, не вводя смазку, способную загрязнить электрод, мы сконструировали краны (рис. 1, $D_{1,2,3}$), у которых смазка применялась только для верхнего шлифа. На одной оси с последним вращалось тело крана. Свободное пространство внутри шлифа можно было использовать для холодильной смеси для вымораживания паров смазки во время от качки воздуха из прибора. В процессе работы краны смачивались электролитом.

Ниже приводятся данные о влиянии атомарного водорода на потенциал электродов из никеля и ртути. В случае никеля опыты велись в 1 n растворе $NaOH$; в случае ртути применялась 0,2 n HCl . Электродом сравнения в щелочи служил окисно-ртутный электрод; в кислоте — каломельный. Для снижения упругости пара раствора опыты велись при 0° .

На рис. 2 показано влияние атомарного водорода на потенциал никеля в стационарном состоянии, т. е. без пропуска электрического тока. Как видно из кривой a (рис. 2), в начале опыта потенциал электрода был на 550 мв положительнее

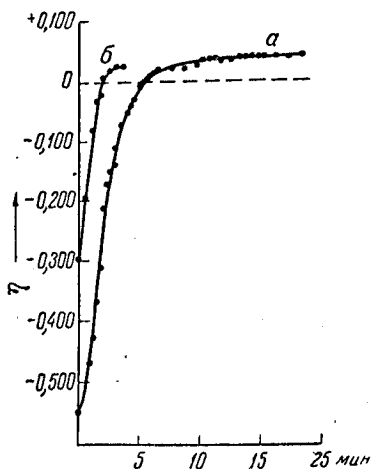


Рис. 2

водородного. Под действием H -атомов потенциал никеля постепенно сдвигался в отрицательную сторону и через 20 мин. достигал значения на 45 мв отрицательнее обратимого водородного электрода. В ряде опытов были получены более сильные сдвиги потенциала в отрицательную сторону (до 70 мв). Это связано, повидимому, как с режимом прокачивания газовой смеси, так и с состоянием поверхности электрода. В опыте, представленном кривой b , сдвиг потенциала в отрицательную сторону против водородного составлял 25 мв. Этот опыт был поставлен с новой разрядной трубкой, стенки которой не были обработаны фосфорной кислотой, что обычно делалось с целью снижения скорости рекомбинации атомов водорода. Таким образом, сдвиг потенциала никеля в отрицательную сторону тем сильнее, чем выше концентрация атомов водорода в газовой смеси.

Известно, что никель в щелочи способен функционировать как водородный электрод в обычных условиях, т. е. при насыщении раствора молекулярным водородом. Введение в газовую среду H -атомов из постороннего источника сопровождается их ионизацией на поверхности никеля по реакции



что вызывает сдвиг его потенциала в отрицательную сторону. При прекращении потока H -атомов потенциал никеля сдвигался в положительную сторону. На рис. 3 дана зависимость перенапряжения водорода от логарифма плотности тока как в присутствии атомарного водорода (кривая b), так и без него (кривая a). Кривые сняты в сравнительно большом интервале плотностей тока от 10^{-7} до 10^{-4} а/см². Наклон кривых составляет 0,10 в более низкой части и 0,12 в более высокой. Величина перенапряжения близка к значениям, полученным в работах П. Д. Луковцева и С. Д. Левиной⁽³⁾. Из сопоставления кривых a и b (рис. 3) видно, что при малых значениях

плотности поляризующего тока (до 10^{-6} а/см²; $\eta = 100$ мв) пропускание Н-атомов вызывает еще некоторый сдвиг потенциала в отрицательную сторону; в дальнейшем обе кривые практически сливаются, или даже наблюдается незначительное снижение η при действии Н-атомов на электрод. Необходимо отметить, что нижняя часть кривой воспроизводится недостаточно хорошо; в некоторых опытах совпадение кривых, полученных в присутствии Н-атомов и без них, начиналось при еще более низких значениях плотности поляризующего тока. Из этого можно сделать предварительный вывод, что реакция (1) при малых η протекает на никеле с заметной скоростью и оказывает влияние на потенциал электрода. При больших η удаление Н-атомов с поверхности другими путями (рекомбинация или электрохимическая десорбция, см. ниже) идет настолько быстро, а ионизация атомарного водорода настолько замедляется, что влиянием реакции (1) уже можно пренебречь.

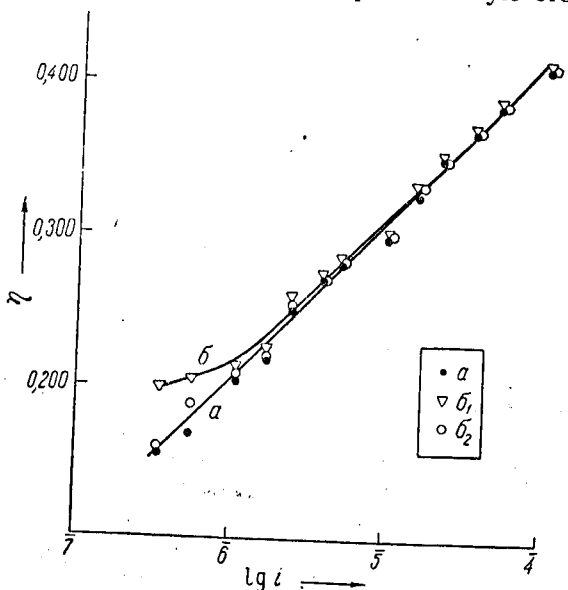


Рис. 3. *a* — на Ni-электроде в 1 н NaOH, *b*₁ — в присутствии атомарного водорода, *b*₂ — после выключения тока атомарного водорода

Иная картина наблюдается при действии Н-атомов на ртутный катод. На рис. 4 приведены кривые зависимости перенапряжения от логарифма

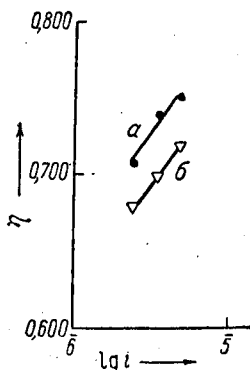


Рис. 4

плотности тока для этого случая. Узость интервала плотностей тока, в котором происходило снятие кривых, связана с большими техническими трудностями*. Значения перенапряжения (кривая *a*) с введением соответствующих поправок на температуру близки к полученным С. Д. Левиной и В. А. Заринским (4). Наклон кривой несколько больше обычного. Он равен 0,14 вместо 0,12 в, что, вероятно, объясняется своеобразными условиями, при которых приходилось вести измерение потенциала электрода.

Как видно из сопоставления кривых *a* и *b*, наличие в газовой смеси Н-атомов снижает перенапряжение водорода примерно на 35 мв**. Подобное «окислительное» действие атомарного водорода можно объяснить тем, что удаление водорода с ртутного электрода идет по механизму «электрохимической десорбции», как уже предполагалось рядом авторов (5, 6).

Механизм этот состоит в том, что образование молекул водорода происходит не вследствие соединения двух атомов, сидящих на катоде, а за счет взаимо-

* Опыты с ртутью были поставлены раньше, чем с никелем, и в то время нами применялась другая методика. Ртутный электрод *P* (рис. 1) представлял собой сидячую каплю. Уровень жидкости (*б*) устанавливался таким образом, чтобы центр капли не был покрыт жидкостью. Тогда на некоторой части поверхности ртути должна была получаться достаточно тонкая пленка, через которую атомы водорода способны были действовать на поверхность электрода. В дальнейшем предполагается использовать для ртутного электрода тот же метод исследования, который применялся нами для никеля.

** Одним из авторов настоящего сообщения при изучении диффузии водорода сквозь железный катод в щелочных растворах наблюдалось следующее явление: Если на диффу-

действия атома водорода, находящегося на поверхности электрода, с ионом водорода из раствора по схеме:



Как показал А. Н. Фрумкин (7), механизм (2) является наиболее вероятным при удалении атомарного водорода с поверхности ртути. В этом случае отвод образовавшихся атомов водорода путем соединения их в молекулы мало вероятен в силу их крайне малой концентрации на поверхности. Скорость же реакции ионизации адсорбированного водорода на электроде с высоким перенапряжением должна быть очень мала. Дополнительное введение Н-атомов в сферу реакции, естественно, должно ускорить течение реакции (2) и вызвать сдвиг потенциала в область более положительных значений, что и наблюдается на опыте.

В опытах с ртутным электродом могли иметь значение некоторые источники ошибок, как то: нагревание электрода при рекомбинации атомарного водорода, попадание загрязнений со струей неона, снижающим перенапряжение, влияние активных кислородсодержащих частиц, которые могли бы возникнуть под действием разряда на пары воды. Мы не думаем, чтобы эти эффекты существенно искажали результаты наших опытов, но вопрос этот требует еще дополнительного исследования.

Близкий механизм был предложен Гориути и Окамото (8), которые постулировали возможность образования на катоде молекулярного иона H_2^+ . Последний тоже должен обладать окислительным действием и сдвигать потенциал катода в положительную сторону. Однако этим авторам, как видно из работ, опубликованных в последнее время (9,10), до сих пор не удалось подтвердить на опыте существование H_2^+ . Вейсс (11) изучал действие ультрафиолетовых лучей на кислые растворы двухвалентного железа и объяснял наблюдаемое окисление железа действием молекулярного иона H_2^+ . Наличием этого же иона Вейсс объясняет процессы, идущие в растворах под влиянием радиолиза (12).

Изложенная здесь работа служит началом исследования, посвященного изучению как восстановительных, так и окислительных свойств Н-атомов при течении реакции на электродах и в объеме раствора.

Выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за предложение темы и проявленный интерес к работе.

Поступило
27 II 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. Harteck, E. Roeder, Zs. phys. Chem., 178, 389 (1936). ² P. Harteck, K. Stewart, Zs. phys. Chem., A 181, 183 (1937). ³ П. Д. Луковцев, С. Д. Левина, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 13, 916 (1939). ⁴ В. А. Заринский, С. Д. Левина, ЖФХ, 9, 621 (1937). ⁵ T. Erdey-Gruz, M. Volmer, Zs. phys. Chem., A 150, 203 (1930). ⁶ J. Heyrovsky, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 44, 499 (1925). ⁷ А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа, В. С. Багоцкий, ЖФХ, 25, 1117 (1951); 26, 1854 (1952). ⁸ J. Horiuti, G. Okamoto, Sc. Papers Inst. Phys. Chem. Res., Tokyo, 28, 231 (1936). ⁹ J. Horiuti, K. Hirota, J. Res. Inst. Catalysis, 2, 1 (1951). ¹⁰ J. Horiuti, J. Res. Inst. Catalysis, 3, 52 (1952). ¹¹ J. Weiss, Trans. Farad. Soc., 37, 464 (1941). ¹² T. Rigg, G. Stein, J. Weiss, Proc. Roy. Soc., A 211, 375 (1952).

зионной стороне железного электрода путем катодной поляризации высадить ртуть, то хотя водород продолжает диффундировать, потенциал диффузионной стороны резко сдвигается в положительную сторону. Явление это, повидимому, имеет общие черты с описанным выше действием атомов водорода на ртутный катод. В данном случае атомы водорода попадают на поверхность электрода путем диффузии. Опыт этот носит предварительный характер.