О ВОЗБУЖДЕННОЙ ФОРМЕ КАТОДНОГО ВОДОРОДА

Н. И. Кобозев, В. В. Монбланова и С. В. Кириллова

При выделении на катоде водород проходит ряд состояний от гидратированного иона H_3O^+ до нормальной молекулы H_2. Изучение этих промежуточных активных форм важно как для практической электрохимии, так и для теории водородного перенапряжения.

Применение одних лишь электрохимических методов здесь недостаточно, так как, теряя на катоде заряд, водород сразу становится неуловимым для электрических определений. Но, вернув свой валентный электрон, водород, вместе с тем, получает способность к восстановительным и гидрогенизационным процессам — приобретает электрокаталитическую активность.

Только путем совместного изучения электрохимических и электрокаталитических свойств можно проследить судьбу разряжающихся Н-ионов и установить модификации катодного водорода.

Метод химического индицирования катодного водорода был использован в работе Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова [1]. Эти авторы нашли, что вольфрамовый ангидрид (являющийся индикатором на атомный водород) очень различно ведет себя по отношению к водороду, выделяемому на разных катодах: он почти не восстанавливается на платинированном платиновом катоде и интенсивно реагирует на катодах с высоким перенапряжением — Sn, Pb, Hg. Так как молекулярный водород не восстанавливает WO_3, то этот эффект должен быть приписан интенсивному испарению Н-атомов с поверхности таких катодов. Это испарение происходит тем легче, чем меньше энергия связи Н-атома с материалом катода (φ_H). Таким образом, ряд перенапряжения (он же ряд электровосстановления) является рядом убывающей энергии связи Н-атома с металлом. Этим впервые была установлена связь между величиной катодного перенапряжения (ΔE) и энергией адсорбционной связи Н-атома на катоде

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \varphi_H + nRT \ln c_H \qquad (1)$$

и найден тот физико-химический параметр, через который материал электрода влияет на величину перенапряжения.

Так как при катодной поляризации водород принудительно высаживается током на любые точки поверхности, то средняя энергия связи катодного водорода должна быть значительно ниже, чем у естественно адсорбированного*.

---

* Естественная (активированная) адсорбция водорода сопровождается диссоциацией на Н-атомы.

1. Адсорбционная стадия катализа

$$H_2 + \left|\begin{matrix}Me\\ \\ \end{matrix}\right. \rightarrow \left|\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right| Me - D^0_{H_2} + 2\varphi^0_H.$$

Поэтому она будет происходить лишь на тех участках поверхности, для которых сумма энергий связи с Н-атомами $(\varphi^I_H + \varphi^{II}_H) = 2\varphi^0_H$ будет достаточно компенсировать энергию диссоциации водородной молекулы. Чтобы такая адсорбция шла при обычной температуре, разность этих величин не должна превышать 15—20 ккал, т. е. энергия активации адсорбции $\varepsilon_{адс.} \approx D^0_{H_2} - 2\varphi^0_H \approx 15$—20 ккал., (3) и $2\varphi^0_H \sim 80$—85 ккал. (4) (здесь и в дальнейшем φ^0_H обозначает энергию связи естественно адсор-

$$\varphi_H < \varphi^0_H \qquad (2)$$

Катодная поляризация — Естественная адсорбция

Этот фундаментальный факт имеет решающее значение для свойств катодного водорода, им определяется:

1) величина перенапряжения, которая, в основном, создается не столько за счет большей концентрации Н-атомов на поляризуемом катоде — сравнительно с равновесным электродом (как это считается в теории Тафеля), сколько именно за счет пониженной энергии связи (Кобозев и Некрасов) [1] (уравнение 1);

2) эмиссия Н-атомов с поляризуемых катодов тем более интенсивная, чем меньше φ_H, и поэтому симбатно растущая с величиной перенапряжения (Кобозев и Некрасов [1])

$$V_{H_{эмисс.}} = V \cdot e^{-\frac{\varphi_H}{RT}} c_H;$$

3) электрокаталитическая активность катодного водорода тем большая, чем меньше энергия связи Н-атома с катодом, т. е. растущая параллельно ряду перенапряжения и эмиссии Н-атомов (Кобозев и Монбланова [2]);

4) электродиффузия катодного водорода через металл, также растущая с падением φ_H, так как при этом понижается энергия перехода адсорбированного Н-атома в глубь решетки (Кобозев и Монбланова [3] $\varepsilon_{окл.} = \varphi_H - L_H$ (где L_H — энергия растворения атомного водорода в металле).

Имеющиеся до сих пор опыты по перенапряжению [1, 4], по электровосстановлению [2] и электродиффузии [3, 5], по индицированию свободных Н-атомов при помощи WO_3 [1] показали существование катодного водорода (не считая Н-ионов двойного слоя) в следующих трех формах:

а) в виде различно связанных с катодом адсорбированных Н-атомов;

б) в виде испаренных (свободных Н-атомов);

в) в виде молекул H_2.

Дальнейшее развитие идеи о том, что электрохимические и электрокаталитические свойства катодов в основном определяются энергией адсорбционной связи Н-атомов, высаживаемых при поляризации, позволяет теоретически предвидеть возникновение в приэлектродном пространстве еще одной формы катодного водорода — колебательно-возбужденных молекул H_2.

Образование молекул на поверхности из принудительно адсорбированных атомов имеет ряд особенностей, отсутствующих при естественной

бированных водородных атомов; та же величина без индекса или со штрихами относится к катодно-адсорбированному водороду).

За адсорбционным звеном следует:

2. Реакционная стадия катализа: $Me\left|\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + AC \rightarrow Me| + AC\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$ —

$-2\varphi_H + 2\varphi_{AC.H}$.

Энергия активации этого процесса будет пропорциональна написанному энергетическому эффекту, т. е.

$$\varepsilon_{реакц.} = 2p\varphi_H - q\varphi_{AC.H}. \qquad (5)$$

Так как энергия адсорбционной связи Н-атомов входит с разными знаками в адсорбционную и реакционную стадии катализа, то всякое снижение φ_H будет тормозить и первую стадию и, наоборот, будет активировать второе звено. Электрокатализ именно тем и отличается от обычного катализа, что в нем отсутствует первая адсорбционная стадия, так как атомы принудительно высаживаются током в готовом виде; поэтому электрокаталитический ряд металлов обратен каталитическому ряду: если при обычном катализе первое место занимает платина, а последнее ртуть, то при электрокатализе — наоборот; соответственно этому яды (As, S, Hg), отравляющие обычный катализ и повышающие его энергию активации, активируют электрокатализ и снижают его активационный барьер [2, 3].

адсорбции, которые делают возможным энергичную эмиссию таких возбужденных молекул с поляризуемого катода.

Энергетическая картина этого явления разъясняется рис. 1. Координатная плоскость Ar на этом рисунке совпадает с поверхностью адсорбента. На оси r отложено расстояние между парой адсорбированных Н-атомов, на оси A — потенциальная энергия этих атомов. Ось l направлена от поверхности адсорбента в газовую фазу или раствор. Фигура

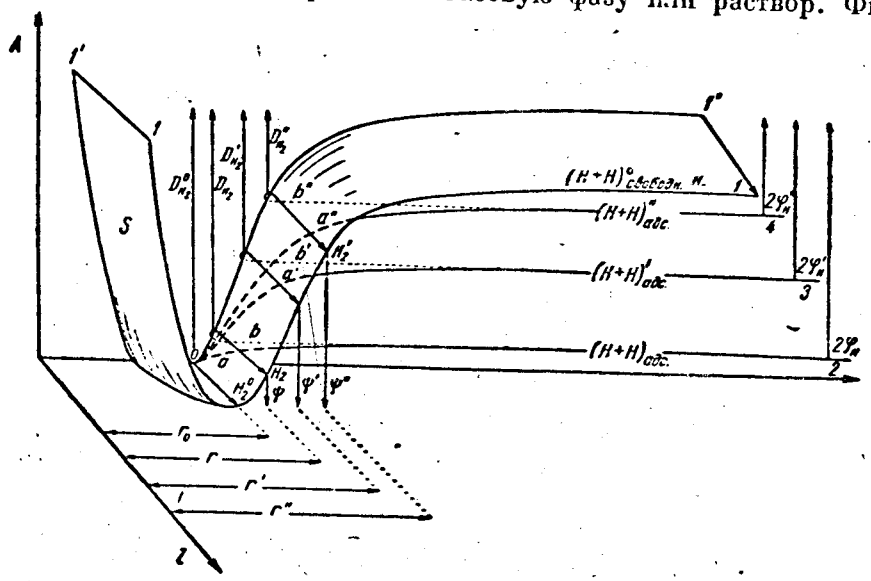


Рис. 1.

1—1 изображает потенциальную кривую для пары Н-атомов, находящихся на таком расстоянии от поверхности адсорбента, когда эти атомы (или образованные ими молекулы H_2) могут считаться уже свободными. Фигура *1'—1'* представляет проекцию этой потенциальной кривой на плоскость Ar, т. е. на поверхность адсорбента (точнее — на поверхность адсорбционного слоя).

Потенциальная энергия пары адсорбированных Н-атомов изобразится кривыми *1'—2*, *1'—3'*, *1'—4* и т. д. Правая ветвь этих кривых, отвечающая практически полностью диссоциированной молекуле H_2, т. е. паре адсорбированных Н-атомов, лежит ниже аналогичной ветви кривой свободных Н-атомов на величину удвоенной энергии адсорбционной связи этих атомов (т. е. на величину $2\varphi_H$ с соответствующим индексом). По мере сближения адсорбированных Н-атомов расстояние между потенциальными кривыми для свободных и адсорбированных Н-атомов будет уменьшаться соответственно уменьшению адсорбционного потенциала Н-атомов по мере их преобразования в молекулу H_2.

Для нормальной молекулы H^0_2 адсорбционную связь можно считать близкой к нулю и поэтому в минимуме потенциальной энергии (отвечающей образованию нормальной молекулы H^0_2) все кривые адсорбированных Н-атомов сливаются с кривой свободной молекулы H^0_2.

Если сближение адсорбированных Н-атомов происходит с отдачей энергии рекомбинации, то их энергетические траектории определяются кривыми a', a'', a''' и т. д. и движение по ним будет приводить к десорбции с поверхности нормальных молекул H^0_2.

Но у адсорбированных Н-атомов имеется и другая возможность — они могут сближаться по кривым b', b'', b'' и т. д., не отдавая энергии рекомбинации, а отрываясь за ее счет от поверхности адсорбента; двигаясь по таким адиабатическим траекториям, Н-атомы могут достигнуть кривой *1'—1'* (для свободной пары Н-атомов) и по поверхности S перейти в га-

зовую фазу в виде колебательно-возбужденных молекул H_2' — с увеличенным междуядерным расстоянием (r', r'' и т. д.), с избыточной энергией (ψ', ψ'' и т. д.) и с соответственно пониженной энергией диссоциации (D'_{H_2}, D''_{H_2} и т. д.).

Можно показать, что подобный эффект возможен только для принудительно адсорбированного водорода, т. е. полученного поляризацией катода или бомбардировкой металла атомным водородом. Для этого рассмотрим энергетический путь естественной адсорбции водородной молекулы; он изобразится обращенной траекторией «H°_2—H_2=b-2». Так как адсорбция водорода металлом имеет активированный характер, то адсорбируемая молекула H_2 должна сначала получить некоторое колебательное возбуждение (ψ), отвечающее, например, точке 2 на потенциальной кривой *1—1* (или *1'—1'*). Величина этой энергии возбуждения определится той энергией адсорбционной связи φ^0_H, которой обладает H-атом на активных участках поверхности, на которых идет адсорбция. Здесь требуется выполнение условия:

$$2\varphi^0_H + \psi = 2D^0_{H_2}. \qquad (6)$$

В этом случае водородная молекула может от точки H_2 перейти по траектории b-2 в состояние пары достаточно раздвинутых друг от друга адсорбированных H-атомов.

Очевидно, что десорбция таких H-атомов не может дать более возбужденных частиц, чем исходные молекулы H_2 с энергией возбуждения φ. Таким образом, пропускание молекулярного водорода над адсорбентом не может, так же как и при катализе, сместить термодинамическое (в том числе максвелловское) равновесие в газовой фазе и вызвать в ней появление колебательно-возбужденных молекул в сверхравновесном количестве*.

Но совсем другая картина будет наблюдаться при поляризации катодов. В этом случае энергия связи H-атомов будет сильно понижена сравнительно с естественной адсорбцией и не будет связана условием (3). Поэтому адсорбированная пара H-атомов (с энергией связи $2\varphi_H'$ или $2\varphi_H''$) сможет, как уже описывалось, через траектории b' или b'' переходить в газовую фазу в виде возбужденных молекул H_2', H''_2 и т. п. По мере уменьшения φ_H колебательное возбуждение десорбируемых молекул будет возрастать и, при достаточно слабой связи H-атомов с металлом, катод начнет испарять в раствор уже свободные H-атомы, т. е. обнаружится тот эффект, который был найден Кобозевым и Некрасовым [1] для катодов с большим перенапряжением. С уменьшением перенапряжения (т. е. с ростом φ_H) атомная форма катодного водорода должна заменяться эмиссией возбужденных молекул.

В настоящей работе был применен новый способ каталитического индицирования катодного водорода, действительно обнаруживающий эмиссию с поляризуемых катодов новой активной формы водорода, занимающей по своей активности среднее место между нормальными молекулами и H-атомами.

Экспериментальная часть

Суспензия WO_3 плохо восстанавливается на катодах с низким перенапряжением. Например, в случае платинированной платины потребляется всего 8—12% водорода, выделяемого током. Но если на WO_3 нанести небольшое количество платины или палладия, то картина резко

* Это смещение равновесия возможно лишь за счет понижения поверхностной энергии адсорбента, и следовательно, здесь возможно лишь однократное появление активных частиц в самый момент адсорбции и в незначительном количестве.

меняется: не активируясь значительно по отношению к молекулярному водороду, вольфрамовый ангидрид при этом чрезвычайно сильно сенсибилизируется к катодному водороду, выделяемому даже на металлах с низким перенапряжением.

Опыты ставились следующим образом: в катодное пространство электролитической ячейки, содержащее суспензию WO_3, вносился раствор $PtCl_4$ (или $PdCl_2$) и пропускался молекулярный водород до полного восстановления Pt (Pd). Суспензия при этом принимала сероватую окраску (но не синела, как при сильном восстановлении). Концентрация растворов $PtCl_4$ ($PdCl_2$) подбиралась таким образом, чтобы количество выделившейся Pt (Pd) составляло от 0,01 до 1% от веса взятой WO_3. Затем включался ток и определялся процент поглощенного электролитического водорода. Рабочая плотность тока $D_k = 0{,}02$ А/см². Чистая суспензия молекулярным водородом не восстанавливается; трехокись вольфрама, покрытая платиновой (палладиевой) чернью, частично восстанавливается, причем процент восстановления зависит от количества нанесенного металла (Pt, Pd). В первую очередь и была установлена эта зависимость.

Для этого катодное пространство ячейки соединялось с двумя газовыми бюретками. Одна бюретка была наполнена водородом, вторая служила для собирания водорода, прошедшего через суспензию.

Водород продавливался из одной бюретки в другую при энергичном перемешивании (мешалкой служил катод, но без тока).

Скорость пропускания водорода была та же, что и скорость его выделения током при электрогидрировании (примерно 20 см³ в 10 мин.).

Результаты опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость поглощения молекулярного водорода от содержания Pt в WO_3

Содержание Pt в WO_3 в %	Поглощение H_2* в %
0	0
0,04	2
0,08	4
0,1	5
0,2	6

* Количество поглощенного водорода выражено в процентах от всего водорода, пропущенного через суспензию.

Как видно, чистая суспензия молекулярным водородом совершенно не восстанавливается; при платинировании же суспензии восстановление идет, но процент поглощенного водорода невелик, достигая в пределе ~ 6%.

Совсем иная картина наблюдается, если восстановление вести катодным водородом.

Сравнительное действие молекулярного и катодного водорода представлено в табл. 2 и 4 и на рис. 2.

Опыты проводились следующим образом: через суспензию пропускался молекулярный водород и определялся процент поглощения. Затем водород выключался, включался электрический ток и вновь определялся процент поглощенного водорода (катодного). Попеременное включение молекулярного водорода и тока производилось несколько раз и бралось среднее значение процента поглощенного водорода.

В качестве катодов взяты Pb и платинированная Pt, как металлы, резко отличающиеся по гидрирующему действию выделяемого на них водорода.

Из приведенных данных видно, что увеличение поглощения катодного водорода на платинированной, также палладированной, суспензии не может быть объяснено действием молекулярного водорода, покидающего катод, так как наблюдаемое на опыте добавочное поглощение водорода

Таблица 2

Содержание Pt в WO_3 в %	Материал катода	Количество поглощенного H_2 в %		Δ% H_2
		молекулярного	катодного	
0	Платинированная Pt	0	11	0
0,15		5	22	11
0	Pb	0	31	0
0,2		6	54	23

(Δ% H_2), доходящее до 60% (табл. 2, 3, 4), значительно превышает эффект молекулярного водорода (5—6%).

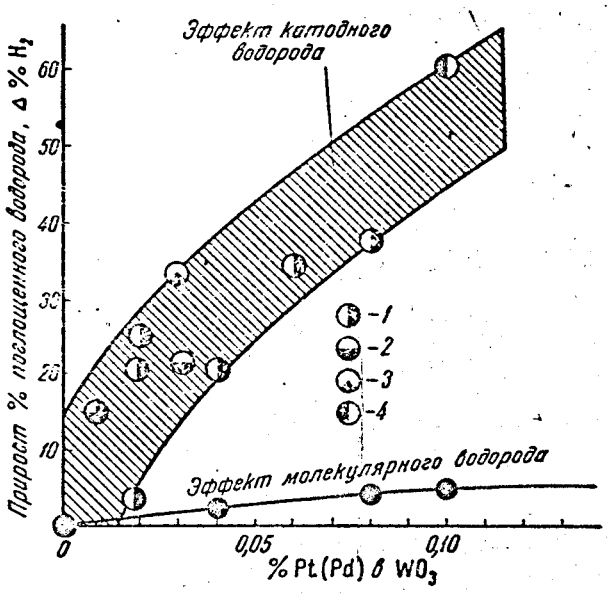


Рис. 2. *1* — электровосстановление платинир. WO_3 на Pt-кат., *2* — электровосстановление платинир. WO_3 на Pb-кат., *3* — электровосстановление палладир. WO_3 на Pb-кат., *4* — электровосстановление палладир. WO_3 на Pt-кат.

Найденный эффект позволил упростить методику ведения опыта. Вместо того чтобы восстанавливать платину (палладий) на суспензии молекулярным водородом, мы стали применять сразу катодный водород, так как, если при этом платина выделялась на катоде, то действие ее на гидрирование WO_3 было бы обратное.

В табл. 3 приведены результаты опытов гидрирования чистой и платинированной суспензии WO_3 на различных катодах (с отдельными электродами опыты проводились несколько раз). Как видно, во всех случаях наблюдалось очень значительное увеличение процента поглощенного водорода, намного превышающее эффект молекулярного водорода. В некоторых случаях электровосстановление увеличивается в 5—6 раз. Процент поглощенного водорода растет с увеличением количества платины, осажденной на суспензии.

Эта зависимость видна из табл. 3 и из рис. 2, на котором для сравнения приведен эффект молекулярного водорода.

Параллельно с определением процента поглощенного водорода на чистой и платинированной суспензии измерялся потенциал катода. Опыты

Таблица 3

Материал катода	Содержание Pt в WO_3 в %	Количество поглощенного водорода в %	A% H_2
Платинированная Pt			
I	0	12	—
	0,013	40	28
II	0	14	—
	0,02	39	25
III	0	9	—
	1	75	66
IV	0	8	—
	0,02	11	3
	0,04	28	10
	0,06	42	34
	0,08	45	37
V*	0	22	—
	0,01	37	15
	0,02	43	21
	0,1	47	25
Гладкая Pt			
I	0	25	—
	0,1	37	12
	1,0	59	34
II	0	34	—
	0,5	66	32
III	0	28	—
	1	60	32
Pb			
I	0	46	—
	0,01	62	16
II	0	31	—
	0,03	52	21

* Этот образец платинированной Pt давал аномально большой процент восстановления чистой WO_3 и по своим свойствам приближался к гладкой платине.

показали, что платинирование суспензии не оказывает заметного влияния на этот потенциал: так, потенциал Pt-катода (при 0,02 А/см²) равен в чистой суспензии 0,478 V и в платинированной — 0,476 V; потенциал Pb-катода равен 0,769 V в чистой и 0,758 V — в платинированной суспензии (потенциалы даны по нормальному каломельному электроду).

Электрогидрирование палладированной суспензии

Палладирование суспензии, проводимое из растворов $PdCl_2$, оказывает то же действие, что и платинирование. Результат представлен в табл. 4.

Как и в случае платины, поглощение водорода растет с количеством палладия в суспензии. Как видно, палладирование суспензии весьма сильно увеличивает активность катодного водорода.

Не менее разительный эффект наблюдается при электрогидрировании коричной кислоты в присутствии палладия, нанесенного на $BaSO_4$ в качестве носителя.

Опыт ставился следующим образом: определялся процент поглощения катодного (на Pb-катоде) водорода в 4%-ном алкогольном растворе коричной кислоты в серной кислоте (ячейка содержала 2 г коричной кислоты). После этого в катодное пространство вносилось 15 г $BaSO_4$, при-

Таблица 4

Материал катода	Содержание Pd в WO_3 в %	Количество поглощенного H_2 в %		Δ% H_2	Примечание
		молекулярного	катодного		
Платинированная Pt	0	0	20	—	
	0,1	6	81	61	Через 35 мин. падает до 73%
	0	0	29	—	
	0,03	Не опред.	62	33	Через 45 мин. падает до 49%

бавлялось 0,3 см³ раствора $PdCl_2$, содержащего 9 мг Pd (0,06% от веса $BaSO_4$), и в течение 1 часа через ячейку пропускался молекулярный водород (всего 1,5—2 л). Затем пропускание H_2 прекращалось, включался ток и определялось поглощение катодного водорода коричной кислотой в присутствии палладированной суспензии.

Результаты представлены в табл. 5.

Таблица 5

Материал катода	Время после включения тока в минутах	Содержание Pd в $BaSO_4$ в %	Поглощенный H_2 в %
Pb	20	0	4
	15	0,06	98
	30	0,06	96
	45	0,06	91
	80	0,06	78
	95	0,06	65

В этом опыте отсутствует прямое сравнение полученных данных с гидрирующей способностью молекулярного водорода в тех же условиях — в присутствии палладированного сульфата бария (в этом месте работа была прервана из-за войны).

Но и без специальных опытов ясно, что активность молекулярного H_2 далеко не достигает активности катодного водорода, так как это означало бы почти полное поглощение пропускаемого водорода, чего ни в коем случае не было. Кроме того, если бы молекулярный H_2 заметно, хотя бы на 20%, поглощался исследуемым раствором, то после пропускания 1,5—2 л в растворе не осталось бы коричной кислоты для последующего электрогидрирования.

Между тем, поглощение катодного водорода снижается с 98 до 65% только по истечении $1^1/_2$ час., т. е. после поглощения приблизительно половины водорода, отвечающего полному гидрированию коричной кислоты. Все это говорит о том, что молекулярный водород слабо гидрирует коричную кислоту во взятых условиях и найденный резкий эффект (увеличение с 4 до 98%), так же как и восстановление WO_3, должен быть приписан особой форме катодного водорода.

Обсуждение результатов и выводы

Таким образом, с поляризуемых катодов выделяется особая форма водорода, по своей активности занимающая среднее место между молекулярным и атомным водородом. Она не обладает, сама по себе, высокой восстановительной активностью, но легко приобретает ее при адсорбции на платиновой и палладиевой черни. Эта форма катодного водорода безусловно не совпадет ни с обычным молекулярным водородом, не прояв-

ляющим подобных свойств, ни с атомным водородом, который в больших количествах продуцируется лишь катодами с высоким перенапряжением, тогда как найденная форма активного водорода энергично генерируется также и катодами с низким перенапряжением (например, платинированной Pt). Кроме того, для атомного водорода нанесенный металл должен скорее играть роль брони, защищающей, через рекомбинацию, гидрируемое вещество от H-атомов.

Наиболее естественным является предположение, что обнаруженная форма катодного водорода представляет колебательно-возбужденные молекулы, т. е. молекулы H_2 с пониженной энергией диссоциации, появление которых предсказывается теоретическим анализом.

Эта возбужденная форма катодного водорода (с избыточной энергией ψ эл.-вольт на 1 г-атом) вместе с атомным водородом (с избыточной энергией 2,06 эл.-вольт на 1 г-атом) и будет, в основном, заключать в себе энергию водородного перенапряжения катода.

Разница между металлами с высоким и низким перенапряжением состоит в том, что первые содержат эту энергию по преимуществу в виде атомного водорода, а вторые в виде возбужденных молекул H_2' (см. дальше). Воспользовавшись функцией Морзе, можно определить избыток энергии, отвечающий различным раздвижениям H-атомов в молекуле H_2 *.

Таблица 6

Междуатомные расстояния в Å	$^1/_2\,\psi$ (на г-атом)	
	эл.-вольт	ккал
$r = r_0 - 0{,}749$	0	0
$r = r_0 + 0{,}05$	0,019	0,43
$r = r_0 + 0{,}1$	0,071	1,61
$r = r_0 + 0{,}15$	0,141	3,25
$r = r_0 + 0{,}2$	0,23	5,3

Как видно, увеличение междуатомного расстояния на одну-две десятых ангстрема способно сообщать уже значительное возбуждение молекуле водорода,—порядка десятых вольта. Эта величина по порядку вполне отвечает величинам водородного перенапряжения на металлах типа платины. На металлах типа олова, свинца, ртути с перенапряжением 0,7—1,2 V наблюдается уже значительная атомизация водорода, причем полной энергии перенапряжения отвечает выход атомного водорода: от $\frac{0{,}7}{2{,}06} \cdot 100\%$ до $\frac{1{,}2}{2{,}06} \cdot 100\%$, т. е. в круглых числах 35—60% (2,06 V — это половина свободной энергии диссоциации водорода в электрон-вольтах при комнатной температуре). Эта величина действительно близка к проценту гидрирования, который дает водород на этих катодах (см. ниже).

При достаточной избыточной энергии возбуждения ψ' молекула H_2 может получить способность к восстановительным реакциям, не идущим с обычным молекулярным водородом. Так, например, кажется вероятным, что слабо идущее восстановление чистой WO_3 на платинированном платиновом катоде обязано не свободным H-атомам (для их заметного продуцирования в этом случае нехватает энергии перенапряжения), а достаточно возбужденным молекулам H_2'. Это подтверждается тем, что гидрирование коричной кислоты на таком катоде не идет вовсе. Можно считать поэтому, что действительный выход атомного водорода нужно

* Этот расчет относится к свободным H-атомам. Для металлов с большим перенапряжением он достаточно справедлив и количественно.

Для металлов с малым перенапряжением расстояния, отвечающие данному возбуждению, будут несколько больше.

отсчитывать от эффекта, даваемого платинированной платиной, т. е. вводя поправку ~ на 10% (последующие цифры даются с этой поправкой). С увеличением плотности поляризующего тока должен появляться дополнительный эффект, связанный с тем, что средняя энергия связи адсорбированной частицы,— в том числе Н-атомов с катодом — падает по мере насыщения адсорбционного слоя из-за усиления отталкивательных взаимодействий адсорбированных частиц [6]. Благодаря такому снижению энергии связи Н-атомов при усилении плотности тока на поверхности катода будут образовываться все более и более возбужденные молекулы H_2', в пределе переходящие в свободные Н-атомы. Этим и объясняется, что восстановительная активность катодного водорода обычно сильно растет с плотностью тока; по этой же причине с плотностью тока происходит и ускоренный рост перенапряжения (пропорционально логарифму 2-й и даже более высокой степени плотности тока).

Но при небольших плотностях тока на катодах с низким перенапряжением большая часть возбужденного водорода, покидающего катод, обладает еще недостаточной энергией для самостоятельного гидрирования WO_3 и других акцепторов.

Однако эта энергия (ψ') может привести к сильной активации водорода при адсорбции таких возбужденных молекул на металлах типа платины или палладия, благодаря снижению энергии активации адсорбционного звена. Это непосредственно видно из уравнения (3), если вместо нормальной энергии диссоциации подставить пониженную величину, отвечающую возбужденной форме: $\varepsilon'_{адс.} = D'_{H_2} - 2\varphi^0_H$, откуда

$$\Delta\varepsilon_{адс.} = \varepsilon_{адс.} - \varepsilon'_{адс.} = \psi'. \tag{7}$$

Если для ψ' принять даже весьма умеренное значение, отвечающее перенапряжению в 0,1 V (5 ккал), то и в этом случае облегчение адсорбционного звена будет очень значительным (до 10^3 раз).

Та же энергия возбуждения может использоваться и во второй реакционной стадии катализа, приводя к снижению энергии активации каталитического процесса в целом. Из рассуждения, приведенного выше, следует, что для нормального катализа должна существовать оптимальная энергия адсорбционной связи ($\varphi_{H_{max}}$), которой будет отвечать наиболее легкое протекание и адсорбционной и реакционной стадии катализа (при электрокатализе такого оптимума быть не должно и он должен монотонно расти с падением φ_H). Это означает, что из всего ассортимента активных мест на катализаторе катализ будут вести главным образом центры, обладающие адсорбционным потенциалом $\varphi_{H_{max}}$ (если их не слишком мало).

В первом приближении можно положить, что этому оптимуму активности отвечает равенство энергетических барьеров I и II звеньев; тогда энергия активации катализа $\varepsilon_{кат.}$ определится из уравнения:

$$\varepsilon_{кат.} = \varepsilon_{адс.} = \varepsilon_{реакц.} \tag{8}$$

Подставив $\varepsilon_{адс.}$ и $\varepsilon_{реакц.}$, найдем:

$$\varphi_{H_{max}} = \frac{D^0_{H_2} + q?_{Al.H}}{2(p+1)}, \tag{9}$$

откуда

$$\varepsilon_{кат._{min}} = \frac{2pD^0_{H_2} - q?_{Al.H}}{2(p+1)}. \tag{10}$$

Это уравнение определяет минимальный энергетический барьер для данного каталитического процесса (см. рис. 3), т. е. выражает как бы случай «идеального катализатора». (Поэтому $\varepsilon_{кат._{min}}$ уже не зависит от адсорбционно-энергетических характеристик катализатора, не считая

величин p и q.) У реальных катализаторов, как правило, наблюдается некоторый недостаток в энергии адсорбционной связи и поэтому они чаще располагаются влево от минимума (например, железо при аммиачном синтезе, вероятно, никель и платина при гидрировании). Правую ветвь занимают вещества, чрезмерно прочно связывающие активируемый компонент каталитического процесса (H_2, N_2, O_2 и т. п.).

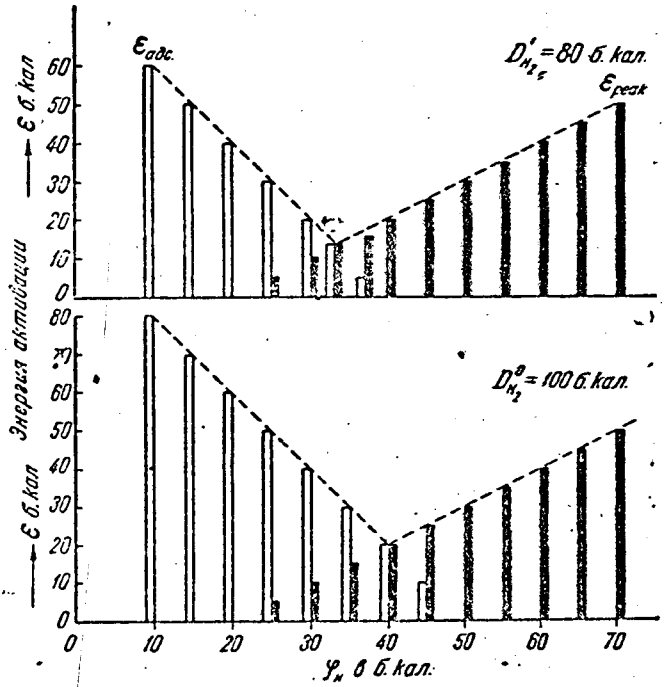


Рис. 3.

Из уравнений (3) и (10) сразу следует, что для всех каталитических процессов, занимающих левую ветвь кривой вплоть до минимума, применение колебательно-возбужденного водорода (с энергией диссоциации, пониженной на энергию возбуждения ψ') должно приводить к снижению энергии активации на

$$\Delta\varepsilon \text{ от } \frac{2p}{2p+1}\psi' \text{ до } \psi'.$$

Описанные отношения иллюстрируются рис. 3.

Резюмируя, можно дать следующую картину найденного явления. На поляризуемом катоде устанавливается пониженная энергия связи Н-атомов с металлом, падающая еще по мере повышения плотности поляризующего тока. Благодаря этому для Н-атомов оказывается возможным покидать катод не только в виде нормальных молекул H_2^0, но также в виде колебательно-возбужденных молекул H_2' и свободных атомов (Н). Эти три формы катодного водорода могут быть дифференцированы по своему отношению к индикатору — чистой и платинированной суспензии WO_3: свободные Н-атомы энергично восстанавливают чистый WO_3, возбужденные молекулы H_2' реагируют значительно слабей, обычный молекулярный водород H_2^0 не реагирует вовсе. Платинировка суспензии незначительно активирует ее для обычного водорода и очень сильно сенсибилизирует к колебательно-возбужденному водороду: попадая на платину, возбужденный водород дает большое число сравнительно слабо связанных и потому весьма активных Н-атомов.

Таким образом, при помощи катодного водорода можно вести процессы каталитического гидрирования, которые не идут вовсе или идут вяло при использовании обычного водорода.

Соотношение между тремя формами катодного водорода зависит от энергии адсорбционной связи Н-атома с катодом и через это — от величины водородного перенапряжения (растущего с падением энергии связи, т. е. от платины к свинцу, ртути).

Таблица 7 дает примерную продукцию разных форм водорода с разных катодов, на основании данных этой работы (даны средние значения).

Таким образом, в соответствии с нашей концепцией водородного перенапряжения, металлы с высоким перенапряжением являются генераторами атомного водорода, металлы же с низким перенапряжением — возбужденных молекул H_2. Эти две формы активного водорода обусловливают электрокаталитические свойства металлов и сосредоточивают в себе основную часть энергии водородного перенапряжения.

Таблица 7

Форма катодного водорода	Катод		
	платинированная Pt	гладкая Pt	Pb
Атомный водород — H* (гидрирует чистую WO_3) в %	0	15	37
Возбужденные молекулы водорода H_2 (гидрирует платинированную WO_3) в %	57	39	35
Нормальные молекулы водорода H_2 (не реагируют с WO_3) в %	43	46	28
Величина перенапряжения, отвечающая указанной продукции активных форм водорода, в V	0,06	0,34	0,79

* Количество атомного водорода уменьшено на поправку, которая прибавлена к количеству возбужденного H_2. Для энергии возбуждения H_2, принято 0,2 эл.-вольт на 1 мол. H_2.

Таким образом, электролиз, проводимый при обычных плотностях тока, ни на каком катоде не дает одного лишь нормального молекулярного водорода.

Следует отметить, что найденный и теоретически разобранный механизм эмиссии возбужденных молекул не ограничивается случаем поляризуемых катодов. С ним также надо считаться при каталитическом отщеплении водорода от всех веществ с значительным восстановительным потенциалом, в частности при действии биологических дегидраз. Аналогичное явление — появление возбужденных молекул O_2 — нужно ожидать также при анодной поляризации и при каталитическом распаде перекисей. Этот эффект безусловно должен учитываться при анализе окислительных процессов, особенно анодного и пероксидазного типа.

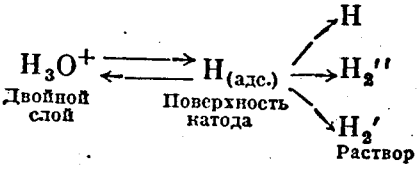
В заключение отметим, что результаты настоящей работы стоят в определенном противоречии с теми выводами, к которым приходит в своих работах А. Н. Фрумкин, утверждая**, что на поляризуемом катоде (ртутном) обнаруживаются только Н-поны двойного слоя и обычный молекулярный водород, без всяких промежуточных форм (даже адсорбционных). Этот результат нельзя согласовать не только с изложенными данными, но и с более широким кругом электрохимических явлений. Так, например, с этой точки зрения невозможно объяснить исключительную электрокаталитическую активность катодов с высоким перенапряжением (особенно ртутного), так как эта активность, очевидно, не может

* В работе А. Н. Фрумкина и Н. Аладжаловой [7] по этому поводу говорится: «На ртутном электроде не удается обнаружить ни адсорбированного, ни растворенного в металле водорода, доступны наблюдению только поны двойного слоя и конечный продукт реакции — молекулярный водород».

быть приписана ни H-ионам, ни нормальным молекулам H_2. Отсутствие при электролизе промежуточных форм водорода невозможно и теоретически, так как для этого пришлось бы приписать катодной (например ртутной) поверхности два взаимно исключающих свойства: неограниченную рекомбинационную активность при отсутствии заметного адсорбционного потенциала относительно H-атомов.

Десорбция с поляризуемого катода различных форм водорода определяется энергетическими соотношениями (между катодом и разряжающимися атомами), которые сохраняют свою силу при всех концепциях перенапряжения.

Как мы видели (рис. 1), энергетическая картина поляризуемого катода дает целую гамму форм катодного водорода—от иона H_3O^+ до нормальной молекулы



Но эти энергетические соотношения совершенно исключают существование катодов, содержащих только начальный и конечный продукт электролиза (H_3O^+-ионы и H_2-молекулы). Необходимой промежуточной формой для металлов с низким перенапряжением являются прочно адсорбированные H-атомы и слабо возбужденные молекулы H_2' для катодов с высоким перенапряжением (и слабой адсорбционной связью, например для ртути); эти формы заменяются эмиссией сильно возбужденных молекул H_2'' и свободных H-атомов.

Таким образом, ни на одном из катодов с ощутимым перенапряжением не существует равновесия: «поляризуемый катод $\rightleftarrows$ водород» и энергия перенапряжения не переходят сразу и без остатка в теплоту.

Здесь явление до известной степени аналогично газовому разряду, в котором подводимая извне свободная энергия также никогда сразу и полностью не переходит в равновесную тепловую форму, но всегда оставляет следы промежуточных активных форм, которые и позволяют осуществлять в разряде химические процессы особого типа.

Теория «замедленного разряда», развитая Фольмером и другими авторами, игнорирует указанную неравновесность и, наоборот, считает, что свободная энергия перенапряжения полностью теряется с актом разряда. Такое упрощение допускается, например, А. Н. Фрумкиным [7]. В этом — корень опытных противоречий этой теории (см. выше, а также 4), разрешение которых невозможно без серьезной модернизации ее основных представлений.

За постоянное содействие нашей работе считаем приятным долгом выразить благодарность заведующему кафедрой химии 2-го Медицинского института академику В. М. Родионову.

Московский гос. университет им. Ломоносова
Лаборатория катализа и газовой электрохимии
Второй московский медицинский ин-т
Кафедра химии

Поступила
20.VIII.1945

ЛИТЕРАТУРА

1. Кобозев и Некрасов, Zeit. f. Elektrochemie, Nr 8, 592, 1930.
2. Кобозев и Монбланова, ЖФХ, 7, 645, 1936; Acta physicochim., URSS 4, 95, 1936; Монбланова, Кобозев и Филиппович, ЖФХ, 13, 3, 1939; Acta physicochim. URSS 9, 317, 1939.
3. Кобозев и Монбланова, ЖФХ. 6, 308, 1935; Acta physicochim. URSS 1, 611, 1934.
4. Hickling a. Salt, Trans. Farad. Soc. 38, 474, 1942.
5. Smithells, «Gases a. Mettals», 1928.
6. Кобозев и Гольдфельд, Ж. Ф. Х. 10, 261, 1937; Acta physicochim. URSS 7, 395, 1937; Гольдфельд и Кобозев, Ж. Ф. Х. 15, 257, 276, 1941.
7. Фрумкин и Аладжалова, ЖФХ, 18, 473, 1944.