

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА НА НИКЕЛЕ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

И. Луковцев и С. Лесина

В предыдущих сообщениях [1, 2] были приведены результаты исследования перенапряжения водорода на никеле в кислых и щелочных растворах при сравнительно высоких катодных и анодных (в щелочных растворах) поляризациях. Было показано, что в не слишком разбавленных растворах кислот и щелочей перенапряжение водорода на никеле увеличивается с уменьшением концентрации как кислоты, так и щелочи. Этот, а также и ряд других фактов (влияние нейтральных солей, увеличение наклона кривой $\eta - \lg i$ при увеличении концентрации кислоты, зависимость перенапряжения от природы растворителя [2, 3 и др.] не согласуются с рекомбинационной теорией и могут отвечать лишь такой теории, которая принимает, что в кинетике процесса существенную роль играет ионная реакция, на которую влияет электрическое поле двойного слоя.

Однако Гориути [4] иначе истолковал полученную в наших опытах зависимость перенапряжения от концентрации раствора. Именно, в опубликованных нами работах [1, 2] перенапряжение водорода измерялось на никелевой пластинке со сторонами $1,5 \times 4,5$ см, вертикально подвешенной в стеклянном цилиндре с узким боковым отверстием, ведущим в анодное пространство. При таком устройстве плотность тока больше на той стороне пластинки, которая обращена к боковой трубке, постепенно уменьшаясь с увеличением расстояния от последней, по закону, зависящему от плотности тока и электропроводности растворов.

При высоких плотностях тока и низких концентрациях истинная плотность тока в точке измерения потенциала будет значительно больше, а при малых плотностях и больших концентрациях приблизительно равна средней плотности тока. Вследствие этого в разбавленных растворах перенапряжение, измеряемое таким образом, при одной и той же плотности тока будет больше, чем в концентрированных.

Однако Фрумкин [5] уже было указано, что для нашего прибора отношение $r_{\max} : r_{\min}$ не превышало 4 (r — сопротивление по пути тока, идущего к некоторому элементу поверхности электрода), а отношение между максимальной и средней плотностью тока, даже в случае слабо проводящих растворов, равнялось 2—2,5. Отсюда следует, что верхний предел ошибок измерения, связанных с неодинаковым распределением плотности тока, для измерений при указанном выше устройстве равен приблизительно $b \cdot \lg 2$ или 30 мВ. На самом же деле понижение перенапряжения, наблюдаемое в наших опытах при увеличении концентрации, равно примерно 120 мВ и в кислых и в щелочных растворах.

В настоящей работе было обращено особое внимание на устранение возможного влияния омического падения напряжения в растворе на форму кривых. Так как результаты измерений перенапряжения в щелочных растворах воспроизводятся хуже (5—10 мВ для разных опытов), чем в разбавленных кислых растворах*, то для того, чтобы получить

* Это, вероятно, связано как с трудностью приготовления чистых щелочных растворов, так и с воспроизводимостью состояния поверхности никеля.

более точные данные о влиянии концентрации щелочи на перенапряжение, метод работы, описанный в предыдущих сообщениях [1, 2], был изменен таким образом, что можно было измерять перенапряжение водорода в растворах щелочи трех концентраций, не приводя никелевый электрод в соприкосновение с воздухом. В остальном методика работы оставалась прежней.

Прежде всего было изучено влияние формы электрода на характер кривых перенапряжения. Легко видеть, что если бы имела место большая неравномерность в распределении плотности тока, то изменение формы электрода должно было бы изменить наклон кривых $\eta - \lg i$. На рис. 1 показано влияние формы электрода на перенапряжение. Кривые *Ia*, *IIa* и *IIIa* получены на стержне никеля Хильгера диаметром 0,5 см и длиной 5 см, кривые *I*, *II* и *III* — на пластинке никеля Кальбаума размерами 1,4×1,4 см. Расположение электродов в обоих случаях изображено на рис. 2.

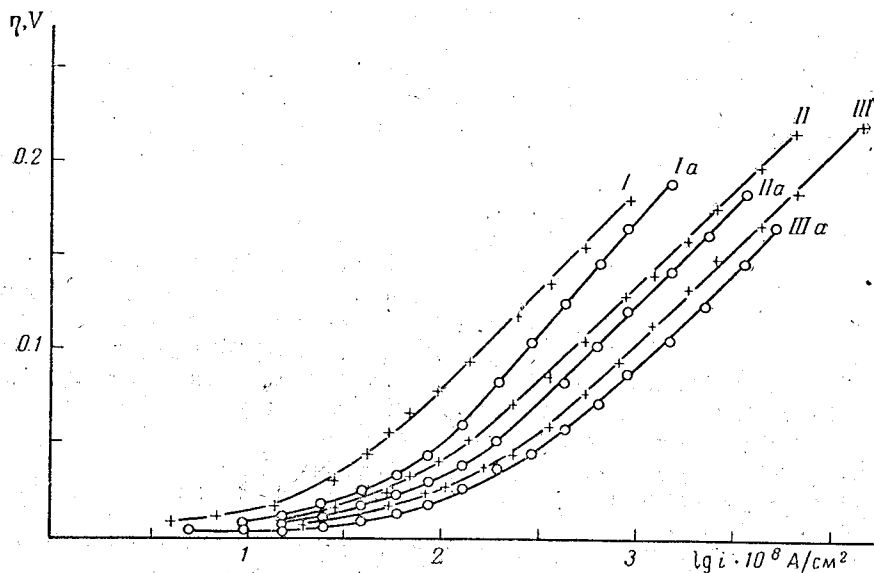


Рис. 1. Влияние формы электрода на перенапряжение в растворах щелочей различных концентраций.

I — $0,83 \cdot 10^{-3}$ N NaOH; *Ia* — $3,9 \cdot 10^{-3}$ N NaOH; *II* — $4,10 \cdot 10^{-2}$ N NaOH; *IIa* — $0,9 \cdot 10^{-1}$ N NaOH;
III — $2,80 \cdot 10^{-1}$ N NaOH; *IIIa* — $4,3 \cdot 10^{-1}$ N NaOH.

В случае опытов с пластинкой никеля Кальбаума ошибки, связанные с неравномерным распределением плотности тока, должны быть сравнительно малы, как это следует из геометрических условий. Это было доказано тем, что, во-первых, при повороте пластинки на 90° величина перенапряжения не изменялась при всех плотностях тока; во-вторых, наклон кривых $\eta - \lg i$, измеренных в растворах, содержащих 0,2N KCl, был тот же, что и в разбавленных растворах щелочи без KCl.

Как видно из рис. 1, только в случае стержня, для которого условия были менее благоприятны, и растворов с самой низкой концентрацией имеется изменение наклона кривой, которое может быть отнесено за счет влияния омического падения потенциала. Остальные кривые практически между собой параллельны. Дальнейшие опыты производились с пластинкой размером 1,4×1,4 см.

В настоящей работе приведен ряд результатов, показывающих влияние концентрации щелочи и полученных с очень малыми плотностями тока или в присутствии избытка нейтральной соли, т. е. в

условиях, при которых влиянием омического падения потенциала можно пренебречь. Как будет видно, они полностью подтверждают вывод предыдущей работы.

На рис. 3 дана зависимость перенапряжения от концентрации щелочи при плотности тока $1 \cdot 10^{-5}$ А/см², полученная на пластинке со сторонами $1,4 \times 1,4$ см в присутствии $0,2N$ KCl. Одинаковые значки относятся к одной серии опытов.

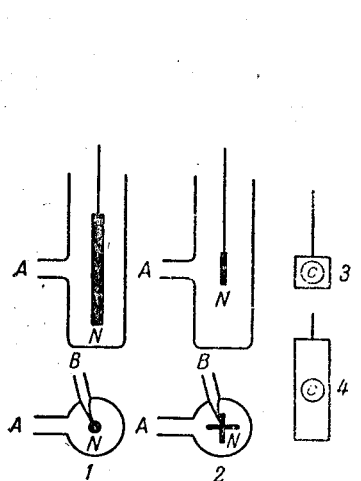


Рис. 2. Положение никелевого электрода *N* при измерении перенапряжения:

1 — стержень Ni Хильгера; 2 — пластинка Ni Кальбаума; 3 и 4 — проекция анодного отверстия на электрод в случаях 1 и 2.

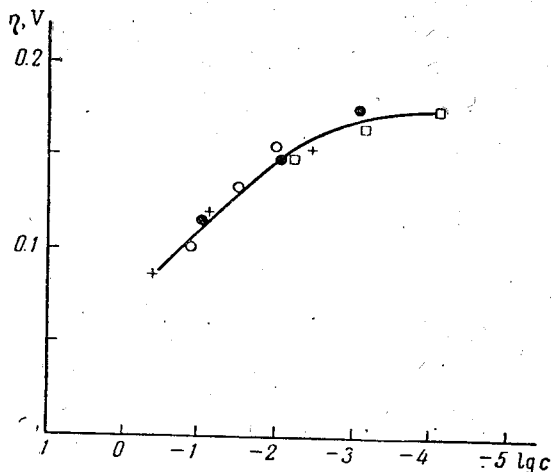


Рис. 3. Зависимость перенапряжения от логарифма концентрации NaOH в присутствии KCl при плотности тока $1 \cdot 10^{-5}$ А/см²

Таким образом, серии измерений перенапряжения на никеле, который не приходил в соприкосновение с воздухом, при изменении концентрации щелочи, показывают, что в интервале концентраций от 1 до $1 \cdot 10^{-2}N$, при увеличении концентрации в 10 раз, перенапряжение уменьшается на 44–46 мВ*. Это справедливо и для концентраций выше $1N$. В интервале концентраций от $1 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-3}N$ перенапряжение увеличивается на 22 мВ, а в интервале от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-4}N$ на 6–8 мВ.

Гориути и Окамото [6] впервые указали на связь между перенапряжением и скоростями реакций обмена. Если экстраполировать кривую $\eta - \lg i$, полученную при высоких плотностях тока, на ось $\lg i$, то получается величина плотности тока, которую мы обозначим через I_0 . Будем называть эту величину «экстраполированным током обмена». Если скорость суммарного процесса определяется одной какой-либо его стадией (например, разрядом иона, десорбцией водорода и т. п.), то, как легко показать, экстраполированный ток обмена равен истинному току обмена, который может быть определен с помощью изотопов. При более сложном механизме такое совпадение не обязательно. Однако, как показывают опыты С. Левиной [8], для никелевого электрода в щелочных растворах экстраполированный и истинный токи обмена близки между собой** и сходным образом зависят от концентрации.

* Таким образом, здесь уточняются результаты, опубликованные ранее [1].

** По неопубликованным данным.

На рис. 4 показана зависимость экстраполированного тока обмена от концентрации щелочи. Как видно из рисунка, экстраполированный ток обмена увеличивается с увеличением концентрации щелочи. Причем в растворах NaOH с концентрацией выше $10^{-2}N$ экстраполированный ток приблизительно пропорционален корню квадратному из концентрации, а в более разбавленных растворах — корню более высокой степени.

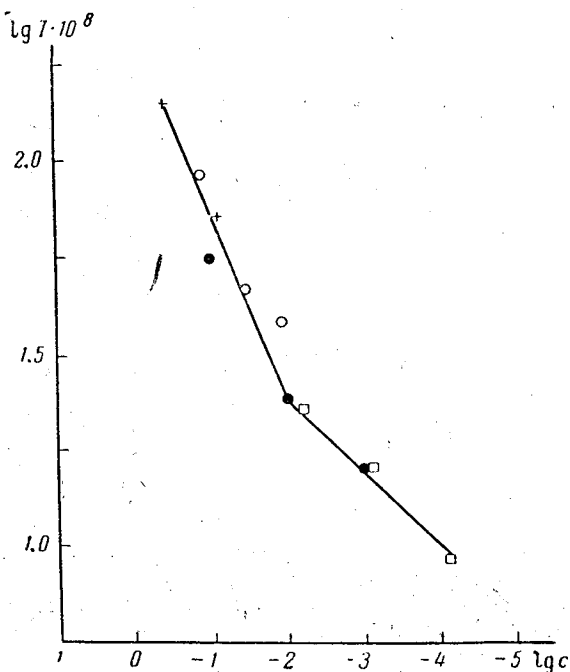


Рис. 4. Зависимость экстраполированного тока обмена от концентрации NaOH

Приведенные выше экспериментальные данные согласуются с полученными ранее [1] для зависимости перенапряжения от концентрации щелочи и опровергают возражение Гориути [4], связанное с неравномерным распределением плотности тока.

Измерения перенапряжения вблизи потенциала обратимого водородного электрода лучше всего подтверждают этот вывод, так как в этом случае ошибки, связанные с неравномерным распределением плотности тока, ничтожны.

На рис. 5 показана зависимость перенапряжения водорода на никеле от плотности тока вблизи равновесного потенциала в растворах NaOH различных концентраций*. Как видно из рис. 5, при плотностях катодного тока ниже $5 \cdot 10^{-7} \div 1 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ (в зависимости от концентрации щелочи) и $2 \cdot 10^{-7} \div 4 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ анодного тока перенапряжение линейно зависит от плотности тока. При более высоких плотностях тока эта зависимость постепенно переходит в экспоненциальную.

Наклон кривых $\eta - i$, $\left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{\eta=0}$ («сопротивление») увеличивается с уменьшением концентрации щелочи.

На рис. 6 дана зависимость $\left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{\eta=0}$ от концентрации щелочи. В

* Кривые с одинаковыми значками получены в одном опыте.

крепких растворах «сопротивление» обратно пропорционально корню квадратному из концентрации щелочи, начиная с концентрации $1 \cdot 10^{-2} N$ NaOH $\left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{\eta=0}$ (а следовательно, и перенапряжение) меньше зависит от концентрации.

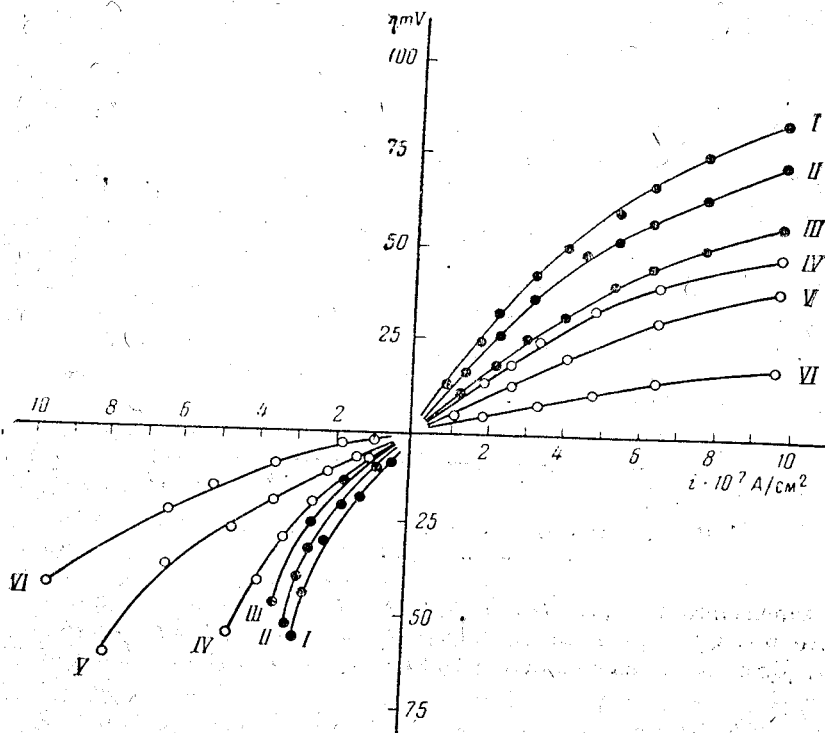


Рис. 5. Зависимость перенапряжения от плотности тока вблизи равновесного потенциала

I — $0,83 \cdot 10^{-4} N$ NaOH; II — $0,82 \cdot 10^{-3} N$ NaOH; III — $0,65 \cdot 10^{-2} N$ NaOH;
IV — $1,40 \cdot 10^{-2} N$ NaOH; V — $3,60 \cdot 10^{-2} N$ NaOH; VI — $1,41 \cdot 10^{-1} N$ NaOH

Из экспоненциальной зависимости перенапряжения от плотности тока следует, что вблизи потенциала обратимого водородного электрода плотность тока пропорциональна перенапряжению и изменяется согласно уравнению (см. [7], уравнение (5))

$$i_{h, a} = \pm \frac{\lambda F}{RT} \cdot i_0 \cdot \eta, \quad (4)$$

где $1 < \lambda < 2$; i_0 — истинный ток обмена при $\eta=0$, измеренный с помощью изотопов.

Легко видеть, что произведение $I_0 \cdot \left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{\eta=0} = \frac{I_0}{i_0} \cdot \frac{RT}{\lambda F}$ будет различно для разных теорий. Оно, например, равно $\frac{RT}{F}$ для теории, в которой определяющей стадией является разряд, и $\frac{RT}{2F}$ для рекомбинационной теории*.

* В диссертации Луквцева приведены значения этого выражения для всех возможных механизмов течения реакции.

На рис. 7 дана зависимость произведения экстраполированного тока обмена на сопротивление от концентрации щелочи. Как видно из рис. 7, эта величина сильно меняется от опыта к опыту*.

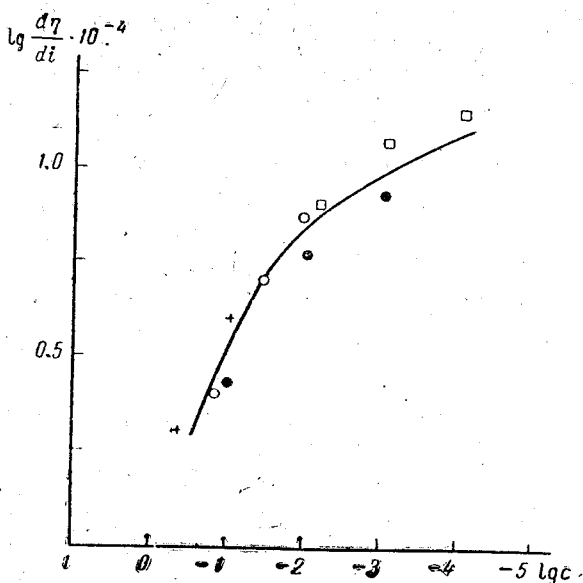


Рис. 6. Зависимость „сопротивления“ электрода от концентрации NaOH

Но совокупность данных, полученных из разных опытов, указывает, что это произведение уменьшается с уменьшением концентрации щелочи. Для высоких концентраций оно близко к величине 25 mV, а

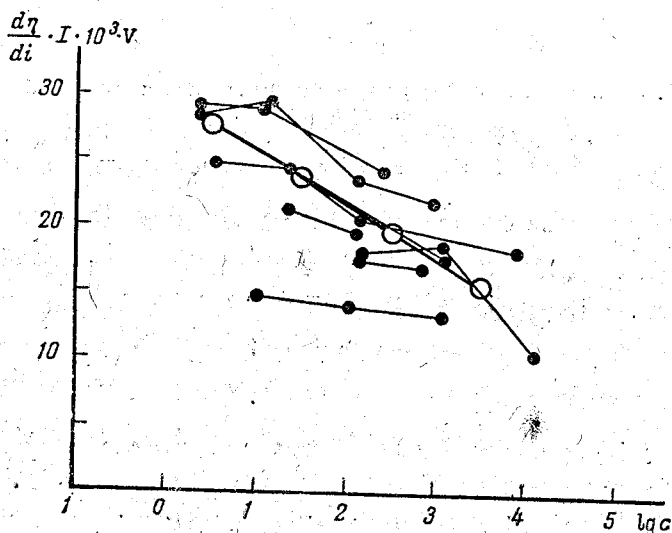


Рис. 7. Зависимость произведения $I_0 \cdot \left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{\eta=0}$ от концентрации NaOH
 точки (·) относятся к одному опыту; ○ — среднее значение для данного интервала концентраций

* Это связано как с неточностью определения I_0 , так и $\left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{\eta=0}$; в этом случае ошибки перемножаются.

для низких 12,5 mV. Этот факт вместе с другими будет обсужден ниже.

Большое значение для установления механизма перенапряжения могут иметь данные о количестве водорода, находящегося на поверхности электрода при прохождении тока. Некоторые сведения в этом отношении может дать изучение изменения потенциала во времени после выключения стационарного тока (кривые спада).

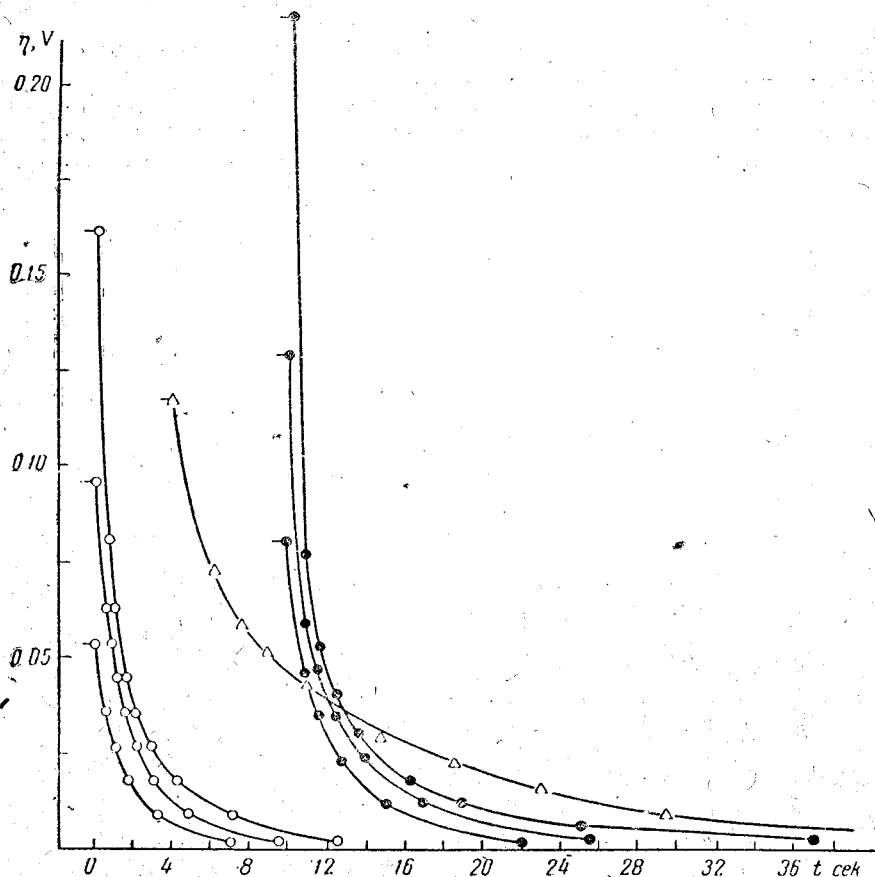


Рис. 8. Кривые спада перенапряжения после выключения стационарного тока в растворах щелочей различных концентраций

○ — $1,3 \cdot 10^{-4} N$; ● — $0,72 \cdot 10^{-2} N$; Δ — $0,32 \cdot 10^{-1} N$ NaOH;
●, — ○, — Δ — моменты выключения тока

Вопрос о вычислении емкости из «кривых спада» разобран в работе Фрумкина и Аладжаловой [9]. Однако выведенное ими уравнение (уравнение (11)) громоздко для расчетов. Более удобно вычисление емкости производить отдельно для малых и больших перенапряжений. Опытные данные по перенапряжению укладываются в уравнения

$$\left. \begin{aligned} i &= I_0 \cdot \exp\left(\frac{2,3\eta}{b}\right) && \text{(для больших перенапряжений),} \\ i &= \frac{\eta}{\omega} && \text{(для малых перенапряжений),} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

ω — сопротивление.

Подставляя эти значения в уравнение $\frac{d\eta}{dt} = \frac{i}{c}$ и интегрируя, получим.

$$c = \frac{2,3 \cdot I_0 (t_1 - t_2) \exp \left[\frac{2,3}{b} (\eta_{11} + \eta_{12}) \right]}{b \cdot \left[\exp \left(\frac{2,3}{b} \eta_{11} \right) - \exp \left(\frac{2,3}{b} \eta_{12} \right) \right]} \quad \left. \begin{array}{l} \text{(для больших перенапряжений),} \\ \\ \text{(для малых перенапряжений).} \end{array} \right\} (3)$$

$$c = \frac{t_1 - t_2}{\omega \ln \frac{\eta_2}{\eta_1}}$$

Величины I_0 , b , ω получаются из кривых перенапряжения, а значения η_{11} , η_{12} , t_1 и t_2 из кривых спада.

На рис. 8 даны кривые спада, полученные с помощью струнного электрометра, а на рис. 9 — емкости на различных отрезках этих кривых, вычисленные способом, описанным выше. Из чертежей видно, что

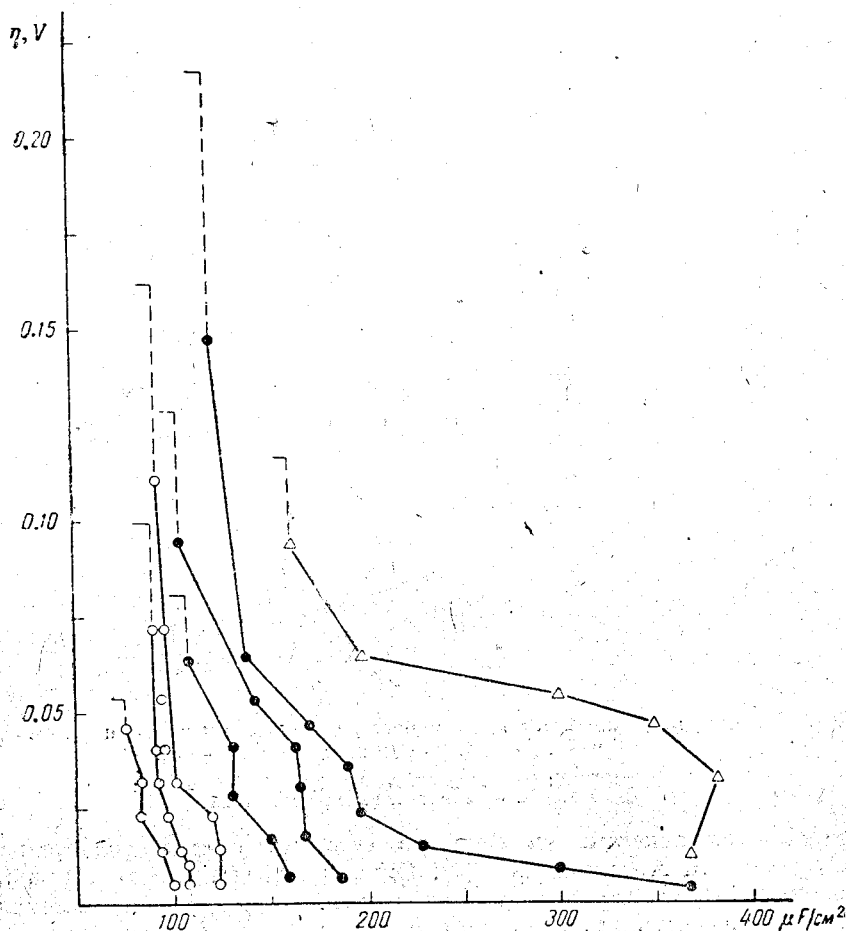


Рис. 9. Емкость никелевого электрода на различных участках кривых спада перенапряжения (см. рис. 8)

на всех кривых спада емкость меньше в начале кривых и больше в конце. Это различие тем больше, чем больше начальное перенапряжение. И в начале кривых спада и в конце их емкость увеличивается с увеличением концентрации щелочи и первоначального стационарного перенапряжения.

Разные значения емкостей в начале и в конце кривых спада указывают на то, что перенапряжение водорода на никеле обусловлено как неравновесной концентрацией ионов в двойном слое, так и неравно-

весной концентрацией атомов на поверхности. Как было показано в ряде работ, так называемая «двойнослойная» емкость имеет величину порядка $20-30 \mu\text{F}/\text{см}^2$; емкость же, обусловленная адсорбированными атомами водорода (емкость «водородной обкладки»), имеет значительно большую величину. Поэтому быстрое падение перенапряжения в начале кривых спада связано преимущественно с изменением концентрации ионов в двойном слое, а более медленное падение в конце кривых — с изменением концентрации атомов водорода на поверхности.

Зная емкость на отдельных отрезках кривых спада от η_1 до η_2 и суммируя произведения $c(\eta_1 - \eta_2)$ для всех отрезков, получим количество электродвижуще-активного вещества, находящегося на электроде, сверх того, что находится при равновесии.

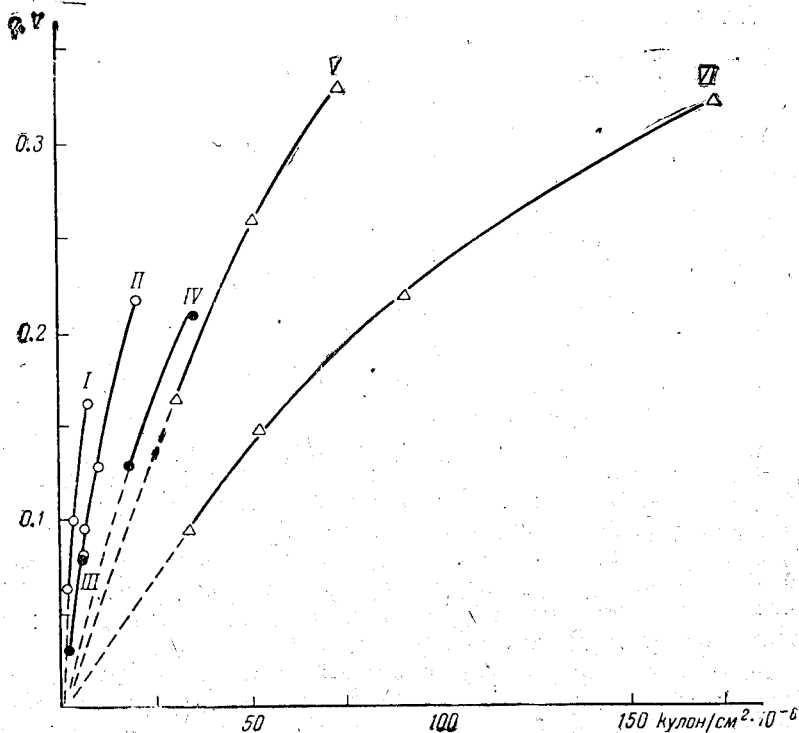


Рис. 10. Зависимость количества электродвижуще-активного вещества от перенапряжения

I— $3 \cdot 10^{-4} N$ NaOH; II— $0,72 \cdot 10^{-2} N$ NaOH; III— $1,47 \cdot 10^{-2} N$ NaOH; IV— $0,71 \cdot 10^{-2} N$ NaOH; V— $0,24 N$ NaOH; VI— $0,50 N$ NaOH.

На рис. 10 дана зависимость количества электродвижуще-активного вещества от перенапряжения. Из чертежа следует, что количество водорода, находящегося на поверхности электрода, растет как с увеличением катодной поляризации, так и с увеличением концентрации щелочи.

Изменение анодного потенциала со временем после выключения стационарного тока детально не изучалось. Было, однако, установлено, что анодный потенциал после выключения стационарного тока приходит к равновесному значению медленнее, чем катодное перенапряжение. С увеличением концентрации щелочи время, в течение которого анодный потенциал изменяется до равновесного значения, увеличивается. Чем больше анодный потенциал, тем больше время его спада до потенциала обратимого водородного электрода. Ряд явлений [1] заставляет считать, что кривые спада анодного потенциала сильно искажены вследствие окисления никеля.

Обсуждение результатов

Изложим вкратце основные результаты, полученные в настоящей работе. Для не слишком разбавленных растворов с увеличением концентрации щелочи в 10 раз перенапряжение падает примерно на 45 мВ. В миллинормальном и более разбавленных растворах перенапряжение практически не зависит от концентрации. Вблизи равновесного потенциала перенапряжение линейно зависит от плотности тока. Наклон кривых $\eta - i$, $\left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{\eta=0}$ увеличивается с уменьшением концентрации щелочи. В крепких растворах $\left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{\eta=0}$ («сопротивление») обратно пропорционально корню квадратному из концентрации щелочи. Начиная с $1 \cdot 10^{-2} N \text{ NaOH}$, «сопротивление» меньше зависит от концентрации. Произведение $I_0 \cdot \left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{\eta=0}$ уменьшается с уменьшением концентрации щелочи.

Емкость электрода по водороду (полученная из кривых спада перенапряжения) меньше в начале кривой и больше в конце.

С увеличением концентрации щелочи и исходного перенапряжения емкость увеличивается.

Изложенными результатами, вместе с ранее опубликованными данными [1, 2], можно воспользоваться для установления механизма перенапряжения водорода на никеле.

Легко показать, что ни одна из существующих простейших теорий перенапряжения не может объяснить всей совокупности экспериментальных данных по никелевому электроду.

Так теория, базирующаяся на замедленной десорбции водорода (обозначенная III в работе Луковцева [7]), не объясняет такого важного экспериментального факта, как зависимость перенапряжения от природы и состава раствора. В этой связи необходимо указать на работы Плескова [3], Леграна и Левинной [2], которые показали, что перенапряжение водорода на никеле в водных растворах меньше, чем в жидком аммиаке, и больше, чем в спиртовых растворах. Что касается независимости скорости обмена водорода от состава раствора, найденной Горюти и сотр. [6], то, во-первых, она наблюдалась в том интервале концентрации щелочи, где согласно нашим измерениям зависимость перенапряжения от концентрации мала, во-вторых, опыты Левинной [8] по обмену дейтерия и водорода показывают, что зависимость скорости обмена на никеле от состава раствора примерно такая же, как и у перенапряжения.

Эта теория не может объяснить также характера зависимости произведения $I_0 \cdot \left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{\eta=0}$, а также заполнения поверхности электрода от концентрации щелочи. Теория замедленного разряда (IV в [7]), а также теория (V в [7]), принимающая электрохимический путь со сравнимыми скоростями разряда и десорбции, хорошо объясняют поведение никелевого электрода в неслишком разбавленных растворах кислот и щелочей [1], но встречают затруднения в объяснении таких опытных фактов, как:

1) малая зависимость перенапряжения от концентрации в разбавленных растворах кислот и щелочей;

2) зависимость заполнения поверхности водородом от потенциала и концентрации раствора;

3) зависимость произведения $I_0 \cdot \left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{\eta=0}$ от состава раствора.

Теория, принимающая электрохимический путь — с замедленной десорбцией (VI в [7]), также не может истолковать зависимости

заполнения от концентрации щелочи. Коэффициент b уравнения Тафеля при средних заполнениях в 2 раза меньше найденного на опыте.

Теория I [7], если даже считать, что поверхность достаточно заполнена водородом (что дает правильное значение коэффициента b), не может объяснить зависимости заполнения поверхности водородом и произведения $I_0 \left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{\eta=0}$ от концентрации щелочи.

Теория II [7] (каталитический путь — скорости разряда и десорбции сравнимы) хорошо объясняет зависимость заполнения поверхности водородом как от потенциала, так и от концентрации щелочи, но дает иную зависимость произведения $I_0 \left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{\eta=0}$, а также перенапряжения вблизи равновесного потенциала, от концентрации щелочи, чем это наблюдается на опыте. Согласно этой теории в более концентрированных растворах перенапряжение не зависит от концентрации щелочи и $I_0 \left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{\eta=0} = \frac{RT}{2F}$, а в разбавленных растворах перенапряжение уменьшается с увеличением концентрации щелочи и $I_0 \left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{\eta=0} = \frac{RT}{F}$.

Предположим теперь, что на никелевом электроде реакция электролитического выделения и ионизации водорода идет по двум путям — каталитическому и электрохимическому, причем и разряд, и десорбция протекают со сравнимыми скоростями.

Это соответствует предположениям, при которых Луковцев [7] вывел общее уравнение. Легко показать, что уравнение, выведенное на основании этих предположений, находится в согласии с опытными данными.

Уравнение (18) (см. [7]) при больших катодных поляризациях, в согласии с опытом, дает для коэффициента b уравнения Тафеля значение $\frac{RT}{\alpha F} \ln 10$, где $0 < \alpha < 1$. Для растворов со сравнительно большими концентрациями получается уравнение *

$$\eta = \frac{2RT}{F} \ln i_k - \frac{RT}{F} \ln [OH'] + \text{const.} \quad (4)$$

Найденное на опыте увеличение перенапряжения на 46 mV при уменьшении концентрации щелочи в 10 раз, в несильно разбавленных растворах, согласуется с этим уравнением. Для достаточно разбавленных щелочных растворов, где согласно уравнению (14а) p_k пропорционально $[OH']^{1/2}$, перенапряжение дается уравнением:

$$\eta = \frac{2RT}{F} \ln i_k - \frac{RT}{2F} \ln [OH'] + \text{const.} \quad (5)$$

Это уравнение в некоторой степени объясняет малую зависимость перенапряжения от концентрации щелочи в слабощелочных растворах.

Поведение никелевого электрода вблизи равновесного потенциала также объясняется этой теорией. Так, в растворах с достаточно большими концентрациями щелочи (см. уравнение (13) [7])

$$i_{k, \alpha} = \pm F \cdot [OH']^{1/2} \cdot \frac{N}{L} \cdot \eta. \quad (6a)$$

* Как указано в работе Луковцева [7], величина p_k достигает предельного значения в концентрированных растворах щелочи при меньших перенапряжениях, чем в слабощелочных растворах.

В слабощелочных растворах

$$i_{h,a} = \pm F \cdot [OH']^{1/2} \cdot \frac{MR}{R + [OH']^{1/2}L} \cdot \eta. \quad (6)$$

Согласно уравнениям (4а) и (16) [7], с увеличением концентрации щелочи заполнение поверхности водородом увеличивается при катодных поляризациях и уменьшается при анодных, причем эти уравнения также объясняют зависимость заполнения от потенциала.

Согласно этой теории, произведение $I_0 \cdot \left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{\eta=0}$ уменьшается с

уменьшением концентрации щелочи, что подтверждается опытом. Однако эта теория встречает некоторое затруднение в объяснении малого различия между экстраполированным и истинным токами обмена.

Для объяснения всей совокупности данных по перенапряжению на никеле Фрумкин был предложен следующий несколько отличный механизм. На поверхности никеля существует два рода участков. На участках первого рода реакция протекает так, что замедленной стадией является разряд иона. На участках второго рода осуществляется рекомбинационный механизм, причем скорость диффузии атомарного водорода с участков первого рода на участки второго рода сравнима со скоростями разряда и десорбции. Если принять, что участков второго рода мало, то тогда в сильно щелочных растворах реакция идет преимущественно на участках первого рода.

В этом случае будут справедливы все уравнения, выведенные для теории замедленного разряда (схема IV) [7]: $\frac{I_0}{i_0} = 1$, а $I_0 \cdot \left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{\eta=0} = 25 \text{ mV}$.

В слабо щелочных растворах увеличивается роль участков второго рода и, следовательно, перенапряжение начинает менее зависеть от концентрации щелочи.

В этом случае также $\frac{I_0}{i_0} = 1$, а $I_0 \cdot \left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{\eta=0} = 12,5 \text{ mV}$. Таким образом, здесь объясняется, с одной стороны, зависимость произведения $I_0 \cdot \left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{\eta=0}$ от концентрации щелочи, с другой стороны — тот факт,

что экстраполированный ток обмена равен истинному току обмена, так как если это равенство осуществляется в двух крайних случаях, то нет оснований полагать, что оно будет существенно нарушаться в промежуточном случае*. Накопление адсорбированного водорода на электроде с повышением перенапряжения в рамках схемы Фрумкина может быть объяснено тем, что на участках первого рода, где медленной стадией является разряд, последующий процесс удаления водорода (десорбция) идет со скоростью, сравнимой со скоростью разряда. Предположение о такого рода неоднородности поверхности находит подтверждение в работе Эйкена и Гузман [40]. Эйкен и Гузман нашли, что приблизительно на 86% участков поверхности никеля теплота активации десорбции равна $18 \div 22 \text{ kcal}$, а на 14% участков равна $9 \div 10 \text{ kcal}$.

Наличие на никеле неоднородных участков подтверждается также опытами Деборина [11]. Последний измерял переменным током различной частоты емкость и омическую проводимость гладкого никелевого электрода. Полученные результаты свидетельствуют о наличии участков на поверхности никеля с весьма различной скоростью разряда водорода.

* Эта качественная картина, предложенная Фрумкиным для объяснения равенства экстраполированного и истинного токов обмена, сохраняет свое значение и для механизма, в котором принимается, что скорости разряда каталитической и электрохимической десорбции сравнимы между собой.

Ход кривых емкости и омической проводимости, с одной стороны, и изменение омического компонента с потенциалом — с другой, свидетельствуют о том, что наблюдаемая неоднородность поверхности не соответствует представлению, согласно которому теплота адсорбции меняется линейно при переходе от одного участка к другому. Дебориним также было показано, что полученные им данные говорят в пользу того, что переход водорода с одних участков на другие затруднен.

Таким образом, согласно данным Деборина [11], на никеле не оправдываются предположения о быстрой поверхностной диффузии атомов водорода и о характере неоднородности поверхности, сделанные Луковцевым [7] при выводе уравнения (18). Анализ экспериментальных данных для никелевого электрода указывает, что ни одна из теорий, построенных на предположении о медленности какой-либо одной или двух стадий процесса, не может удовлетворительно объяснить все опытные данные, полученные в широком интервале изменения плотности тока и состава электролита. Для объяснения всех фактов приходится считать, что в создании величины перенапряжения играют роль по крайней мере три процесса, каждый из которых, естественно, проявляется в каком-либо одном, более узком интервале изменения параметров, влияющих на перенапряжение. На вопрос о том, какие это процессы — разряд, каталитическая десорбция и электрохимическая десорбция или разряд, поверхностная диффузия и каталитическая десорбция, — в настоящее время трудно дать определенный ответ.

Имеющиеся в нашем распоряжении экспериментальные данные ближе всего отвечают теории Фрумкина, учитывающей на поверхности наличие участков, на которых разряд и десорбция водорода протекают с различными скоростями. При этом принимается, что диффузия атомов водорода с одного участка на другой затруднена. Однако для более полного выяснения механизма перенапряжения на никеле желательна еще постановка дальнейших опытов, дающих возможность сравнить величину экстраполированного тока обмена с истинным, т. е. проверить справедливость соотношения $\frac{i_0}{i_0} = 1$.

Желательно также получить прямые доказательства наличия на поверхности никеля участков с различными свойствами, непосредственно влияющими на перенапряжение. Возможно, этого удастся достигнуть, например, путем отравления на поверхности никеля некоторых типов участков. Так, в работе Деборина [11], хотя и доказано наличие различных типов, все же не удалось обнаружить именно группы тех участков, на которых идет разряд водорода в сравнительно концентрированных растворах щелочи, где перенапряжение сильно зависит от концентрации.

В заключение выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за внимание и ценные указания как при проведении работы, так и при обсуждении результатов.

Выводы

1. Показано, что в сравнительно крепких растворах NaOH перенапряжение подчиняется уравнению $\eta = a + b \lg i$ и сильно зависит от концентрации, причем форма и расположение катода мало сказываются на экспериментальных результатах.

2. Начиная с миллинормального раствора и при более низких концентрациях перенапряжение практически сохраняет постоянное значение.

3. В области, близкой к равновесному значению потенциала, перенапряжение линейно зависит от плотности тока.

4. Наклон кривых $\eta - i$, $\left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{\eta=0}$ („сопротивление“) обратно пропорционален корню квадратному из концентрации щелочи, начиная с $1 \cdot 10^{-2} N$ NaOH, а в более разбавленных растворах зависимость от концентрации делается меньше.

5. Емкость электрода по водороду (полученная из кривых спада перенапряжения) увеличивается при приближении к равновесному потенциалу. Емкость растет также с увеличением концентрации щелочи и начального перенапряжения.

6. Рассмотрены различные теории перенапряжения с точки зрения их применимости для объяснения полученных опытных результатов. Показано, что ни одна из теорий, построенных на предположении о медленности какой-либо одной или двух стадий процесса, не может удовлетворительно объяснить все опытные данные по никелевому электроду, полученные для широкого интервала изменения параметров, влияющих на перенапряжение.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
31. X. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Луковцев, С. Левина, А. Фрумкин, Журн. физ. хим., 13, 916, 1939.
2. А. Лёгран и О. Левина, Журн. физ. хим., 14, 211, 1940.
3. V. Pleskow, Acta Physicochimica URSS., 11, 305, 1939.
4. I. Horiuti, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res., 37, 450, 1940.
5. A. Frumkin, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res., 37, 473, 1940.
6. Okamoto, Horiuti a. Hirota, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. 29, 223, 1936.
7. П. Луковцев, Журн. физ. хим., 21, 539, 1947; Диссертация, Физ. хим. ин-т им. Карпова, Москва, 1940.
8. С. Левина, Acta physicochimica URSS, 14, 295, 1941.
9. А. Фрумкин и Н. Аладжалова, Журн. физ. хим., 18, 493, 1944.
10. А. Еускен и W. Hustrup, Z. Phys. Chem. (B), 44, 163, 1939.
11. Г. Деборин, Диссертация, Физ. хим. ин-т им. Карпова, Москва, 1940.