

ОБ АДСОРБЦИОННОЙ ТЕОРИИ ВОДОРОДНОГО ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ

II. ДЕСОРБЦИЯ ВОДОРОДА С ПОЛЯРИЗУЕМЫХ КАТОДОВ

Н. И. Кобозев

Как уже указывалось [1], никакая теория перенапряжения и, вообще, электродных процессов, не может считаться обоснованной, если она не способна объяснить наряду с поляризацией также и процесс деполяризации, т. е. десорбции водорода с поляризуемого катода*.

В нашей первой работе [2] были установлены три пути такой десорбции:

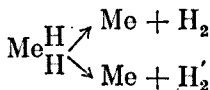
I. Эмиссия в виде H-атомов (или H_2O -комплексов):



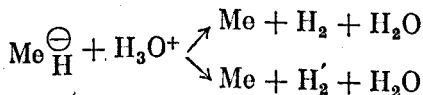
или



II. Поверхностная рекомбинация в виде нормальных или возбужденных молекул:



III. Электрохимическая рекомбинация в виде тех же молекул:



Остановимся коротко на анализе этих процессов и оценке их скоростей.

I. Эмиссия H-атомов

Скорость процесса выражается ранее приведенным уравнением ([4], уравнение (22)):

$$i_{\text{эмисс}} = 0,96 \cdot 10^5 \cdot \nu_{\text{H}} c_{\text{He}} e^{-\frac{\varphi_{\text{MeH}}}{RT}} \frac{\Lambda}{\text{см}^2}, \quad (1)$$

или, выразив c_{H} через степень заполнения α_{H} , получим

$$i_{\text{эмисс}} = 10^{-3} \cdot \nu_{\text{H}} \cdot \alpha_{\text{H}} e^{-\frac{\varphi_{\text{MeH}}}{RT}} \frac{\Lambda}{\text{см}^2}, \quad (2)$$

при $\nu_{\text{H}} = 10^{13}$.

$$i_{\text{эмисс}} = 10^{10} \cdot \alpha_{\text{H}} \cdot e^{-\frac{\varphi_{\text{MeH}}}{RT}} \frac{\Lambda}{\text{см}^2}. \quad (3)$$

* Теория замедленного разряда Фольмера оставляла совсем без внимания судьбу выделяющихся на катоде H-атомов. Этот же недостаток свойствен и развитию этой теории в работах А. Н. Фрумкина с сотрудниками. Эти авторы стараются [3] заполнить этот пробел и рассматривают процесс десорбции катодного водорода с точки зрения теории замедленного разряда. Анализ их расчетов дается ниже.

Особенно сильно эмиссия Н-атомов из-за малой энергии связи $\text{Me} - \text{H}$ выражена в «предельной груше» катодов (см. [4]), типичным представителем которых является ртуть, обладающая φ_{MeH} во всяком случае меньше 8,5 ккал; ее вероятное значение лежит около 6 ккал (см. [4]). У таких катодов практически весь токоотвод совершается по эмиссионному механизму, т. е.

$$i = i_{\text{эмисс}}. \quad (4)$$

Расчет $i_{\text{эмисс}}$ для интервала φ_{MeH} от 6 до 8,5 ккал (считая последнее значение за максимальное) дает

$$i_{\text{эмисс}} = \begin{cases} 4,5 \cdot 10^3 \alpha_{\text{H}} \frac{\text{А}}{\text{см}^2}, \\ 7 \cdot 10^3 \alpha_{\text{H}} \frac{\text{А}}{\text{см}^2}, \end{cases} \quad (5)$$

т. е. предельный токоотвод составляет от 7000 до 450 000 А/см².

Следовательно, чтобы обеспечить весь токоотвод через эмиссию Н-атомов при плотности тока 0,1 А/см², достаточно степени заполнения ртутного катода Н-атомами:

$$\alpha_{\text{H}(0,1)} = \begin{cases} 2,2 \cdot 10^{-7}, \\ 1,4 \cdot 10^{-5}. \end{cases}$$

Единственно прямой и надежный способ расчета $i_{\text{эмисс}}$ дается уравнениями (1), (2), (3), если взяты правильные значения входящих в них параметров.

Мы видели [4], что А. Н. Фрумкин с сотрудниками для φ_{MeH} всюду брали явно ошибочные сильно завышенные величины (для φ_{HgH} от 19 до 33 ккал вместо 6).

Неудивительно поэтому, что они всюду получали очень сильно уменьшенные значения для $i_{\text{эмисс}}$. Если, например, взять по Фрумкину φ_{HgH} от 19 до 33 ккал, то для $i_{\text{эмисс}}$ получается значение от $1,6 \cdot 10^{-4} \alpha_{\text{H}}$ — до $1,210 \cdot 10^{-14} \cdot \alpha_{\text{H}} \frac{\text{А}}{\text{см}^2}$, т. е. в $10^7 - 10^{19}$ (1) раз ниже правильного значения.

Резюмируя сказанное, а также анализ, данный в примечании, можно сказать, что все расчеты А. Н. Фрумкина с сотрудниками величины $i_{\text{эмисс}}$ неверны, будучи основаны, с одной стороны, на ошибочных значениях φ_{HgH} , а с другой — на фиктивной величине p_{H} («равновесного» давления атомарного водорода над поляризуемым катодом).

Примечание. А. Н. Фрумкин с сотрудниками [3] приводят два косвенных способа вычисления $i_{\text{эмисс}}$.

Оба они обоснованы на использовании величины «равновесного» давления атомного водорода (p_{H}) над поляризуемым катодом. В первом способе это давление вычисляется по уравнению Нернста для обратимых электродов (как в работе В. С. Багоцкого и З. А. Иофа); во-вторых, — через адсорбционное равновесие. Оба эти пути расчета основаны на абсолютно неправдоподобном допущении существования равновесия: $\text{MeH} \rightleftharpoons \text{Me} + \text{H}$, которое А. Н. Фрумкин с сотрудниками приписывают мне и Н. И. Некрасову, вопреки нашим категорическим указаниям на его отсутствие (см. [1], а также выдержки из наших работ [4]). В моей первой заметке было показано, что вычисление величины p_{H} для поляризуемых катодов при помощи равновесно-термодинамических соотношений (безразлично будет ли это уравнение Нернста или уравнение равновесной адсорбционной изотермы) представляет грубую термодинамическую ошибку, ведущую к нарушению 2-го начала и к получению perpetuum mobile 2-го рода.

Мною также была показана очевидная несостоятельность попытки А. Н. Фрумкина с сотрудниками при помощи термодинамики судить о промежуточных состояниях системы — образовании атомного водорода в прикатодном слое.

В [3] эти авторы не привели ни одного действительного возражения против моей критики, но и не признали своих ошибок, выставляя вместо четкой аргументации необоснованные контрвысказывания.

Так, например, на мое замечание о неспособности термодинамики на основании равновесных соотношений судить о промежуточных стадиях процесса, что сделано в статье В. С. Багоцкого и З. А. Пофа [5] (казалось бы о чем спорить?), А. И. Фрумкин с сотрудниками отвечают буквально следующее: «Однако Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов вычисляют чисто термодинамическим путем (?) поверхностную концентрацию адсорбированного атомарного водорода и, как было только-что показано, формулы Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова в действительности ведут к значению 0 (т. е. α_H), а следовательно $i_{\text{эмисс}}$ близким к полученным нами». А. И. Фрумкин с сотрудниками следовало бы проявлять больше точности в своих словах.

Во-первых, я и Н. И. Некрасов, как на это уже указывалось, вычисляли «чисто термодинамическим путем» не концентрацию адсорбированных H-атомов, а электродный потенциал, создаваемый этими атомами; концентрация же адсорбированных H-атомов определялась нами из кинетики десорбции водорода с полиризуемого катода. В этом легко можно убедиться, прочтя наши работы (см. об этом [4]).

Во-вторых, если даже допустить на минуту, что я и Н. И. Некрасов сделали приписываемую нам грубую ошибку, — разве это нейтрализует ошибку З. А. Пофа и В. С. Багоцкого? Разве от этого их ошибочные расчеты «равновесного» давления атомарного водорода становятся правильными?

Они научно ошибочны во всех случаях, как противоречащие 2-му началу, совершенно независимо от того, что А. И. Фрумкин с сотрудниками хочется приписать мне и Н. И. Некрасову. Можно лишь удивляться такому методу ведения научной дискуссии, когда оппоненту приписываются ошибочные, никогда им не высказывавшиеся взгляды, затем на основании этих «взглядов» делаются явно ошибочные расчеты, а когда указывается на эти ошибки, то заявляется, что расчеты сделаны на основе «взглядов» оппонента и поэтому «эта часть критики совершенно неосновательна».

На мое замечание о незаконности вычисления давления атомарного водорода над полиризуемым катодом по уравнению Нернста, так как это уравнение применимо только к равновесным состояниям, а состояние такого катода стационарно, но ни в коем случае не равновесно (казалось бы и здесь спорить не о чем), А. И. Фрумкин с сотрудниками, применяя тот же метод, утверждают, что эти вычисления произведены ими «на основе предпосылок теории Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова» (что совершенно не отвечает действительности). Однако они тут же вынуждены признать, что «согласно Н. И. Кобозеву и Н. И. Некрасову такое равновесие в ходе электролитического выделения водорода не осуществляется и не может осуществиться...» (это, конечно, верно) и что их расчеты «вовсе не предполагают реального осуществления равновесия между адсорбированными атомами водорода и свободными атомами водорода в объеме раствора».

Казалось бы вопрос предельно ясен, так как отсюда можно сделать только один вывод: раз такое равновесие реально не существует, то и все расчеты, сделанные на основе его допущения (т. е. при помощи «равновесного» давления H-атомов, p_H) — неверны.

Но, оказывается, это не так. Признав фиктивность рассчитанного ими «равновесия» ($\text{MeH} \rightleftharpoons \text{Me} + \text{H}$), А. И. Фрумкин с сотрудниками вместо с этим заявляют, что «это, однако, не препятствует (?) использованию величины p_H » и что вычисление этой величины при помощи уравнения Нернста правильно, «если (добавляют они) считать верными предпосылки теории Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова».

Это рассуждение вызывает полное недоумение. Ведь если наша теория верна и верны рассуждения авторов (применение равновесного уравнения Нернста), то каким образом можно отсюда получить результат (величину p_H), тоже будто бы верный, но опровергающий эту же теорию?

А ведь А. И. Фрумкин с сотрудниками полагают, что их величина p_H «опровергает» нашу теорию.

С другой стороны, если А. И. Фрумкин с сотрудниками считают (основательно или нет, это другой вопрос) нашу теорию неверной, то тогда с их точки зрения неверны и вычисления величины p_H .

Спрашивается — зачем же сделаны эти неверные расчеты, и как можно пользоваться неверной величиной p_H для вычисления $i_{\text{эмисс}}$ и для оценки роли свободного атомарного водорода в электродных процессах, что делают эти авторы в своих статьях?

Из этого логического круга нет выхода. Поэтому, видя невозможность всерьез отстаивать реальность своей величины «равновесного» давления, А. И. Фрумкин с сотрудниками под конец заявляют об использовании « p_H » в качестве расчетной величины и добавляют, что можно и совсем «не вводить понятия о величине p_H , а ограничиться рассмотрением термодинамических свойств адсорбированного водорода, строго следуя Н. И. Кобозеву и Н. И. Некрасову». (Мы уже видели, что значит в понимании А. И. Фрумкина и сотрудников «строго следовать Н. И. Кобозеву и Н. И. Некрасову».)

Я думаю, что вопрос о введенной А. И. Фрумкиным с сотрудниками величине p_H и всех основанных на ней расчетах может считаться полностью решенным, учти

следующие признания этих авторов: 1) что равновесие, отвечающее этой величине, реально не существует; 2) что эта величина носит не физически реальный, а фиктивный («расчетный», как они это называют) характер и 3) что без нее можно вполне обойтись в теории перенапряжения. Следует только напомнить авторам, что наука имеет дело не с фикциями, а с реальными и только с реальными явлениями.

Поэтому остается неясным: зачем А. Н. Фрумкин с сотрудниками в трех своих работах отдели так много места фиктивной и ненужной величине R_H , и каким образом на основании подобной величины они считают возможным судить о реальной роли H-атомов в электродном процессе.

В своей критической статье я также указал на явную «ошибочность исходного представления авторов (А. Н. Фрумкина с сотрудниками), полагавших, что если термодинамическому потенциалу газовой фазы при равновесии отвечает определенный потенциал электрода, то, и наоборот, тому же потенциалу электрода, по достигнутому путем поляризации, должно отвечать состояние системы, совпадающее с термодинамически равновесным». Ошибка, опять-таки, очевидна. Именно и только на подобном ошибочном допущении и может основываться применение уравнения Перрета к поляризуемому катоду, сделанное в работах А. Н. Фрумкина с сотрудниками. Что же отвечают эти авторы? Подвергают ли они анализу мое утверждение, выясняют ли степень его состоятельности? Ничего подобного. Вместо этого помещается следующий абзац, смысл которого остается закрытым для читателя: «Утверждение П. И. Кобозева об ошибочности „исходного представления... (далее следует приведенная выше цитата из моей статьи)“ — совершенно непонятно. Как раз П. И. Кобозев и И. И. Некрасов, когда речь идет об определении концентрации адсорбированных атомов, исходят сами из аналогичного допущения (?), неправильность которого показана в начале нашего ответа».

Как видно, вместо четкого анализа опять предлагается «логический ребус». Что в моем замечании «совершенно непонятно»? Каким образом я и Некрасов могли «сами» исходить «из аналогичного допущения», когда концентрация H-атомов, как уже не раз указывалось, вычислялась нами не термодинамически, а кинетически? И неправильность чего же «показана в начале [3]», если я и И. И. Некрасов никогда не исходили из подобного представления?

По поводу этого места и ряда других у А. Н. Фрумкина с сотрудниками [3] следует сказать, что непонятность аргументации никак не может усиливать ее научную убедительность, если только авторы не рассчитывают, что им «поверят на слово».

Я полагаю, что в результате анализа, данного в моих предыдущих статьях [1, 4] и здесь, термодинамические ошибки А. Н. Фрумкина, Э. А. Иофа и В. С. Вагонского в анализе проблемы перенапряжения — вполне очевидны. Если эти авторы не согласятся с моим анализом, я готов его продолжить и уточнить.

В качестве последнего термодинамического вопроса разберу возможную величину выхода H-атомов с поляризуемых катодов за счет энергии перенапряжения.

А. Н. Фрумкину с сотрудниками «осталось непонятным, как можно решать» в пределах первого начала «задачи, основываясь на значениях свободной энергии».

В данном случае это возможно и этот вопрос следует решать именно так по следующим основаниям: перенапряжение представляет вид свободной энергии, выделяемой на катоде при его поляризации. Это количество свободной энергии при всех дальнейших процессах может только уменьшаться или, в предельном случае, оставаться постоянным. Максимально возможный выход атомного водорода отвечает

этому предельному случаю и будет равняться $\frac{\Delta E}{0,5D_{H_2}}$, так как только при

этом условии вся свободная энергия перенапряжения переходит в свободную энергию атомного водорода и $\Delta F = \text{const}$. Поскольку для предельного случая выполняется условие сохранения свободной энергии, расчет должен делаться совершенно аналогично тому, как по первому началу рассчитываются количества прореагировавшего вещества по затраченному или выделенному теплу.

II. Поверхностная рекомбинация

В первой работе с И. И. Некрасовым процесс поверхностного соударения и рекомбинации адсорбированных H-атомов был рассчитан в предположении, эквивалентном тому*, что некоторая часть атомов, способных выскочить из потенциальных ямок на поверхности адсорбента, движется и сталкивается с другими атомами подобно молекулам свободного газа.

* В нашей работе мы считали, что движутся все атомы, но со скоростью, составляющей $e^{-\frac{\varphi_{MeH}}{RT}}$ — долю от газокINETической. Оба эти способа расчета вполне эквивалентны.

Доля таких подвижных атомов определяется членом

$$e^{-\beta \frac{\varphi_{\text{MeH}}}{RT}}, \quad (7)$$

где β показывает ту часть энергии связи, которую должен преодолеть Н-атом, чтобы выйти из потенциальной ямы. Тогда, по кинетической теории газов, полное число рекомбинирующих в 1 сек. Н-атомов на катоде будет равно

$$v_{\text{рек}} = 4d_{\text{H}} U_{\text{H}} c_{\text{H}}^2 e^{-\beta \frac{\varphi_{\text{MeH}}}{RT}} \frac{\text{атомов}}{\text{см}^2 \cdot \text{сек}}. \quad (8)$$

Подставляя

$$c_{\text{H}} = 6 \cdot 10^{15} \cdot \alpha_{\text{H}} \frac{\text{атомов}}{\text{см}^2} \text{ и } U_{\text{H}}^* \approx 10^5 \frac{\text{см}}{\text{сек}}$$

для $T = 300^\circ\text{K}$, получим

$$v_{\text{рек}} = 2,4 \cdot 10^5 \alpha_{\text{H}}^2 e^{-\beta \frac{\varphi_{\text{MeH}}}{RT}} \frac{\text{г-ат}}{\text{см}^2 \cdot \text{сек}}. \quad (9)$$

Это отвечает плотности рекомбинационного тока (в круглых цифрах):

$$i_{\text{рек}} = 2,4 \cdot 10^{10} \alpha_{\text{H}}^2 e^{-\beta \frac{\varphi_{\text{MeH}}}{RT}} \frac{\text{А}}{\text{см}^2}. \quad (10)$$

Если положить β или φ_{MeH} равным нулю, то получим предельный случай вполне свободного двумерного газа, для которого

$$i_{\text{рек (пред)}} = 2,4 \cdot 10^{10} \alpha_{\text{H}}^2 \text{ А / см}^2. \quad (11)$$

Понятно, что подобный случай является физически нереальным. Фрумкин с сотрудниками считают этот расчет неудовлетворительным, так как он «содержит большое число произвольных допущений».

Вместо этого они для вычисления $i_{\text{рек}}$ пользуются уравнением, выведенным М. И. Темкиным [уравнение (21) в их статье], в которое для целей расчета вводится ряд упрощений (трансмиссионный коэффициент, а также сумма состояний адсорбированного атома и активированного комплекса полагаются равными единице; энергия активации поверхностной миграции принимается равной нулю). В результате А. Н. Фрумкин с сотрудниками получают следующее уравнение для тока рекомбинации, по которому и производят свои расчеты**

$$i_{\text{рек}} = 5 \cdot 10^{10} \alpha_{\text{H}}^2 \text{ А / см}^2.$$

Как видно, это уравнение почти точно совпадает с нашим уравнением (11) для предельного случая — рекомбинации свободных частиц, т. е. представляет его упрощенную модификацию.

Поэтому ничего нового уравнение М. И. Темкина в рассмотрение поверхностной рекомбинации не вносит. При этом обнаруживается, — чего

* Еще ранее мною и С. С. Васильевым на основании теоремы вириала было показано, что уже при сравнительно небольшой энергии связи компонента скорости, нормальная к поверхности, практически целиком атрофируется.

** Дано в наших обозначениях; у них $v_{\text{рек}} = 5 \cdot 10^{10} \theta^2 \text{ А / см}^2$; $\theta = \alpha_{\text{H}}$ — степени заполнения.

А. Н. Фрумкин с сотрудниками, видимо, не заметили, — что в результате введенных упрощений скорость этой рекомбинации рассчитывается ими на основе совершенно нереального предположения, что все адсорбированные Н-атомы ведут себя, как вполне свободные частицы. Очевидно, что расчет этих авторов носит вполне фиктивный характер, и их вывод: «что при заполнении θ (или α_H) = $1,4 \cdot 10^{-6}$ реакция рекомбинации протекает с достаточной скоростью, чтобы обеспечить прохождение тока плотностью $0,1 \text{ А/см}^2$ », — является грубо ошибочным. В действительности $i_{\text{рек}}$ на много порядков ниже предельного значения. Например, каждые $2,76 \text{ ккал}$ в величине $\beta_{\text{МеН}}$ понижают скорость рекомбинации в сто раз.

Но одной энергетической поправки недостаточно, так как поверхностные атомы, выбравшиеся из потенциальных ямок, все же не могут двигаться, как свободные частицы из-за столкновения с атомами решетки.

Уточним расчет $i_{\text{рек}}$, приняв во внимание эти столкновения. При поверхностной концентрации Н-атомов $c_H \frac{\text{атомов}}{\text{см}^2}$ среднее расстояние между соседними атомами будет равно*

$$L = \frac{\sqrt{10^{-15}}}{2,3} \cdot \frac{1}{\sqrt{\alpha_H}} \text{ см.} \quad (12)$$

Пусть свободный пробег Н-атома, выбравшегося из потенциальной ямки, будет λ ; он имеет порядок межатомного расстояния в решетке катода, т. е. около 10^{-8} см . Тогда чтобы Н-атому пройти расстояние до соседнего Н-атома, ему придется сделать пробегов

$$Z = \frac{L^2}{\lambda^2} \quad (13)$$

и пройти путь

$$\mathcal{L} = Z \cdot \lambda \text{ см.} \quad (14)$$

Если скорость перемещения Н-атома будет U_H , то на это понадобится время:

$$t = \frac{\mathcal{L}}{U_H} = \frac{L^2}{U_H \lambda} = \frac{1}{5,3} \cdot 10^{-15} \frac{1}{\alpha_H U_H \lambda} \text{ сек.} \quad (15)$$

Вероятность того, что Н-атом, продиффундировавший на расстояние L , встретит один из соседних Н-атомов, будет**

$$W = 6 \frac{2d_H}{2\pi L} \approx 2 \frac{d_H}{L} = \sqrt{6 \cdot 10^{15}} \sqrt{\alpha_H} d_H. \quad (16)$$

Следовательно, все c_H атомов за t секунд испытают число столкновений

$$W \cdot c_H = (6 \cdot 10^{15})^{1/2} \alpha_H^{1/2} d_H e^{-\beta \frac{\varphi_{\text{МеН}}}{RT}}, \quad (17)$$

а за 1 сек. столкнется и рекомбинирует

$$v_{\text{рек}} = 1,5 \cdot 10^{16} d_H U_H \alpha_H^{2,5} e^{-\beta \frac{\varphi_{\text{МеН}}}{RT}} \frac{\text{г-ат}}{\text{см}^2 \cdot \text{сек}}. \quad (18)$$

* Мы предполагаем, что Н-атомы, в среднем, образуют гексагональную упаковку, при которой один шестиугольник приходится на три атома и каждый атом имеет шесть соседей на расстоянии L .

** У каждого Н-атома при гексагональной упаковке шесть соседей; кроме того, для столкновения нужно брать удвоенный диаметр.

Подставив величины $d_{II} \approx \lambda \approx 10^{-8}$ см и $U_{II} = 10^5$ см/сек*, получим для плотности тока рекомбинации

$$i_{\text{рек}} = 1,5 \cdot 10^{10} \alpha_{II}^{2,5} e^{-\beta \frac{\varphi_{\text{MeII}}}{RT}} \text{ А/см}^2; \quad (19)$$

при $\beta \varphi_{\text{MeII}} = 0$

$$i_{\text{рек (пред)}} = 1,5 \cdot 10^{10} \alpha_{II}^{2,5} \text{ А/см}^2. \quad (20)$$

Как видно, полученное выражение для $i_{\text{рек}}$, с учетом столкновений H-атомов с атомами решетки**, отличается от первоначального [уравнение (10)] более высокой степенью α_{II} ($\alpha_{II}^{2,5}$ вместо α_{II}^2). Это отличие, мало сказывающееся при больших степенях заполнения, при малых α_{II} , которые нас интересуют в первую очередь, дает весьма существенное снижение скорости рекомбинации. Например, при $\alpha_{II} = 10^{-5}$ торможение рекомбинации атомами решетки достигает 500 раз (без учета энергетического члена). Неучет этого фактора (наряду с энергетическим) составляет крупную ошибку в расчетах А. Н. Фрумкина с сотрудниками.

Для численных расчетов $i_{\text{рек}}$ следует задаться величиной β . Это единственный произвольный параметр в нашем уравнении.

Таблица 1

α_{II}	$i_{\text{эмисс}}, \text{ А/см}^2$	$i_{\text{рек}}, \text{ А/см}^2$
10^{-6}	0,45	10^{-7}
10^{-5}	4,5	$3 \cdot 10^{-5}$
10^{-4}	45	10^{-2}
10^{-3}	450	3
10^{-2}	4500	1020
10^{-1}	45000	306000
1	$4,5 \cdot 10^5$	10^8

Исходя из энергии активации диффузии водорода в металлах типа Pt, Pd, Fe, составляющей 15—20 ккал, т. е. 40—50% от энергии связи Me—H, для β можно принять около 0,5. Конечно, нужно помнить об условности этой цифры и о том, что она не обязана быть одинаковой для всех катодов. Поэтому расчет $i_{\text{рек}}$ носит более иллюстративный характер.

Для ртутного катода $\varphi_{\text{HgH}} \approx 6$ ккал, откуда (положив $\beta = 0,5$) получим

$$i_{\text{рек}} = 1,7 \cdot 10^7 \alpha_{II}^{2,5} \text{ А/см}^2. \quad (21)$$

Значения плотности эмиссионного и рекомбинационного тока сопоставлены для ртути в таблице.

Как видно, для реальных степеней заполнения (ниже 10^{-3}) эмиссионный токоотвод в тысячи и миллионы раз превышает рекомбинационный.

* Вместо газокинетической скорости U_{II} , можно ввести частоту колебаний адсорбированного H-атома (ν_{II}) и считать, что его перемещение по решетке совершается с частотой $\nu_{II} e^{-\beta \frac{\varphi_{\text{MeII}}}{RT}}$ раз в сек., причем за каждый такой акт атом совершает смещение, равное λ . Тогда скорость перемещения U_{II} будет равна $\lambda \cdot \nu_{II} e^{-\beta \frac{\varphi_{\text{MeII}}}{RT}}$, и, полагая $\nu_{II} = 10^{13}$ и $\lambda = 10^{-8}$, получим то же значение $\lambda \cdot \nu_{II} = U_{II} = 10^5$ см/сек.

** Правильность полученного нами выражения для $i_{\text{рек}}$ может быть проверена следующим образом: если исключить столкновения H-атомов с атомами решетки, то тогда $\lambda = L$, и отсюда сразу получается (с точностью до десятых долей в числовом коэффициенте) обычное выражение [уравнение (11)] (при $\beta = 0$) $i_{\text{рек}}$ для свободного газа: $i_{\text{рек (пред)}} = 2,2 \cdot 10^{10} \alpha_{II}^2 \text{ А/см}^2$.

Из приведенного в списке расчета* видно, что этот результат для ртути не меняет своего смысла при варьации β от 0 до 1.

На рис. 1 изображен график $\lg i_{\text{эмисс. рек}}$ по $\lg \alpha_{\text{H}}$ для катодов с разной энергией связи $\text{Me} - \text{H}$ (β всюду принято равным 0,5). Наиболее наглядно соотношение между эмиссионным и рекомбинационным токоотводом выражается величиной заполнения (α'_{H} и плотностью тока (i'), при которых оба эти токоотвода сравниваются) (табл. 2).

Как видно, в «предельной группе» катодов эмиссионный токоотвод при обычных плотностях тока значительно превышает рекомбинационный. Возможно, что на некоторых катодах, например Cd , Pb , при очень больших плотностях тока устанавливается смешанная эмиссионно-рекомбинационная десорбция.

Для катодов с $\varphi_{\text{MeH}} \approx 25$ ккал (например Ag) рекомбинация уже сильно обгоняет эмиссию. При этом заметная плотность тока достигается только при значительных степенях заполнения (0,1—0,2), при которых уже идет достаточно сильная электрохимическая рекомбинация (см. ниже). Для катодов с низким перенапряжением (большая φ_{MeH}), например для Pt , при $\beta = 0,5$ оказывается невозможным достигнуть силы рекомбинационного тока больше $0,5 \cdot 10^{-8}$ А/см² (при $\alpha_{\text{H}} = 1$); при $\beta = 1/3$ это значение поднимается до $3 \cdot 10^{-3}$ А/см², т. е. все же оказывается недостаточным, чтобы обеспечить весь токоотвод (например, 0,1 А/см²). Для таких

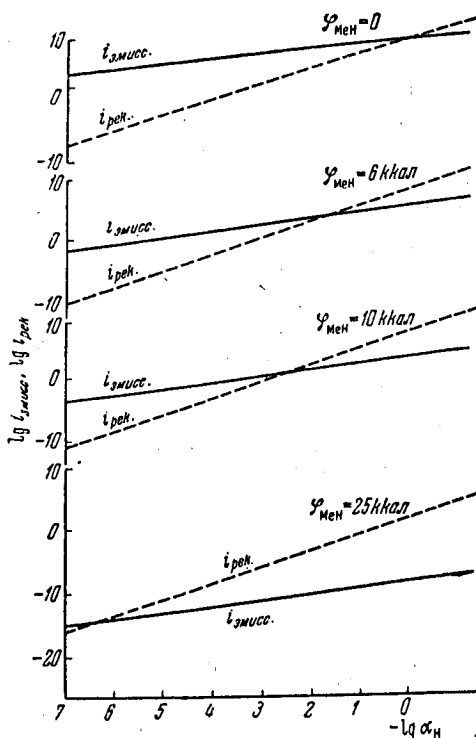


Рис. 1.

Таблица 2

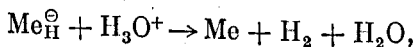
Металл	φ_{MeH} ккал	α'_{H}	i' А/см ²
«Идеальный катод»	0	0,8	10^{10}
Предельная группа катодов { Cd, Hg, Tl, Pb, Ag	~6	0,02	10^4
	~10	0,0045	6
	~25	$0,7 \cdot 10^{-6}$	10^{-14}

* Рассчитаем еще два крайних варианта для ртути. Первый, — когда $\beta = 0$; тогда $i_{\text{рек}} = 2,5 \cdot 10^9 \alpha_{\text{H}}^{2,5}$ А/см² и для рекомбинационного токоотвода $i = 0,1$ А/см² потребуется степень заполнения $1,4 \cdot 10^{-5}$, против $2,1 \cdot 10^{-7}$ для эмиссионного токоотвода. Второй, — когда $\beta \varphi_{\text{HgH}} = 8,5$ ккал (наибольшее возможное значение); в этом случае $i_{\text{рек}} = 1,75 \cdot 10^3 \alpha_{\text{H}}^{2,5}$ и для рекомбинационного токоотвода $i = 0,1$ А/см² понадобится степень заполнения $2,10^{-2}$.

катодов основным путем деполяризации является электрохимическая рекомбинация*.

III. Электрохимическая рекомбинация

Процесс электрохимической рекомбинации



как один из основных механизмов деполяризации катодов с большой энергией связи $\text{Me}-\text{H}$ и с малым перенапряжением (Pt , Ni , Fe), был предложен мною и Некрасовым и описан следующим уравнением

$$i_{\text{эх. рек}} = 2 \cdot i \cdot \alpha_{\text{H}} \text{ A/cm}^2, \quad (22)$$

где $i_{\text{эх. рек}}$ — токоотвод при помощи этого механизма, i — плотность поляризующего тока. Если весь токоотвод совершается через электрохимическую рекомбинацию, то

$$i_{\text{эх. рек}} = i \text{ и } \alpha_{\text{H}} = 0,5. \quad (23)$$

Это — предельная степень заполнения поляризуемого катода.

Примечание

А. Н. Фрумкин с сотрудниками утверждают, что наш расчет неправилен и предлагают другой, основанный на теории замедленного разряда.

В основу их расчета положено дополнительное допущение, что разрядка H_3O^+ -ионов идет значительно легче на участках, занятых H -атомами, чем на свободной поверхности металла:

а) Медленный процесс разрядки: $\text{MeH}^{\ominus} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Me} \cdot \text{H} + \text{H}_2\text{O}$.

б) Быстрый процесс разрядки: $\text{Me} \cdot \text{H} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Me} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Принимая для предэкспоненциального множителя процесса разрядки величину 10^4 A/cm^2 (ее обоснование в статье Фрумкина с сотрудниками не дается), эти авторы получают

$$i_{\text{эх. рек}} = 2 \cdot 10^4 \alpha_{\text{H}} \text{ A/cm}^2.$$

Отсюда оказывается, что для электрохимического рекомбинационного токоотвода $0,1 \text{ A/cm}^2$ достаточно степени заполнения $\alpha_{\text{H}} (0,1) = 5 \cdot 10^{-6}$. Сопоставляя эту цифру с $\alpha_{\text{H}} (0,1)$ для эмиссионного токоотвода (как мы видели ошибочно рассчитанного ими из-за сильно преувеличенных значений $\Phi_{\text{HгН}} = 19-33 \text{ ккал}$), А. Н. Фрумкин с сотрудниками приходят к выводу, что электрохимическая рекомбинация значительно превышает эмиссию и способна обеспечить всю десорбцию в виде молекулярного водорода.

Покажем необоснованность этих расчетов. Если представление о замедленности разрядки H_3O^+ -ионов является весьма сомнительным, то дополнительная гипотеза о снятии этого торможения (почему-то?) вблизи адсорбированных H -атомов представляется уже вполне спекулятивной: H_3O^+ -ионам двойного слоя приписывается какая-то специальная способность «охотиться» за высаживающимися H -атомами: как только на поверхности катода появляется H -атом, рядом с ним сейчас же разряжается H_3O^+ -ион и уводит его с катода в виде молекулы H_2 .

При помощи подобных допущений ad hoc можно создать иллюзию объяснения любого явления. Однако ближайший анализ показывает неудовлетворительность подобной концепции. Помимо искусственности и бездоказательности расчет А. Н. Фрумкина с сотрудниками явно неудовлетворителен со следующих сторон: во-первых, он предполагает, что все адсорбированные на катоде H -атомы спарены с электронами в комплекс $\text{H}^{\ominus}$, чего в действительности может и не быть.

Рассматривая образование $\text{H}^{\ominus}$, как флуктуацию, т. е. не приписывая никакого положительного или отрицательного взаимодействия между $\text{H}_{\text{адс}}$ и электроном, получим

$$\alpha_{\text{H}^{\ominus}} = \alpha_{\text{H}} (1 - e^{-\alpha_e}),$$

* Все эти расчеты сделаны для средней энергии связи MeH . Так как на реальных поверхностях имеется определенное распределение участков по энергии адсорбционной связи, то всегда найдутся участки с сильно пониженной Φ_{MeH} по сравнению со средним значением, которые будут обуславливать некоторую слабую эмиссию H -атомов даже с катодов с умеренным перенапряжением (Ag , Cu).

где $\alpha_{\text{H}\ominus}$ — степень заполнения катода $\text{H}\ominus$ -комбинациями, α_e — среднее число электронов, приходящееся на участок поверхности, равной площади H -атома (около 10^{-18} см^2), т. е. степень заполнения ячеек электронами. Как видно, $\alpha_{\text{H}\ominus} \approx \alpha_{\text{H}}$ только в том случае, если α_e большие единицы.

Если же $\alpha_e < 1$, то

$$\alpha_{\text{H}\ominus} = \alpha_{\text{H}} \cdot \alpha_e.$$

Это — один источник ошибок в расчете А. Н. Фрумкина с сотрудниками.

Другой источник — достаточно произвольная величина предэкспоненциального множителя для реакции разрядки (10^4 А/см^2). По данным этих же авторов с таким же основанием можно взять и величину $2 \cdot 10^{-3} \text{ А/см}^2$, а может быть и меньшую.

Третий основной источник ошибок заключается в том, что А. Н. Фрумкин с сотрудниками, предполагая, «что при значительных перенапряжениях величина энергии активации реакции... (электрохимической рекомбинации. — Н. К.) мала», при расчете просто положили ее равной нулю. Между тем достаточно, чтобы эта энергия равнялась весьма небольшой величине, 2—3 ккал, чтобы вычисленная скорость электрохимической рекомбинации уменьшилась в 30—130 раз.

Наконец, считая, что энергия активации электрохимической рекомбинации понижается с увеличением перенапряжения, нужно считаться и с обратным выводом: что она растет с понижением потенциала. Отсюда следует, что, немного понижая потенциал катода, можно очень резко затормозить эту реакцию и свести на-нет ее роль в десорбции водорода. Действительно, беря для фолмеровского коэффициента α обычное значение 0,5, найдем, что понижение перенапряжения на каждые 0,1 В должно повышать энергию активации на 1,15 ккал и снижать скорость реакции приблизительно в 7 раз. Следовательно, понижение перенапряжения на 0,3 В уменьшит скорость электрохимической рекомбинации приблизительно в 350 раз. Проведенный анализ показывает, что расчет $i_{\text{эх. рек}}$ А. Н. Фрумкина с сотрудниками предельно «оптимистичен», т. е. сделан для физически нереального случая в предположении, что все H -атомы скомбинированы с электронами ($\alpha_e = 1$), что энергия активации процесса равна нулю ($\epsilon = 0$) и что предэкспоненциальный множитель имеет наивысшее значение (10^4). Чтобы придать расчетам А. Н. Фрумкина с сотрудниками элементы реальности, нужно положить

$$i_{\text{эх. рек}} = \frac{2 \cdot 10^3}{10^4} \cdot 2 \cdot \alpha_e \cdot \alpha_{\text{H}} e^{\frac{\epsilon}{RT}} \text{ А/см}^2.$$

Полагая, например, $\alpha_e = 0,5$ и $\epsilon = 3$ ккал (весьма умеренная энергия активации), получим

$$i_{\text{эх. рек}} = \begin{cases} 14 \cdot \alpha_{\text{H}} \\ 0 \cdot \alpha_{\text{H}} \end{cases} \text{ А/см}^2 \text{ (вместо } 2 \cdot 10^4 \alpha_{\text{H}} \text{ А/см}^2 \text{ у А. Н. Фрумкина с сотрудниками).}$$

Следовательно, для электрохимически-рекомбинационного токоотвода (например, 0,1 А/см²), по механизму, предполагаемому А. Н. Фрумкиным с сотрудниками, требуется степень заполнения, значительно большая, чем при эмиссионном токоотводе; например, на ртутном катоде для этого потребуется α_{H} от $1,4 \cdot 10^{-3}$ до $7 \cdot 10^{-3}$, т. е. приблизительно в 10^4 раз больше, чем в случае эмиссионного механизма ($\alpha_{\text{H}} = 2 \cdot 10^{-7}$). Нужно указать, что эмиссионный токоотвод в случае ртути превышает в 20 с лишним раз даже максимальную неверную, очень сильно преувеличенную цифру А. Н. Фрумкина с сотрудниками для $i_{\text{эх. рек}}$.

Проанализируем подробнее процесс электрохимической рекомбинации. По нашей теории сила поляризующего тока составляет разность между количеством разряжающихся на катоде в 1 сек. H_3O^+ -ионов двойного слоя (I) и количеством H -атомов, ионизирующихся и переходящих с катода обратно в двойной слой ($r_i \cdot \alpha_{\text{H}}$)*:

$$i = I - r_i \cdot \alpha_{\text{H}}, \quad (24)$$

где r_i — скорость ионизации и перехода в двойной слой, отвечающая моноатомарному слою адсорбированных H -атомов.

Примем, что токоотвод осуществляется двумя способами — через эмиссию

* В данном случае можно величину α_e (см. ниже) включить в величину I , так как она одинаково входит в оба уравнения [(24) и (25)] и поэтому выпадает из конечного выражения для α_{H} .

Н-атомов и через электрохимическую рекомбинацию (так как нам важно сравнить именно эти механизмы); тогда

$$i = 2 \cdot I \alpha_{\text{H}} + r_{\text{эмисс}} \cdot \alpha_{\text{H}}, \quad (25)$$

где $r_{\text{эмисс}}$ отвечает скорости эмиссии моноатомарного слоя и равняется $10^{10} e^{-\frac{\varphi_{\text{MeH}}}{RT}}$ [см. уравнение (3)].

Комбинируя эти уравнения, получим

$$\alpha_{\text{H}}^2 + \frac{r_{\text{эмисс}} + 2i}{2r_i} \alpha_{\text{H}} - \frac{i}{2r_i} = 0, \quad (26)$$

и, решая относительно α_{H} , найдем

$$\alpha_{\text{H}} = \frac{r_{\text{эмисс}} + 2i}{4r_i} \left[\sqrt{1 + 8 \frac{r_i \cdot i}{(r_{\text{эмисс}} + 2i)^2}} - 1 \right]. \quad (27)$$

Анализ этого уравнения дает следующее:

1. Если перенапряжение велико, то φ_{MeH} мала, и поэтому велики и $r_{\text{эмисс}}$ и r_i^* , и тогда величина $8 \frac{r_i \cdot i}{(r_{\text{эмисс}} + 2i)^2}$ мала сравнительно с единицей.

Разлагая радикал в ряд, получим (имеем в виду, что $i \ll r_{\text{эмисс}}$)

$$\alpha_{\text{H}} \approx \frac{i}{r_{\text{эмисс}}} = \alpha_{\text{H(эмисс)}}. \quad (28)$$

Таким образом в случае малой φ_{MeH} и высокого перенапряжения эмиссионный механизм десорбции свободных Н-атомов (или H_2O -комплексов), полностью подавляет электрохимическую рекомбинацию, и степень заполнения определяется эмиссионным уравнением (11).

2. Если перенапряжение мало, т. е. φ_{MeH} велико, то $r_{\text{эмисс}}$ и r_i малы ($r_{\text{эмисс}} \ll i \gg r_i$) и тогда

$$\alpha_{\text{H}} \approx \frac{i}{2r_i} \left[\sqrt{1 + \frac{2r_i}{i}} - 1 \right]. \quad (29)$$

Разлагая радикал в ряд, получим

$$\alpha_{\text{H}} = 0,5 \text{ и } i = i_{\text{эх. рек}}, \quad (30)$$

т. е. тот же результат, который я и Н. И. Некрасов получили раньше для катодов низкого перенапряжения.

Как видно, заявление А. Н. Фрумкина с сотрудниками о том, что наш вывод [уравнения (22), (23)], как неучитывающий обратимость акта разряда, «является незаконным», совершенно лишено оснований.

Следовательно, на катоде с большой φ_{MeH} и низким перенапряжением практически вся десорбция с катода происходит путем электрохимической рекомбинации в виде молекул H_2 (нормальных и возбужденных). Резюмируя, можно сказать, что электрохимическая рекомбинация играет заметную роль только у катодов с небольшим перенапряжением и отвечает большим степеням заполнения.

* Так как эмиссия H_2O^+ -ионов с катода включает в себя стадию отрыва Н-атома от поверхности катода, то r_i также растет с уменьшением φ_{MeH} .

При степенях заполнения 10^{-5} — 10^{-6} , о которых говорит А. Н. Фрумкин, этот механизм не может иметь никакого значения по сравнению с другими путями десорбции — главным образом эмиссионным.

А. Н. Фрумкин с сотрудниками усмотрели «широковещательность» в заглавии моей предыдущей статьи: «О теоретических ошибках в работах А. Н. Фрумкина, З. А. Иофа и В. С. Багоцкого». Непонятно, что «широковещательного» заключается в том, что научные ошибки названы ошибками: это просто констатирование факта.

В своей статье [3] А. Н. Фрумкин с сотрудниками не исправили прежних ошибок и, стараясь защитить научно неосновательные позиции, допустили новые. Я думаю, что разъяснил и те, и другие. Они кратко сформулированы в «Выводах». Нужно надеяться, что после сделанного анализа эти ошибки уже не смогут быть допущены или поддержаны в советской электрохимической литературе.

Выводы (по I и II частям)

1. Изложены основы адсорбционной теории водородного перенапряжения. Причиной перенапряжения является усиленный переход адсорбированных на катоде Н-атомов в двойной слой ($\text{MeH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Me}^- + \text{H}_3\text{O}^+$), обязанный пониженной энергией связи MeH на поляризуемом катоде (φ_{MeH}) и повышенной концентрации на нем Н-атомов (c_{H}).

2. Выведено общее уравнение для перенапряжения

$$\Delta E = \frac{D_{\text{H}_2}}{2} - \varphi_{\text{MeH}} + nRT \ln \frac{c_{\text{H}}}{a}, \quad (12)$$

из которого вытекает правильность, широко подтверждающаяся опытом: чем меньше энергия связи MeH, тем выше водородное перенапряжение.

3. Показано, что это уравнение применимо ко всему ряду перенапряжения от платины до ртути, что доказывает существование общего механизма перенапряжения на разных катодах.

4. На основании уравнения (12) из величины перенапряжения вычислены энергии связи MeH для крайних членов ряда, — платинированной платины и ртути, — стоящие в хорошем согласии с термохимическими и спектроскопическими определениями.

5. Показано, что константа a в уравнении Тафеля может быть теоретически вычислена на основе адсорбционной теории перенапряжения и что она имеет верхнюю границу, составляющую 1,5—1,6 В, достигаемую в «предельной группе» катодов (Cd, Hg, Pb, Tl).

7. На основе теории показано, что водородное перенапряжение не может превысить значение, отвечающее половине энергии диссоциации молекулы водорода (2,1 В).

8. Установлено существование линейной зависимости между величиной перенапряжения (константой a), прочностью решетки катода (энергией металлической связи φ_{MeMe}) и работой выхода электрона с катода (энергией электронной связи φ_e): чем больше прочность решетки катода (теплота испарения и плавления) и энергия выхода электрона, тем ниже на нем водородное перенапряжение.

9. Установлена зависимость между энергией адсорбционной связи MeH, энергией металлической связи MeMe и энергией электронной связи $\text{Me} - \ominus$: чем больше энергия связи $\text{Me} - \text{Me}$ и $\text{Me} - \ominus$, тем больше энергия связи $\text{Me} - \text{H}$ -атом. Вычислены новым способом энергии адсорбционной связи на разных катодах.

10. Обсуждены еще раз данные по эмиссии Н-атомов и возбужденных молекул H_2 с поляризуемых катодов.

11. Разобрана кинетика десорбции водорода с поляризуемых катодов и показано:

а) что для катодов с малой энергией связи (Hg) эмиссия H-атомов ($\text{Me} \cdot \text{H} \rightarrow \text{Me} + \text{H}$) является единственным эффективным способом токоотвода;

б) что поверхностная рекомбинация $\text{MeH}^{\text{II}} \rightarrow \text{Me} + \text{H}_2$ может иметь значение только при достаточных степенях заполнения;

в) что электрохимическая рекомбинация $\text{MeH}^{\text{II}} + \text{H}_2\text{O}^+ \rightarrow \text{Me} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ играет основную роль при деполяризации катодов с малым перенапряжением (большая φ_{MeH}) и не имеет значения для катодов с большим перенапряжением.

12. На основе сделанного анализа установлены следующие теоретические ошибки в работах А. Н. Фрумкина с сотрудниками.

а) Ошибочно применены к стационарному процессу (поляризуемому электроду) равновесно-термодинамические соотношения (уравнения Нернста, адсорбционная изотерма), что представляет нарушение 2-го начала термодинамики.

б) Ошибочно вычислена на основе а) фиктивная величина (p_{H}) «равновесного» давления H-атомов над катодом и при помощи нее сделаны неверные расчеты $i_{\text{эмисс}}$.

в) Сделана недопускаемая термодинамикой попытка на основании «равновесного» давления (p_{H}) вывести суждение о промежуточной стадии процесса (испарении H-атомов с катода).

г) Сделан ошибочный, противоречащий 1-му началу термодинамики, вывод об упрочнении связи $\text{Me} - \text{H}$ у летучих гидридов при их конденсации.

Получены неверные, сильно преувеличенные (в 3—5 раз) значения φ_{HgH} и сильно преуменьшенные (в 10^7 — 10^{19} раз) значения для скорости эмиссии H-атомов.

д) Сделан ошибочный расчет скорости поверхностной рекомбинации (преувеличивающий ее до 10^7 раз) из-за неприемлемого допущения, что адсорбированные H-атомы двигаются, как свободные частицы.

е) Сделан на основе теории замедленного разряда неверный расчет скорости электрохимической рекомбинации (преувеличивающий ее в несколько тысяч раз), исходящий из неправдоподобного механизма и нереальных добавочных допущений.

Московский государственный
университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
8. IX. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 25, 1111, 1951.
2. Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов, Zeit. f. Elektroch., 36, 529, 1930.
3. А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа и В. С. Багоцкий, Журн. физ. химии, 25, 1117, 1951.
4. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 26, 116, 1952.
5. В. С. Багоцкий и З. А. Иофа, ДАН, 53, 443, 1946.