

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ β -ФАЗ В СИСТЕМЕ Pd—H

А. И. Федорова

А. Н. Фрумкин и Н. А. Аладжалова [1] показали, что перенапряжение при выделении молекулярного водорода на палладии η складывается из двух частей.

Одна из этих частей, обозначенная ими через η_2 , почти не зависит от природы раствора, медленно устанавливается при включении тока, медленно исчезает после его выключения и передается на диффузионную сторону палладиевого электрода. Эта величина совпадает с равновесным потенциалом растворенного в металле водорода.

Вторая часть перенапряжения, обозначенная ими через η_1 , достигающая значительной величины в щелочных растворах, не связана с процессом образования молекулярного водорода, а зависит от самой электрохимической реакции. Перенапряжение η_1 наблюдается в щелочных растворах также при электрохимическом переходе α - в β -фазу, и величина его не зависит от степени заполнения металла водородом.

В настоящей работе была поставлена цель — ближе исследовать электрохимическую кинетику фазового превращения в системе палладий — водород, а также кинетику разряда и ионизации водорода, растворенного в β -фазе.

Кинетика разряда и ионизации водорода в области фазового перехода

Экспериментальные результаты, полученные нами при изучении поведения палладированного электрода в области фазового перехода в неравновесных условиях, были частично опубликованы в статье А. Н. Фрумкина и Н. А. Аладжаловой [1]. Там же описан и метод проведения опытов.

Из анализа как этих, так и полученных позже данных следует, что в кислых растворах перенапряжение на палладированном электроде при фазовом превращении незначительно. Перенапряжение в этом случае линейно зависит от плотности тока, как это наблюдается в области малых перенапряжений и при выделении газообразного водорода.

В щелочных растворах перенапряжение в области фазового перехода линейно зависит от логарифма плотности тока, что было отмечено и Ниленом [2].

Величина перенапряжения в щелочных растворах при фазовом переходе очень близка к величине перенапряжения, наблюдаемого при выделении молекулярного водорода, и должна быть поэтому связана с той стадией процесса, которая является общей для обоих случаев, т. е. со стадией разряда молекулы воды [3].

Нами был изучен подробнее спад потенциала электрода после выключения поляризующего тока. Если в области фазовых превращений анодный ток прерывается после длительной анодной поляризации, то изменение потенциала электрода происходит в две стадии, а именно — потенциал вначале падает быстро, а затем медленно приближается к равновесному значению. Если после этого включается анодный ток, то потенциал вначале быстро, а затем медленно растет до некоторого постоянного значения. Это явление хорошо заметно в щелочных растворах, в которых величина медленно спадающей части перенапряжения доходила до 0,06 V. Оно аналогично тому, которое наблюдается при выделении молекулярного

водорода на палладии и указывает, что в области фазового перехода состояние твердых фаз при прохождении тока отлично от состояния, которое устанавливается после длительного перерыва тока. Последнее, как известно, также не является вполне равновесным, так как потенциал после выключения тока при анодной поляризации несколько отличается от потенциала, устанавливающегося в таких же условиях при катодной поляризации. Возможно, что аналогичные явления имеют место также и в кислых растворах, но в последних изменение потенциала при поляризации очень

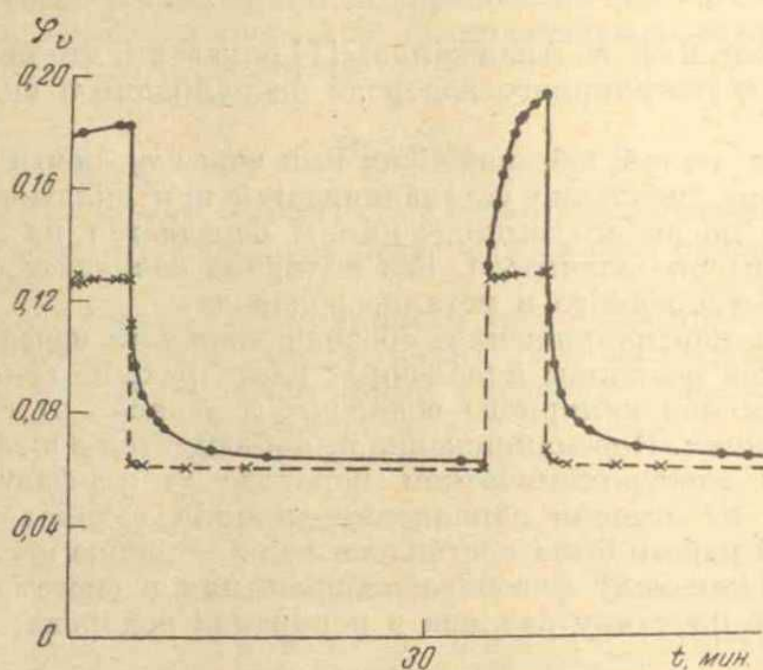


Рис. 1. Кривая изменения потенциала палладированного электрода после выключения тока со временем в области фазового перехода. Электролит — 1*N* NaOH. Температура 19,0°; точки — после длительной анодной поляризации; косые кресты — после анодной поляризации, которой предшествовала длительная катодная поляризация

мало, и наблюдение его затруднено. Явление это менее выражено, если поляризация производится катодным током. Указанное различие в поведении электрода в кислых и щелочных растворах при анодной поляризации в области фазового перехода заставляет предполагать, что условия разряда, а именно наличие большого перенапряжения при разряде в щелочных растворах, как-то влияют на структуру образующейся α -фазы. Возможно, что наличие избыточной энергии, связанное с высоким перенапряжением, благоприятствует образованию зародышей α -фазы в более высокой степени дисперсности.

Предположение, согласно которому существование медленно спадающей части перенапряжения связано с состоянием твердой фазы, подтверждается следующим опытом. Если в области фазового перехода включить анодный ток после прекращения длительной катодной поляризации, то потенциал электрода сразу принимает некоторое постоянное значение, причем величина сдвига потенциала равна быстро изменяющейся части перенапряжения в опыте, описанном выше. Медленно нарастающая часть перенапряжения в этом случае отсутствует. Аналогичное явление наблюдается, если анодный ток, включенный после катодной поляризации, размыкается. В этом случае потенциал быстро падает до того значения, которое наблюдалось до его включения, и часть кривой, соответствующая медленному изменению потенциала, также отсутствует. Повидимому, от-

клонения структуры электрода от равновесного состояния, вызванные прохождением тока при попеременной катодной и анодной поляризации, до некоторой степени взаимно компенсируются. Результаты таких опытов изображены на рис. 1. На оси абсцисс отложено время в минутах, на оси ординат — потенциал электрода по отношению к обратимому водородному электроду в том же растворе. Электролит — однонормальный раствор едкого натра.

Экспериментальные данные, полученные нами при исследовании палладированного электрода в области фазового перехода, показывают, что причиной перенапряжения на палладии в этой области являются, во-первых, замедленное протекание самой электрохимической реакции и, во-вторых, сохраняющееся некоторое время после выключения тока отклонение системы от равновесия, вызывающее сдвиг потенциала фазового перехода.

Кинетика разряда и ионизации водорода в области β -фаз

Изучение скорости разряда и ионизации водорода в области β -фаз проводилось в том же приборе, в котором исследовались равновесные β -фазы [4].

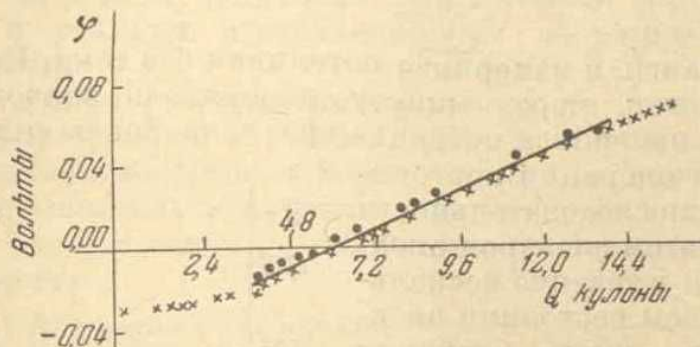


Рис. 2. Кривая зависимости потенциала палладированного электрода от пропущенного количества электричества в области β -фазы. Электролит — 32%-ная серная кислота, температура $19,0^\circ$. Видимая поверхность электрода 1 см^2 . Вес палладиевой черни $0,095 \text{ г}$; точки — анодная поляризация; косые кресты — катодная поляризация

Методика проведения опытов в кислых растворах была такая же, как и в опытах по изучению равновесных β -фаз. Электрод, погруженный в электролит, катодно поляризовался до потенциала, лежащего значительно отрицательнее обратимого водородного. После этого из сосуда, в котором производилась очистка электролита, последний продавливался без соприкосновения с воздухом в ячейку с исследуемым электродом до полного обновления электролита в основной ячейке. Потенциал электрода измерялся до включения тока, включался анодный ток, измерялись время и потенциал электрода. После того как была достигнута нижняя граница β -фаз, т. е. при содержании водорода, соответствующем началу области фазового перехода, включался катодный ток. Как в случае анодной, так и в случае катодной поляризации время от времени поляризационный ток прерывался и измерялся потенциал электрода после выключения тока.

На рис. 2 приведены кривые зависимости потенциала от пропущенного количества электричества, полученные при анодной и катодной поляризации электрода в серной кислоте. Значения, соответствующие прямому и обратному ходу кривой, а также измеренные после размыкания тока, ложатся на одну прямую; иначе говоря, процесс ионизации и разряда водорода, растворенного в β -фазе, в кислых растворах протекает практически обратимо.

В щелочных растворах, для того чтобы уменьшить влияние отклонения системы от равновесия после выключения тока на потенциал электрода, пришлось несколько изменить методику измерения. После включения анодного тока на одну минуту измерялось значение потенциала электрода.

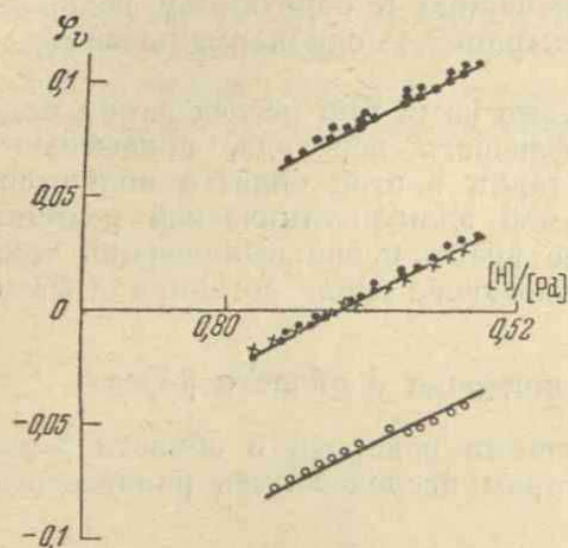


Рис. 3. Зависимость потенциала палладированного электрода от состава β -фазы. Электролит 1 N NaOH. Видимая поверхность 1 см. Вес осадка черни 0,0096 г. Температура 19,0°; черные квадраты — потенциал при анодной поляризации током; $\circ \circ \circ \circ$ — потенциал при катодной поляризации. Плотность тока $9 \cdot 10^{-3}$ А; точки — потенциал электрода после замыкания анодного тока; косые кресты — потенциал электрода после замыкания катодного тока

Затем ток прерывался, и измерялся потенциал без тока. После этого включался катодный ток, через минуту измерялось значение потенциала, ток выключался, измерялся потенциал без тока, вновь включался анодный ток, и указанные операции повторялись в той же последовательности несколько раз. Затем электрод анодно поляризовался в течение нескольких минут. В новом состоянии электрода описанные выше операции повторялись несколько раз и т. д.

На рис. 3 приведена зависимость потенциала палладированного электрода от количества пропущенного через электрод электричества в щелочных растворах. Верхняя прямая выражает изменение потенциала электрода в области β -фаз при прохождении анодного тока. Нижняя прямая выражает изменение потенциала электрода в области β -фаз при прохождении катодного тока. Средняя прямая характеризует изменение равновесного потенциала в той же области в зависимости от содержания водорода в палладии. Как видно из рисунка, прямые располагаются параллельно.

Таким образом, в согласии с результатами, приведенными в статье А. Н. Фрумкина и Н. А. Аладжаловой, на основании измерения перенапряжения при фазовом переходе перенапряжение, связанное с самой электрохимической реакцией, как в случае разряда, так и в случае ионизации водорода, не зависит от содержания водорода в β -фазе, что полностью соответствует выводам из теории замедленного разряда.

Кривые рис. 4 выражают зависимость величины отклонения потенциала палладированного электрода от равновесного потенциала β -фазы того же состава от логарифма плотности тока, полученные при анодной и катодной поляризации тем же методом, т. е. с применением попеременной катодной и анодной поляризации. Как видно из рисунка, при доста-

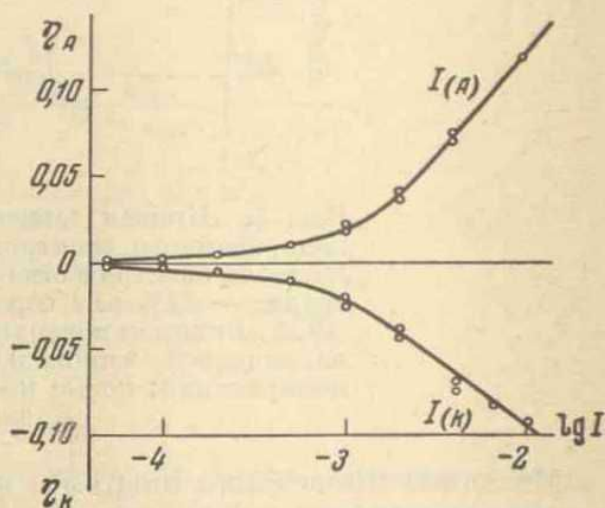


Рис. 4. Зависимость перенапряжения от $\lg I$ в области β -фазы палладированного электрода. Электролит — 1N NaOH. Видимая поверхность 1 см². Вес осадка палладиевой черни 0,0024 г. Температура 20,0°

точно высоких плотностях тока наблюдается линейная зависимость между величиной перенапряжения и логарифмом плотности тока с коэффициентом пропорциональности, приблизительно равным 0,08—0,09*. Катодная и анодная ветви кривой приблизительно симметричны. Результаты эти также находятся в согласии с выводами из теории замедленного разряда и могут рассматриваться как ее подтверждение. Наличие перенапряжения при разряде иона водорода в том случае, когда образующийся атом входит в однородную β -фазу и при обратном процессе ионизации растворенных атомов, может быть объяснено только медленностью самого электрохимического процесса. На это уже указывает наблюдаемая зависимость перенапряжения от состава раствора. Явления эти были бы необъяснимы с точки зрения теорий, связывающих водородное перенапряжение целиком с медленностью десорбционных стадий [5].

Выражаю большую благодарность акад. А. Н. Фрумкину за указания и консультации, данные мне при выполнении настоящей работы.

Выводы

Показано, что перенапряжение при $\alpha \rightleftharpoons \beta$ переходе в системе палладий — водород в щелочных растворах определяется медленностью самой электрохимической реакции и неравновесным состоянием возникающей при этом новой фазы.

Перенапряжение при разряде молекул воды на однородной β -фазе и при ионизации растворенного в β -фазе водорода равны между собой, не зависят от содержания водорода в β -фазе и при достаточном отклонении от равновесного потенциала меняются с плотностью тока по логарифмическому закону. Полученные результаты находятся в согласии с теорией замедленного разряда.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
22. V. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин и Н. А. Аладжалова, Журн. физ. химии, 18, 493, 1944.
2. P. Nylen, Zs. Elektrochem. 43, 915, 1937.
3. С. Д. Левин и П. Д. Луковцев, Журн. физ. химии, 13, 916, 1939.
4. А. И. Федорова и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 27, 247, 1953.
5. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 26, 112, 1952.

* Величина коэффициента b была бы, вероятно, несколько выше, если бы измерения можно было продолжить до более высоких плотностей тока.