

ДИСКУССИЯ

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА И ПРИРОДА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Л. И. Антропов

В дискуссионной статье [1] были изложены некоторые соображения о природе реакции катодного выделения водорода и о связи ее с другими электрохимическими процессами. Представляется целесообразным вновь вернуться к этому вопросу с тем, чтобы учесть дополнительные опытные и теоретические данные и попутно рассмотреть критические замечания П. Д. Луковцева [2].

ПОСТАНОВКА ВОПРОСА

Электролитическое выделение водорода сопутствует многим электрохимическим процессам, совершающимся в водных растворах, и следует ожидать, естественно, его влияния на ход этих процессов. Роль электролитического водорода может быть различной в зависимости от природы наиболее медленной стадии, определяющей перенапряжение (η), и от величины последнего. До сих пор в этой связи обсуждалось лишь влияние величины перенапряжения. Величина и природа перенапряжения водорода тесно связаны с его адсорбируемостью на электродном металле. Увеличение энергии связи $\text{Me} - \text{H}$ облегчает разряд гидроксоионных ионов и затрудняет в то же время десорбцию водорода с поверхности (в виде обычных молекул, молекул колебательно-возбужденных и свободных атомов). Поэтому если расположить металлы в порядке убывания энергии связи $\text{Me} - \text{H}$, то в начале такого ряда окажутся металлы с низким η , для которых наиболее вероятно замедленное протекание рекомбинации, в конце — металлы с высоким η , где наиболее вероятен замедленный разряд. К первой группе принадлежат Fe, Co, Ni, Pt, Pd, т. е. элементы VIII группы периодической системы Д. И. Менделеева и, возможно, некоторые элементы других групп с малым η . Ко второй группе относятся Ag, Zn, Cd, Hg, Pb, Mn и, возможно, некоторые другие металлы с высоким η . Распределение металлов между двумя группами по признаку величины и природы η должно находить свое отражение и в других электрохимических процессах [3,4].

При переходе от воды к другому растворителю, с меньшей диэлектрической постоянной, следует ожидать (из-за снижения энергии сольватации и облегчения разряда водородных ионов) сокращения числа металлов, относящихся ко II группе. Это должно приводить к соответствующему изменению поведения металлов и в других электрохимических процессах, протекающих в неводных растворах.

Вопрос о возможном распределении металлов между двумя группами по признаку природы η обсуждался и ранее. В [5] указывалось, что на Pt, Ni и некоторых других металлах перенапряжение обусловлено замедленностью рекомбинации, а на остальных — замедленностью разряда ионов водорода на адсорбированных атомах водорода. Еще ранее [6] было выведено уравнение, основанное на допущении того, что при низких перенапряжениях скорость всего процесса определяется, независимо от природы металла, скоростью рекомбинации, а при высоких — скоростью разряда. При средних значениях η обе эти стадии протекают со сравнимыми скоростями. Близость скоростей двух или нескольких стадий электрохимического процесса рассматривалась и другими авторами [7, 8]. А. Н. Фрумкин [9], критикуя точку зрения японских исследователей [5], указывал, что кинетика электровыделения водорода определяется обычно разрядом его ионов, хотя на газовом электроде «вблизи потенциала равновесия» приходится, вероятно, считаться и с замедленным протеканием рекомбинации атомов водорода.

Предложенное распределение металлов между двумя группами [1, 3, 4] не совпадает с каким-либо из указанных выше*. Кроме того, ни в одной из этих статей не

* Следует отметить, что в 1951 г. [10] было дано распределение металлов, близкое к предложенному автором. Распределение основано на предположении, что на Hg, Pb, Ti и Sn замедленным является разряд водородных ионов, на Pt, Pd — рекомбинация атомов водорода, а на W, Mo, Ni, Ga, Fe и Au, вероятнее всего, электрохимическая десорбция.

ставился вопрос о связи между природой η на данном металле и поведением его в различных электрохимических процессах. Исключение составляют работы П. П. Робозова и сотрудников [11], в которых впервые, правда с иных позиций, указывалось на существование связи между явлениями перенапряжения, электродиффузии и электрокатализа*.

Вся специфика различных электродных реакций не исчерпывается, конечно, особенностями катодного выделения водорода. Кроме величин энергий сольватации водородных ионов и адсорбций водородных атомов, необходимо учитывать и другие свойства растворов и металлов — нулевые точки, строение молекул растворителя и раствора в целом, структуру участвующих в реакции частиц и т. д. Однако обсуждение всех этих вопросов выходит за рамки настоящей статьи.

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА НА МЕТАЛЛАХ ПЕРВОЙ ГРУППЫ**

К настоящему времени сложились определенные представления о тех критериях, на основе которых можно сделать известные выводы относительно природы перенапряжения водорода [4, 8, 9, 12, 13]. К числу таких критериев относятся следующие.

1. Величина наклона b_k кривой $\eta - \lg i$ в той области плотностей тока, где эта зависимость выражается прямой линией. При $b_k < 0,06$ теория замедленного разряда не применима, поскольку такая величина наклона не может быть получена в рамках этой теории без принятия физически совершенно не обоснованных представлений о форме потенциальных кривых и характере распределения энергии электрического поля между реакциями разряда и ионизации. При $b_k > 0,06$ одного этого критерия для решения вопроса о причине перенапряжения уже недостаточно, поскольку такая величина наклона может быть получена и по теории замедленного разряда, и по теории замедленной рекомбинации, если только учесть (в последнем случае) неоднородность поверхности и (или) силы взаимодействия между адсорбированными атомами водорода [3, 14, 15].

2. Величина произведения тока обмена (i_0) на предельное значение (при $i \rightarrow 0$) производной $\frac{\partial \eta}{\partial i}$, т. е. величина

$$i_0 \left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{i \rightarrow 0}$$

или величина так называемого стехиометрического фактора μ . Последний представляет собой некоторую функцию от этого произведения и отождествляется обычно с числом элементарных актов реакции (соответствующей замедленному этапу), проведение которых дает общую электродную реакцию. По теории замедленного разряда следует ожидать, что

$$i_0 \left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{i \rightarrow 0} = \frac{RT}{F} = 26 \text{ mV}, \quad (1)$$

$$\mu = \frac{2i_0 F}{RT} \left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{i \rightarrow 0} = 2 \quad (2)$$

(акт разряда $\text{H}_3\text{O}^+ + e \rightarrow \text{H}_{\text{адс}} + \text{H}_2\text{O}$ необходимо провести для получения молекулы водорода дважды). По теории замедленной рекомбинации должно получаться, соответственно***,

$$i_0 = \left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{i \rightarrow 0} = \frac{RT}{2F} \approx 13 \text{ mV} \text{ и } \mu = 1 \quad (3)$$

(реакция $\text{H}_{\text{адс}} + \text{H}_{\text{адс}} = \text{H}_2$ дает молекулу водорода за один акт).

Необходимо заметить, что выводы, основанные на указанных критериях, пока еще недостаточно надежны из-за затруднений, связанных с получением воспроизводимых

* Таким образом, примечание на стр. 1690 [1], вопреки мнению П. Д. Луковцева [2], отвечает действительности. Следует отметить, кроме того, что в нем основное внимание уделяется не «приоритетным притязаниям», о которых говорит П. Д. Луковцев, хотя для них и имеются известные основания, а о практике «избирательного» цитирования, которое, к сожалению, еще имеет место в электрохимической литературе.

** Здесь, как и ранее [1], принимается, что выделение водорода на катодах II группы, в частности на ртути, лимитируется стадией разряда. Эта точка зрения представляется в настоящее время наиболее обоснованной, так как ни одна другая теория не может объяснить ряда опытных данных и прежде всего зависимости перенапряжения от pH раствора и присутствия поверхностно-активных добавок. По мнению П. Д. Луковцева [2], замедленность разряда играет главную роль во всех случаях, что противоречит опытным данным.

*** Приведенные значения указанных критериев получаются в предположении, что $\alpha = 0,5$ и что близки равновесного потенциала можно не считать с неоднородностью поверхности и силами взаимодействия между адсорбированными атомами водорода.

значений токов обмена и η при малых плотностях тока (j). В случае металлов, более электроотрицательных, чем водород, появляются дополнительные затруднения, связанные с наложением на реакцию $\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2$ реакций растворения и осаждения электродного металла.

3. Величина емкости двойного слоя, ее зависимость от η и существование предельного тока не диффузионного происхождения. Если разряд является замедленным, а удаление атомов водорода с поверхности катода происходит беспрепятственно, то в растворах, где нет поверхностно-активных частиц, емкость двойного слоя в широких пределах потенциалов не должна зависеть от их величины; предельная плотность тока также не должна обнаруживаться. Если процесс выделения водорода лимитируется рекомбинацией или эта стадия протекает с конечной скоростью, то вследствие увеличения поверхностной концентрации атомов водорода емкость двойного слоя должна увеличиваться с ростом η ; при достижении концентрации насыщения следует ожидать появления предельного тока.

4. Зависимость η от pH раствора и от его состава. По теории замедленного разряда в более или менее концентрированных растворах кислот (до $0,001 + 0,01$ г-моль/л) или в растворах с любой концентрацией кислоты, но в присутствии избытка индифферентного электролита, должна существовать линейная зависимость между η и pH. Наклон прямой $\eta - \text{pH}$ (b'_k) связан при этом с наклоном полулогарифмических прямых $\eta - \lg j$ (b_k) следующим образом:

$$b'_k = b_k - b_0, \quad (4)$$

где $b_0 = \frac{RT}{F} \ln 10$ и при $\alpha = 0,5$ η должно повышаться на 60 mV с ростом pH на единицу. По теории замедленной рекомбинации η при указанных выше условиях не должно практически зависеть от pH; некоторого хода η с концентрацией водородных ионов можно ожидать благодаря дипольному характеру связи $\text{Me} - \text{H}$.

По теории замедленного разряда адсорбция катионов должна повышать, а анионов — понижать перенапряжение при выделении водорода из кислых растворов. По теории замедленной рекомбинации присутствие капиллярно-активных частиц (адсорбирующихся на той же поверхности катода, где рекомбинируют атомы водорода) также должно сказываться на величине перенапряжения. Однако характер этого влияния определяется тем, в какой степени поверхностно-активные частицы изменяют условия рекомбинации (экранирование активных центров, создание пространственных затруднений, изменение средней теплоты адсорбции и т. д.). При этом может оказаться, что влияние анионов и катионов будет обратным тому, какого следует ожидать по теории замедленного разряда. Частным, но важным, случаем влияния анионов при замедленном разряде является резкое изменение η при переходе через нулевую точку [16, 17]. По теории замедленной рекомбинации нет оснований полагать заметного изменения η при переходе от положительно заряженной поверхности катода к отрицательной.

Замена водных растворов неводными должна по теории замедленного разряда сопровождаться обычно снижением η в связи с соответствующим уменьшением энергии сольватации водородных ионов. По теории замедленной рекомбинации возможное влияние природы растворителя связано с изменениями условий адсорбции водородных атомов на поверхности катода.

5. Температурная зависимость силы тока (при заданном η) и величина так называемой «реальной» энергии активации [18, 19]. Этот критерий, целесообразность применения которого была показана в ряде работ [20—23], до настоящего времени еще не использовался при исследовании кинетики электролитического выделения водорода.

6. Критерии, основанные на изучении характера электрохимических процессов, связанных с природой η (электродиффузия водорода, электровосстановление, коррозия металлов и т. д.). Возможность использования этих критериев для суждения о природе η освещена в литературе (если не считать работ по электродиффузии водорода) явно недостаточна. Попытке их рассмотрения будут посвящены следующие разделы настоящей статьи.

Перенапряжение водорода на платине

Несмотря на очень большое число исследований по перенапряжению водорода, число металлов, к которым можно было бы применить все или хотя бы некоторые из указанных критериев, невелико. С этой точки зрения, из металлов I группы наиболее изучены платина и никель. η на Pt линейно зависит от логарифма плотности тока и в довольно широких пределах может быть выражено уравнением

$$\eta = a + b_k \lg j. \quad (5)$$

Наиболее надежные значения константы b_k , полученные различными авторами за последние годы, собраны в табл. 1. Из нее следует, что сходимость опытных данных

должна быть признана удовлетворительной. Опытные значения коэффициента b_k не превышают 0,06 и в большинстве случаев близки к 0,03 *. Согласно первому критерию это однозначно указывает на неприменимость теории замедленного разряда к выделению водорода на Pt и на существенную роль рекомбинационного процесса.

Для применения второго критерия к выделению водорода на платине нет необходимых опытных данных.

В той области потенциалов, где возможно существование водородной обкладки, емкость электрода [26] на несколько порядков выше, чем на ртути. По мере смещения потенциала в отрицательную сторону, она увеличивается. Для Pt при ее катодной поляризации в растворах HCl наблюдается предельная плотность тока диффузионного протекания [27]. Следовательно, применение третьего критерия также указывает на замедленность протекания процесса рекомбинации.

Влияние pH раствора на η в случае Pt исследовано еще недостаточно подробно. Однако большинство данных, полученных за последние годы, указывает на то, что оно или вообще не зависит от pH, или эта зависимость выражена очень слабо. Так, например, в спиртово-сернокислотных растворах было обнаружено [28,29] повышение η всего лишь на $0,01 + 0,017$ V на каждую единицу pH в пределах pH от 0,7 до 2,9. Установлено также, что η (при не слишком больших j) практически одинаковы при выделении водорода из 0,05; 0,1; 0,5 и 1,0 N растворов H_2SO_4 [29]. Подобные же результаты были получены [31] при исследовании η в растворах серной (от 0,107 до 1,07 г-экв./л) и соляной (от 0,1 до 5,0 г-экв./л) кислот.

Таблица 1

Состав раствора	Пределы плотностей тока, где η линейно зависит от $\lg j$	b_k	Литературн. источник
Спирто-водные растворы H_2SO_4	$10^{-4,5} - 10^{-2,8}$	$0,04 + 0,06$	[28,29]
5N HCl	$10^{-2} - 10^0$	0,03	[27]
Водные растворы H_2SO_4	$10^{-4} - 10^{-1,5}$	0,03	[30]
Водные растворы HCl и H_2SO_4		-0,03	[31]

Изменение природы растворителя сказывается на η в случае Pt-катода в очень слабой степени [10]. Очевидно, что данные по зависимости η от pH и от природы растворителя свидетельствуют о применимости теории замедленной рекомбинации. Справедливость этой теории подтверждается также медленностью спада потенциала после выключения поляризующего тока и результатами опытов по действию ультразвука. Все явления, наблюдающиеся при действии ультразвукового излучения на катоднополяризованный платиновый электрод (снижение η без изменения наклона полулогарифмической прямой, характер изменений η после прекращения облучения и т. д.), удовлетворительно истолковываются на основе теории замедленной рекомбинации, при учете гетерогенно-каталитической природы реакции молизации [31].

Таким образом, все опытные данные говорят против предположения о замедленности разряда гидроксониевых ионов как о причине перенапряжения в процессе электровыделения водорода на Pt из кислых растворов и указывают на решающую роль рекомбинации. Необходимо в то же время иметь в виду, что стадия разряда протекает, как это было показано прямыми измерениями [32], также с конечной скоростью. Поэтому при определенных условиях разряд ионов водорода совершается медленнее по сравнению с рекомбинацией, определяя таким образом кинетику электродной реакции. Такие соотношения реализуются, повидимому, как при высоких плотностях тока [30], т. е. при больших заполнениях поверхности катода адсорбированным водородом, так и при заметном отравлении платины, снижающем энергию адсорбции водородных атомов [33]. В щелочных растворах, где источником катодного водорода являются не гидроксониевые ионы, а молекулы воды (отрыв протонов от которых требует большей энергии), скорость разряда ниже, чем в растворах кислот. При равновесном водородном потенциале разряд в щелочи протекает примерно в 25 раз медленнее, чем в кислоте, но все же значительно быстрее, чем процесс выделения водорода в целом [32, 34]. Для обсуждения природы перенапряжения водорода на платине в щелочных растворах нет, однако, достаточного числа опытных данных.

* Та же величина наклона была найдена и в некоторых наиболее точных старых работах [24, 25].

Перенапряжение водорода на никеле

Здесь при разборе данных по η необходимо иметь в виду их плохую воспроизводимость. В одной из работ отмечается, например, что колебания результатов, полученных с различными электродами (из металла одного и того же происхождения) в некоторых случаях превосходят те величины, которые подлежат определению, и что в этом случае приходится пользоваться среднестатистическими данными [35].

Опытные данные по η на никеле укладываются в полулогарифмическую зависимость, причем величина константы b_k по измерениям различных авторов лежит в пределах от 0,09 до 0,14. Из такой величины наклона нельзя, в отличие от платины, сделать однозначного заключения о механизме процесса электролитического выделения водорода. Она может быть получена при допущении замедленности как разряда, так и рекомбинации. Для кислых растворов нет данных, позволяющих определить величину

произведения $i_0 = \left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{i \rightarrow 0}$ или стехиометрического фактора μ , и этот критерий

не может быть использован для суждения о природе η *. При выделении водорода на никеле был найден предельный ток, лежащий ~ 10 А/см². Это не позволяет, конечно, решить однозначно вопрос о замедленной стадии, но указывает на основную роль рекомбинационного процесса в удалении атомов водорода с поверхности. Наибольшее число данных имеется по влиянию рН на η [36—38], и этот критерий должен рассматриваться в качестве основного при выяснении причины появления перенапряжения водорода на никеле. Как уже отмечалось ранее [1], характер опытной зависимости η от рН не согласуется с теорией замедленного разряда. В то же время сам факт заметного изменения η с рН не объяснен и с позиций теории замедленной рекомбинации. В связи с этим было предположено, что влияние рН не может быть отнесено за счет явлений, не связанных непосредственно с электродным процессом [1]. В первую очередь здесь следует учитывать возможные изменения рН ** и состояния поверхности никелевого электрода в ходе предварительной поляризации. Работы последнего времени дают достаточное число убедительных примеров влияния состояния поверхности металла на кинетику электродных процессов. Так, было доказано, что отступления от линейной зависимости между η и логарифмом плотности тока в определенной области плотностей тока обусловлены перезарядкой поверхности металла при прохождении через его нулевую точку [16,17]. Было также установлено [41], что сближение η , наблюдающееся при переходе от гладкого к губчатому металлу, не эквивалентно увеличению истинной поверхности; для никели, например, найденный эффект оказался примерно в три раза большим, чем этого можно было бы ожидать из простого увеличения поверхности. Возможность влияния состояния поверхности на η приобретает особое значение для металлов, более электроотрицательных, чем водород. При низких плотностях тока, наряду с выделением водорода, здесь имеет место одновременно растворение металла и его частичное обратное осаждение на катоде. Для никели эти процессы возможны в заметных размерах; скорость их, а следовательно, и степень изменения (разрыхления) поверхности должны быть различными в зависимости от кислотности раствора. Полнота восстановления и снятия пленки поверхности окислов также должна быть функцией концентрации кислоты. Если предварительная поляризация и последующее

* Имеются, однако, некоторые данные по токам обмена, говорящие в пользу теории замедленной рекомбинации [39, 40].

** Эти сведения (повидимому ввиду их «элементарности») не приводились в работах [37, 38]. П. Д. Луковцев сообщил [2], что изменение рН в ходе предварительной обработки электродов контролировалось и учитывалось при построении кривых η — рН. Кроме ссылки на проведение контроля кислотности П. Д. Луковцев приводит еще дополнительные соображения против предположения о возможном влиянии изменения рН на η . Он отмечает, во-первых, что подобный эффект был бы наиболее заметным в разбавленных растворах, и, во-вторых, что в высокой степени точности полученных результатов никто не сомневался на протяжении тринадцати лет. Эти доводы неосновательны. При принятой методике измерения длительная поляризация может приводить в разбавленных растворах к достижению стационарного состояния, отвечающего некоторому предельному значению рН (близкому к 7), не зависящему от начальной кислотности. В более концентрированных растворах кислот стационарное состояние за время поляризации (также не указанное в работах) может не достигаться, и конечные значения рН окажутся различными. Что касается второго довода, то вряд ли существует особый срок давности для научных исследований, истечение которого делает невозможным их критическое обсуждение. Кроме того, достоверность данных [37] уже подвергалась сомнению и также с «элементарной» точки зрения в связи с возможными неустранимыми омическими потерями. Как известно, на устранение возможности этих ошибок было обращено особое внимание в последующих работах [38]. Остается непонятным, с какой целью после ясного указания на проведение контроля за кислотностью раствора, которое позволяет исключить из рассмотрения вопрос о возможном влиянии изменения рН на измеряемые величины η , П. Д. Луковцев счел необходимым прибегнуть к подобным сомнительным аргументам.

снятие поляризационной кривой производится (как это принято во всех известных мне работах по η на Ni) в одном и том же растворе, то результаты, полученные для серии опытов, проведенных в растворах с различными значениями pH, будут отражать влияние концентрации водородных ионов не только непосредственно на кинетику выделения водорода, но и на состояние поверхности катода. Поэтому данные по зависимости η на никеле от pH не могут быть использованы для суждения о природе перенапряжения водорода на никеле без разграничения двух указанных эффектов. Для решения этого вопроса была необходима постановка опытов при таких условиях, которые исключали бы один из двух возможных путей влияния pH раствора. Можно исключить влияние pH на кинетику электродной реакции, проводя предварительную поляризацию никеля в растворах различного состава, а последующее снятие поляризационных кривых в растворе с постоянным pH. Ниже дается краткое изложение методики и основных результатов подобных опытов*.

Опыты проводились с отечественным и калбаумовским никелем в растворах HCl в атмосфере электролитического водорода. Химически чистая соляная кислота подвергалась дополнительной электролитической очистке. Предварительная катодная поляризация Ni-электродов осуществлялась в 0,001; 0,01; 0,1 и 1,0 N растворах HCl токами $1 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-3}$ А, а поляризационные кривые снимались со всеми электродами в одном и том же 1,0 N растворе HCl. Оказалось, что величина η при заданной плотности тока и при неизменном pH зависит от условий предварительной поляризации; наблюдается повышение η при увеличении pH раствора, в котором проводилась предварительная катодная поляризация. Для одной из плотностей тока ($1 \cdot 10^{-4}$ А/см² видимой поверхности) полученные данные представлены в виде кривой в координатах перенапряжения — отрицательный логарифм концентрации водородных ионов раствора, использованного для проведения предварительной поляризации (рис. 1, кривая 1). На том же рисунке приведены кривые (2 [37, 38] и 3 [36]), построенные по литературным данным. В этом случае по оси абсцисс отложены логарифмы концентраций, соответствующие растворам, в которых проводилось снятие поляризационных кривых (а также и предварительная поляризация). Все три кривые идут параллельно друг другу, причем в области высоких концентраций кислоты кривые 1 и 2 практически совпадают. Так как кривая 1 отвечает опытам, в которых влияние концентрации водородных ионов сказывается лишь на состоянии поверхности Ni электродов, то совпадение хода всех трех кривых может отвечать только тому случаю, когда pH раствора не оказывает никакого влияния на кинетику электровыделения водорода. Действительно, если в экспериментальные данные цитированных работ внести на основании наших опытов поправку на изменение состояния поверхности, то η окажется не зависящим от pH (см. кривые 4 и 5). Очевидно, что здесь замедленной стадией при выделении водорода не может быть разряд его ионов. Учет изменения состояния поверхности, наряду с представлением о замедленности рекомбинации, позволяет истолковывать большинство опытных закономерностей, установленных при исследовании перенапряжения водорода на никеле (усиление влияния состава раствора при повышении температуры, увеличение емкости двойного слоя при повышении концентрации кислоты и т. д.).

Из изложенного следует, что η на Ni, так же как и на платине, в первую очередь обусловлено замедленностью десорбции водородных атомов. Стадия разряда, хотя и протекающая с конечной скоростью, при обычных условиях не определяет кинетики электровыделения водорода.

Этот вывод сделан главным образом на основе данных, относящихся к кислым растворам. Для Ni он, повидимому, может быть распространен и на щелочные растворы, если учесть возможное изменение состояния (развитие) поверхности электрода при изменении концентрации щелочи. В литературе [42] приводятся некоторые сведения о зависимости количества электродвижущего активного вещества (адсорбированных атомов водорода) от перенапряжения и концентрации щелочи (рис. 10 цитированной статьи [42]). Авторы предполагают при этом, что изменение емкости двойного слоя и рассчитанного по ней количества электродвижущего активного вещества обусловлено увеличением поверхностной концентрации атомов водорода при повышении концентрации щелочи, в то время как истинная поверхность считается неизменной. Можно, однако, с несомненным основанием предположить и обратное, т. е. что поверхностная концентрация атомов водорода не зависит от содержания щелочи в растворе, а наблюдающиеся эффекты обусловлены соответствующим развитием поверхности Ni-электрода. В работе [42] имеется достаточное число данных, чтобы провести все расчеты, необходимые для проверки высказанного предположения без постановки специальных опытов. Для получения исходных величин можно использовать, например, уже упомянутый рис. 10. Из него следует, что отношения количества электродвижущего активного вещества при различных концентрациях щелочи являются постоянными и не зависят от перенапряжения. Если за единицу принять количество электродвижущего активного вещества в $3 \cdot 10^{-4}$ N KOH, то в других растворах оно составит:

* Опыты проводились при участии В. А. Смирнова и Ю. В. Федорова; проведение этих опытов несколько задержало опубликование статьи, а вместе с тем и ответ Н. Д. Луковцеву.

1,9(7,2·10⁻⁴ N KOH); 3,8(7,1·10⁻² N KOH); 4,9(2,4·10⁻¹ N KOH) и 10(5·10⁻¹ N KOH). В согласии со сделанным предположением это эквивалентно тому, что в указанных растворах истинные поверхности относятся между собой как следующий ряд цифр: 1 : 1,9 : 3,8 : 10. Если теперь на основе этих цифр подсчитать изменение η , вызванное развитием поверхности (и соответственным изменением истинной плотности тока) при переходе от одного раствора к другому, то получается кривая, полностью совпадающая с опытной кривой (рис. 2)*. Отсюда следует, что кинетика выделения водо-

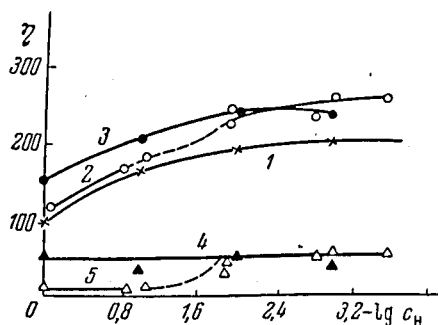


Рис. 1. Зависимость перенапряжения водорода на никеле от pH раствора. Кривая 1 получена в 1N HCl с применением электродов, предварительно поляризовавшихся в 0,001; 0,01; 0,1 и 1,0 N растворах HCl. 2 и 3 — кривые построены по литературным данным. 4 и 5 — кривые отвечают разностям ординат кривых 2 и 1, и 3 и 1

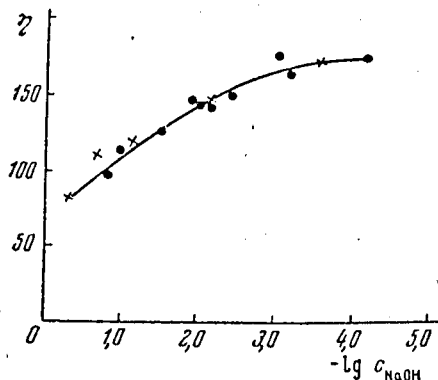


Рис. 2. Зависимость перенапряжения водорода на никеле от концентрации щелочи. ● — отвечают данным, заимствованным из [42]; x — точкам, рассчитанным в предположении изменения поверхности электрода и отсутствия влияния pH на кинетику выделения водорода

рода не зависит от pH раствора и в щелочной области. Весь эффект повышения η можно отнести за счет развития поверхности, которая для крайних точек (3·10⁻⁴ N KOH) и 5·10⁻¹ N KOH) отличается всего лишь в 10 раз, что представляется вполне вероятным, даже если учитывать известную стойкость никеля по отношению к щелочам. После внесения поправки на изменение поверхности при переходе от одного раствора щелочи к другому экстраполированный ток обмена J_0 , так же как и $\left(\frac{d\eta}{di}\right)_{i \rightarrow 0}$ оказы-

ваются практически не зависящими от концентрации щелочи, а произведение $J_0 = \left(\frac{d\eta}{di}\right)_{i \rightarrow 0} = 16 \text{ mV}$, т. е. приблизительно отвечает величине $\frac{RT}{2F}$, следующей из теории замедленной рекомбинации (13 mV). Стехиометрический фактор μ составляет в этом случае $1,2 \pm 0,5$, что также указывает на замедленность рекомбинации.

Таким образом, опытный материал по η на Pt и Ni подтверждает высказанное ранее предположение о природе процесса катодного выделения водорода на металлах I группы.

РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ И ПРИРОДА ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ ВОДОРОДА

Ход реакции электровосстановления органических и неорганических веществ зависит от многих факторов. На него оказывают влияние как специфические свойства восстанавливаемых веществ (строение и размеры частиц, характер восстанавливаемых групп, величины дипольных моментов и поляризуемости и т. д.), так и условия проведения реакции (природа электродного материала и среды, температура, плотность тока и т. д.). Здесь, так же как и ранее [1], рассматривается только вопрос о связи ** между реакциями электровосстановления и процессами катодного выделения водорода на разных металлах.

В том случае, когда диффузия не является лимитирующей, скорость процесса электровосстановления определяется скоростью взаимодействия восстанавливаемых

* При расчете в качестве исходной была выбрана точка на опытной кривой, соответствующая концентрации щелочи 3·10⁻⁴ N KOH и $\eta = 172 \text{ mV}$.

** То обстоятельство, что «вопрос о зависимости скорости электровосстановления от pH требует в каждом случае специального разбора...» [2], не исключает наличия общих закономерностей и необходимости поисков их.

частиц с любым из восстанавливающих агентов: электронами, активированными в двойном электрическом слое ионами водорода, адсорбированными поверхностью металла атомами водорода и водородом в активной форме, например в виде колебательно-возбужденных молекул*.

Возможность образования активных форм водорода при его катодном выделении отмечалась уже давно. Вполне определенно эта мысль была высказана уже Б. С. Якоби. Возникновение активных частиц Ф. Энгельс считал одной из отличительных черт электрохимического процесса. В дальнейшем эта идея использовалась различными авторами и получила особенное развитие в трудах Н. И. Робозова и его сотрудников**.

В соответствии с различной природой возможных восстанавливающих агентов процесс электровосстановления или, точнее, стадия, определяющая скорость этой реакции, могут быть также различными. Поэтому важно учитывать, в каких случаях и при каких условиях в реакции участвует тот или иной восстанавливающий агент.

Электровосстановление путем прямого перехода электронов возможно, поиндигному, на любых катодах и не связано непосредственно с природой перенапряжения водорода на данном металле. Этот процесс наиболее вероятен при восстановлении простых частиц, например при ионной перезарядке, когда присоединение электрона (одного или нескольких) является единственным актом, приводящим к образованию конечных продуктов. При восстановлении более сложных частиц, состав которых изменяется в ходе электрохимической реакции, присоединение электрона является лишь одним из этапов процесса. Здесь необходимо учитывать и другие возможные пути протекания реакции восстановления, связанные со спецификой перенапряжения водорода на электродном металле.

Для металлов I группы характерным является возможность участия в реакциях гидрирования атомов водорода, адсорбированных поверхностью катода. Она обусловлена замедленностью рекомбинации водородных атомов и увеличением их концентрации под током против величины, соответствующей равновесным условиям. Для металлов II группы эта возможность менее вероятна, так как на их поверхности не удается обнаружить заметных количеств адсорбированных водородных атомов. Здесь характерна возможность участия в реакциях электровосстановления ионов водорода, находящихся в двойном слое***. Это следует из того, что ионы водорода активируются в процессе разряда и частично освобождаются от связывающей их гидратной оболочки. Смещение потенциала на величину η эквивалентно уменьшению энергии гидратации иона водорода на η . Акту разряда предшествует ослабление связи между протоном и молекулами воды; протон, перемещаясь по направлению к электроду, приобретает дополнительную энергию, что еще более повышает его реакционную способность по сравнению с ионами водорода в глубине раствора****. Для металлов I группы эта возможность мало вероятна, так как, вследствие значительной теплоты адсорбции водорода и, соответственно, малой энергии активации разряда и низкого η , разряд подвергается практически полностью гидратированные и поэтому инактивные ионы водорода.

Таким образом, для каждой из двух групп металлов имеются, по крайней мере, две возможности для протекания процесса электровосстановления. На металлах I группы

* Так как в процессе восстановления участвуют обычно лишь те восстанавливаемые частицы, которые находятся на поверхности электрода (в адсорбированном или ином состоянии), то замечание П. Д. Луковцева [2] о том, что «... возбужденные молекулы должны потерять свою энергию при первом же столкновении с молекулами растворителя» теряет всякий смысл. Колебательно-возбужденным молекулам вовсе не обязательно совершать окольный «макроскопический» путь для встречи с восстанавливаемыми частицами, сидящими на той же поверхности металла, где образуется активная форма водорода. Кроме того, очевидно, что при макроскопическом расстоянии между восстанавливаемыми частицами и электродом невозможно восстановление и по электронному механизму, поскольку электронный переход ограничен весьма малым радиусом действия.

** Утверждение П. Д. Луковцева «Это представление о механизме электровосстановления, получившее наиболее яркое выражение у Ферстера, который рассматривал водород как единственный носитель восстанавливаемого действия, к настоящему времени устарело», является несперным. В статье [1] водород не рассматривался как единственный восстанавливающий агент, и учитывалась возможность восстановления путем присоединения электронов. Его замечание игнорирует другие работы, в которых дано более широкое освещение роли водорода. То обстоятельство, что по этому поводу крайняя точка зрения была высказана известным электрохимиком Ферстером, не может служить, как мне кажется, доводом против ее справедливости.

*** Предположение о возможности восстановления за счет ионов водорода, адсорбированных в двойном слое, было высказано также и другими авторами [43].

**** Незначительным понижением и повышением энергии иона водорода при переходе его из раствора в двойной слой (зависящими от величины и знака ζ -потенциала) можно пренебречь по сравнению с указанными эффектами. П. Д. Луковцев [2] не принимает во внимание изменения энергии иона в процессе разряда и не учитывает двух возможных знаков ζ -потенциала; это приводит его к ошибочному заключению о более низком энергетическом уровне иона водорода в двойном слое по сравнению с ионом в растворе.

стадиями, определяющими скорость всей реакции катодного восстановления, могут быть присоединение или электрона или адсорбированного атома водорода, на металлах II группы — присоединение или электрона, или иона водорода. Восстанавливаемая частица здесь играет как бы роль мостика, облегчающего объединение электрона и иона водорода. Можно ожидать поэтому, что разряд ионов водорода при наличии деполаризатора будет совершаться не на свободной поверхности металла, а преимущественно на адсорбированных частицах восстанавливаемого вещества. Известные сведения об истинном механизме процесса катодного восстановления можно надеяться получить, исследуя зависимость его скорости от рН.

Ниже приводятся уравнения для трех рассмотренных путей протекания реакции электровосстановления. При их выводе предполагалось, что ток (i) распределяется между двумя частными реакциями — выделением водорода (i_1) и восстановлением органического или неорганического вещества (i_2) и что поверхностные концентрации реагирующих веществ пропорциональны объемам.

1. Электронный механизм электровосстановления

Для случая восстановления электронами частные токи могут быть заданы следующими выражениями*:

$$i_1 = k_1 c_{\text{II}} \cdot e^{-\alpha_1 F \varepsilon / RT} \quad \text{и} \quad i_2 = k_2 c_{\text{R}} e^{-\alpha_2 F \varepsilon / RT}. \quad (6)$$

Общий ток равен

$$i = i_1 + i_2 = k_1 c_{\text{II}} \cdot e^{-\alpha_1 F \varepsilon / RT} + k_2 c_{\text{R}} e^{-\alpha_2 F \varepsilon / RT} \quad (7)$$

или

$$i = k_1 c_{\text{II}} \cdot e^{-\alpha_1 F \varepsilon / RT} \left(1 + \frac{k_2 c_{\text{R}}}{k_1 c_{\text{II}}} e^{(\alpha_1 - \alpha_2) F \varepsilon / RT} \right), \quad (8)$$

а потенциал катода

$$\varepsilon = \text{const}_1''' - \frac{RT}{\alpha_1 F} \ln i + \frac{RT}{\alpha_1 F} \ln c_{\text{II}} + \frac{RT}{\alpha_1 F} \ln \left(1 + \frac{k_2 c_{\text{R}}}{k_1 c_{\text{II}}} e^{(\alpha_1 - \alpha_2) F \varepsilon / RT} \right). \quad (9)$$

Если весь или большая доля тока идет на восстановление, то уравнение (9) упрощается:

$$\varepsilon = \text{const}_1 - \frac{RT}{\alpha_2 F} \ln \frac{i}{c_{\text{R}}}. \quad (10)$$

При заданном содержании восстанавливаемого вещества перенапряжение можно представить как следующую функцию от концентрации водородных ионов**:

$$\eta = \text{const}_1' + \frac{RT}{\alpha_2 F} \ln \frac{i}{c_{\text{R}}} + \frac{RT}{F} \ln c_{\text{II}}. \quad (11)$$

На практике важной величиной является так называемая деполаризация, т. е. изменение (обычно снижение) потенциала при переходе от реакции выделения водорода к реакции восстановления ($\Delta \varepsilon$). При сделанных выше допущениях можно получить следующее уравнение для деполаризации:

$$\Delta \varepsilon = \text{const}_1'' + \frac{RT}{\alpha_2 F} \ln c_{\text{R}} + \frac{RT}{F} \left(\frac{1}{\alpha_1} - \frac{1}{\alpha_2} \right) \ln i - \frac{RT}{\alpha_1 F} \ln c_{\text{II}}. \quad (12)$$

* Выражение для i и уравнения (6) и (7) будут иными, если скорость выделения водорода определяется не разрядом ионов водорода, а рекомбинацией его атомов.

** Так как для большинства органических и многих неорганических окислительно-восстановительных реакций равновесный потенциал зависит линейно от рН раствора с коэффициентом наклона, равным b_0 .

Следовательно, при электронном механизме соответствующий реакции восстановления потенциал (если она протекает с высоким выходом по току) не зависит от рН. Сопровождающая эту реакцию поляризация возрастает с увеличением концентрации водородных ионов, а деполяризация становится менее заметной. Из уравнений (6) и (7) следует, кроме того, что доля тока, идущая на реакцию электровосстановления, должна уменьшаться с ростом концентрации водородных ионов.

2. Электровосстановление за счет ионов водорода

В этом случае частные токи можно выразить следующими уравнениями:

$$i_1 = k_1 c_{\text{H}} \cdot e^{-\alpha_1 F \epsilon / RT} \quad \text{и} \quad i_2 = k_2 c_{\text{R}} c_{\text{H}} \cdot e^{-\alpha_2 E \epsilon / RT}. \quad (13)$$

При допущении преимущественного протекания реакции восстановления из (13) получаются следующие уравнения:

$$\epsilon = \text{const}_2 - \frac{RT}{\alpha_2 F} \ln \frac{i}{c_{\text{R}}} + \frac{RT}{\alpha_2 F} \ln c_{\text{H}}, \quad (14)$$

$$\eta = \text{const}_2' + \frac{RT}{\alpha_2 F} \ln \frac{i}{c_{\text{R}}} - \frac{RT}{F} \left(\frac{1}{\alpha_1} - 1 \right) \ln c_{\text{H}}. \quad (15)$$

и

$$\Delta \epsilon = \text{const}_2'' + \frac{RT}{\alpha_2 F} \ln c_{\text{R}} + \frac{RT}{F} \left(\frac{1}{\alpha_1} - \frac{1}{\alpha_2} \right) \ln i + \frac{RT}{F} \left(\frac{1}{\alpha_2} - \frac{1}{\alpha_1} \right) \ln c_{\text{H}}. \quad (16)$$

Так как во многих случаях $\alpha_1 \approx \alpha_2$, то

$$\Delta \epsilon = \text{const}_2'' + \frac{RT}{\alpha_2 F} \ln c_{\text{R}}. \quad (17)$$

Следовательно, когда скорость электровосстановления определяется скоростью присоединения иона водорода к восстанавливаемой частице, потенциал электрода зависит от концентрации водородных ионов в той же степени, что и от плотности тока. Поляризация также является функцией рН, в то время как деполяризация практически не изменяется с концентрацией водородных ионов. Распределение тока между двумя возможными реакциями (выделение водорода и электровосстановление) и выход по току продукта восстановления зависит от рН раствора лишь постольку, поскольку α_1 отличается от α_2 , т. е. обычно в очень малой степени.

3. Электровосстановление за счет адсорбированных атомов водорода

Для металлов, на которых рекомбинация протекает медленно, и где в качестве восстанавливающего агента выступают адсорбированные атомы водорода, необходимо считать в общем случае с тем, что объемные и поверхностные концентрации атомарного водорода не совпадают. В связи с этим в уравнения для частных токов вводится фактор β ($0 < \beta < 1$):

$$i_1 = k_1 c_{\text{H}}^{2\beta} \quad \text{и} \quad i_2 = k_2 c_{\text{R}} c_{\text{H}}^{2\beta}. \quad (18)$$

Из (18) и выражения для равновесного потенциала водородного электрода можно получить следующее уравнение для потенциала:

$$\epsilon = \text{const}_3''' + \frac{RT}{F} \ln c_{\text{H}} - \frac{RT}{2\beta F} \ln \frac{i}{1 + \frac{k_2}{k_1} c_{\text{R}}} \quad (19)$$

или если $\frac{k_2}{k_1} c_R \gg 1$, т. е. если весь водород расходуется на восстановление

$$\varepsilon = \text{const}_3 + \frac{RT}{F} \ln c_H - \frac{RT}{2\beta F} \ln \frac{i}{c_R}, \quad (20)$$

$$\eta = \text{const}_3' + \frac{RT}{2\beta F} \ln \frac{i}{c_R}, \quad (21)$$

$$\Delta\varepsilon = \text{const}_3'' + \frac{RT}{2\beta F} \ln c_R. \quad (22)$$

В этом случае потенциал электрода под током должен изменяться с рН по тому же закону, что и для равновесного потенциала водородного электрода. Поляризация, деполяризация, выход по току органического вещества и скорость реакции электровосстановления (при заданной поляризации) не должны зависеть от концентрации водородных ионов*.

Таким образом, характер зависимости скорости реакции электровосстановления (и соответствующего ей потенциала электрода) от рН должен быть тесно связан с природой катодного выделения водорода на данном металле**. Экспериментальное исследование этой зависимости может дать необходимый материал для выяснения природы гидрирующего агента в каждом конкретном случае.

Кроме непосредственного влияния изменения рН на кинетику электровосстановления, в известных случаях можно ожидать его влияния на электродную реакцию вследствие смещения диссоциационного таутомерного или гидратационного равновесия восстанавливаемых частиц [44, 45]. При определенных условиях кинетика электровосстановления определяется скоростью образования недиссоциированных частиц из анионов кислоты и ионов водорода, которая тоже зависит от рН. Все эти возможные пути необходимо, конечно, учитывать при обсуждении природы реакции электровосстановления***.

Различные в природе восстанавливающих агентов на металлах с разным механизмом перенапряжения водорода является одной из возможных причин часто наблюдающегося избирательного восстановления органических веществ.

В настоящее время уже имеются опытные данные, подтверждающие сформулированные выше положения о связи между механизмом перенапряжения водорода и природой частиц, непосредственно осуществляющих протекание реакций электровосстановления. Так, рядом исследователей [46, 47] было показано, что восстановление кислорода на катодах из ртути и серебра протекает по электронному механизму. Об этом свидетельствует, в частности, независимость скорости реакции при постоянном потенциале от концентрации водородных ионов. На ртутных катодах восстановление нитробензола и ацетона совершается за счет ионов водорода, активированных в двойном слое [28, 29, 48]. Это следует прежде всего из зависимости потенциала и поляризации от рН, соответствующей той, которая дается уравнениями (14) — (17). В то же время на катодах I группы восстановление нитробензола и кислорода протекает за счет реакции с адсорбированным атомарным водородом, а ацетон в этом случае вообще не восстанавливается [28, 29, 48, 49]. То, что нитробензол восстанавливается именно адсорбированными атомами водорода, следует из величины b_k и характера зависимости потенциала и поляризации от рН, отвечающего уравнением

* П. Д. Луковцев справедливо обращает внимание на неточность, допущенную на стр. 1690 [1], где следовало бы добавить, что речь идет о скорости реакции при постоянной поляризации. Нужно отметить, что в выводе П. Д. Луковцева: «З. Утверждение Л. Н. Антропова о том, что в случае участия адсорбированных атомов водорода в определяющей стадии скорость реакции электровосстановления не должна зависеть от рН — неверно» допущена подобная же неточность; в нем следовало бы добавить, что речь идет о скорости реакции при постоянном потенциале. Однако основным пороком этого вывода П. Д. Луковцева, ради доказательства которого он даже выводит уравнения, уже использовавшиеся в наших работах, является то, что в нем опровергаются утверждения, хотя и приписанные мне, но личного общего с моими взглядами не имеющие. В этом нетрудно убедиться, просмотрев обсуждение опытных данных по электровосстановлению нитробензола на Рт- и Нг-атомах [23].

** Отсюда вытекает ошибочность общего замечания П. Д. Луковцева о том, что «Данные по электровосстановлению органических веществ могут иметь непосредственное отношение к вопросу о механизме выделения водорода только в том случае, когда первичной стадией процесса восстановления является выделение водорода в каком-либо активном состоянии».

*** П. Д. Луковцевым отмечен лишь первый из указанных эффектов (смещение диссоциационного равновесия), необходимость и способ учета которого настолько ясны, что вряд ли есть надобность в каких-либо общих замечаниях по этому поводу.

(19 ÷ (22)). Кроме того, указанный механизм восстановления подтверждается данными опытов по измерению деполяризационного эффекта при различных условиях.

Заключение об участии адсорбированных атомов водорода в электровосстановлении кислорода на Pt и Pd было сделано на основании величины наклона b_k (равной 0,05 ÷ 0,06) и независимости перенапряжения от pH. Этот же механизм восстановления на металлах I группы подтверждается и некоторыми другими исследованиями [50—52].

Таким образом, данные опытов по электровосстановлению органических и неорганических веществ указывают на существование тесной связи между механизмом катодного восстановления и природой перенапряжения при выделении водорода.

ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МЕТАЛЛОВ И ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА

Известно, что металлы в зависимости от величины поляризации и характера катодных осадков, образующихся в процессе электролиза растворов простых солей, могут быть разбиты на две группы [53].

К одной группе относятся Fe, Ni и Co. Их катодное выделение сопровождается высокой поляризацией и приводит к мелкокристаллическим осадкам, обладающим значительными внутренними напряжениями.

Большинство других металлов — Cu, Zn, Cd, Pb и Ag — выделяется при потенциалах, не очень далеких от равновесных. Их электролитические осадки отличаются более грубой структурой и почти полным отсутствием внутренних напряжений. Эти металлы образуют другую группу.

Каждую из указанных групп можно, в свою очередь, разбить на две подгруппы [54]. Так, Fe и Ni образуют подгруппу Ia, а Co, выделяющийся с более низкой поляризацией, — подгруппу Ib. Zn и Cu следует отнести к подгруппе IIa, а Cd, Pb и Ag (поляризация при выделении которых близка к нулю) — к подгруппе IIб.

Вряд ли различное поведение металлов при электрокристаллизации можно непосредственно связать [54] с энергиями гидратации их ионов и прочностью соответствующих решеток. Это вытекает из табл. 2, где приведены значения энергий гидратации [55] (II), работ удаления ионов из кристаллической решетки * (Y), а также разности $Y - II$.

Таблица 2

И о н	Fe ⁺⁺	Co ⁺⁺	Ni ⁺⁺	Cu ⁺⁺	Zn ⁺⁺	Ag ⁺	Cd ⁺⁺	Pb ⁺⁺
Энергия ккал/г-ион								
II	467	470	485	403	528	109	476	355
Y	430	409	472	535	460	131	432	371
Y — II	— 37	— 61	— 13	132	— 67	22	— 44	16

Из табл. 2 следует, например, что II, Y, и Y — II оказываются почти одинаковыми для Fe и Cd, т. е. для металлов, весьма различных как по величине поляризации, так и по структуре катодных осадков. В связи с этим представляется наиболее правильным искать объяснения причин различного поведения металлов при электрокристаллизации в конкретных условиях протекания самого процесса.

Прежде всего нельзя не обратить внимания на то обстоятельство, что распределение металлов между двумя группами, основанное на особенностях их электроосаждения, совпадает с их распределением на две группы по величине и природе перенапряжения водорода. Маловероятно, чтобы это совпадение было случайным и естественно поэтому искать связи между процессами электрокристаллизации металлов и процессами катодного выделения водорода, тем более что влияние водорода на электроосаждение металлов железной группы отмечалось многими исследователями [56—59].

Так как для металлов I группы стадия рекомбинации протекает медленно и определяет, повидимому, скорость всего процесса выделения водорода, то на поверхности этих металлов в ходе электрокристаллизации всегда присутствует избыточный адсорбированный водород. Последний, не имея возможности беспрепятственно удалиться в виде молекул, внедряется в осадки металлов, частично образуя твердые растворы [60, 61]. Присутствие водорода на поверхности растущего осадка приводит к повышению энергии активации разряда металлических ионов, выделяющихся на чуже-

* Значения Y рассчитаны по табличным термодинамическим данным.

родной поверхности. Это находит свое отражение в высокой химической поляризации, присущей металлам железной группы. Разряд на чужеродной поверхности и избыточная энергия, которой должны обладать при этом высаживающиеся ионы, приводит к созданию неустойчивой кристаллической решетки, с параметрами, отличающимися от нормальных. Последующий переход к более устойчивой решетке сопровождается сжатием осадка, характерным для Fe, Ni и Co.

Напротив, на Zn, Cd, Pb и других металлах II группы рекомбинация протекает со значительной скоростью, и поверхность их осадков оказывается свободной от адсорбированного водорода. Его тормозящее действие здесь не может проявиться, и поляризация при выделении этих металлов должна быть низкой. Параметры кристаллической решетки в этих условиях не должны заметно отличаться от нормальных, что исключает возникновение внутренних напряжений.

Эти же представления позволяют истолковать некоторые более частные закономерности, установленные при изучении электрокристаллизации металлов. Найдено [62—64], например, что при наложении переменного тока наблюдается снижение поляризации, увеличение размеров отдельных зерен, сокращение пористости и уменьшение внутренних напряжений, присущих электролитическим осадкам металлов железной группы. Для металлов, выделение которых сопровождается низкой поляризацией, действие переменного тока проявляется в меньшей степени. Эти эффекты становятся достаточно заметными лишь в тех случаях, когда напряжение или сила переменного тока оказываются не меньшими, чем у постоянного.

Явления, наблюдающиеся при наложении переменного тока, могут быть отнесены за счет более или менее полного освобождения растущего осадка от водорода, удаляющегося при каждом анодном толчке. Разряд ионов металла в этом случае происходит на частично очищенной поверхности. Так как снятие водорода возможно лишь при достижении соответствующего потенциала, то эффект переменного тока должен обнаруживаться только в том случае, когда его напряжение достаточно для смещения потенциала электрода в сторону необходимых положительных значений. Подобное же действие могут вызвать периодические изменения направления постоянного тока и кратковременные его выключения [59].

Снижение пористости катодных осадков и уменьшение поляризации при выделении Ni, вызываемые действием ультразвуковых колебаний [65—67], также могут быть поставлены в связь с удалением водорода [31, 67].

Во всех рассмотренных случаях, помимо влияния водорода, необходимо, конечно, считать с пассивационными явлениями. Легкая пассивируемость металлов железной группы рассматривается иногда как наиболее вероятная причина их высокой катодной поляризации. Действительно, образование пассивирующей пленки на поверхности растущего осадка приводит качественно к тому же результату, что и экранирование ее адсорбированным водородом. Здесь разряд ионов металла будет также проходить на чужеродной поверхности и требовать повышенной энергии активации. Необходимо, однако, отметить, что пассивация катода, играющая, без сомнения, важную роль при электролитическом осаждении Fe, Ni и Co, проявляется не в меньшей степени и при катодном выделении других металлов, например Pb и Ag, и не может поэтому быть причиной особого положения металлов железной группы.

Наряду с тормозящим влиянием водорода и пассиваторов, при электрокристаллизации могут иметь место и явления, приводящие к облегчению разряда ионов металла и к снижению поляризации. Подобные явления уже были констатированы [16, 17] при изучении процесса выделения водорода на металлах, нулевые точки которых лежат в области потенциалов, отвечающих катодному образованию водорода. Было установлено, что при переходе через нулевую точку наблюдается резкое изменение η , которое на положительно заряженной поверхности катода оказывается на несколько десятых вольт ниже по сравнению с отрицательно заряженной. Причину этого можно видеть в адсорбции анионов, образующих поверхностную сетку, отрицательный заряд которой облегчает разряд положительно заряженных гидроксониевых ионов.

Оценку возможности проявления активационного эффекта в условиях электрокристаллизации можно провести при помощи сопоставления нулевых точек ($\epsilon_{q=0}$) металлов, их равновесных потенциалов (ϵ^0) и потенциалов под током (ϵ_i). Все эти данные приведены в табл. 3; в ней указаны также разности $\Delta\epsilon_1 = \epsilon^0 - \epsilon_{q=0}$ и $\Delta\epsilon_2 = \epsilon_i - \epsilon_{q=0}$, которые определяют знак и, с известным приближением, величину заряда поверхности металла в равновесном состоянии ($\Delta\epsilon_1$) и при прохождении тока ($\Delta\epsilon_2$).

Из табл. 3 следует, что в условиях электрокристаллизации знак заряда, поверхность металла обычно не меняется (исключение составляет, по видимому, Co) и совпадает со знаком заряда, присущим металлу, находящемуся в равновесии с собственными ионами. При этом Fe, Ni, Zn и, вероятно, Cu оказываются заряженными отрицательно по отношению к раствору, а Cd, Pb, Ag и, возможно, Co — положительно. Созданию анионной активирующей сетки и связанного с ней облегчения разряда можно ожидать поэтому только для Cd, Pb, Ag и Co.

Учет эффектов активирования и торможения позволяет дать естественное истолкование распределению металлов между четырьмя подгруппами.

Таблица 3

ε \ Me	Fe	Co	Ni	Zn	Cu	Cd	Pb	Ag
ε^0	-0,41	-0,27	-0,28	-0,76	+0,34	-0,40	-0,13	+0,80
$\varepsilon_{q=0}$	+0,05*	-0,5*	+0,29*	-0,63 [70-71]	+0,49*	-0,90 [72]	-0,69	+0,05
$\varepsilon_i = 1\lambda / \text{ДМ}^2$	-0,85	-0,52	-0,72	-0,82	+0,26	-0,42	-0,15	+0,78
$\Delta\varepsilon_1$	-0,46	+0,23	-0,57	-0,13	-0,15	+0,5	+0,56	+0,75
$\Delta\varepsilon_2$	-0,82	-0,02	-0,99	-0,19	-0,23	+0,48	+0,54	+0,74

* Как было недавно показано [68], между нулевыми точками и работами выхода ϕ существует соотношение:

$$\varepsilon_{q=0} = -4,25 + 0,86 \phi,$$

позволяющее рассчитывать значения потенциалов нулевых зарядов. При помощи подобного уравнения [69] определены приведенные в таблице нулевые точки Fe, Co, Ni и Cu.

Высокая поляризация при выделении Fe и Ni (группа Ia) обуславливается с этой точки зрения тем, что здесь проявляется лишь тормозящий эффект. Более низкая поляризация, отличающая Co (подгруппа Ib) от других металлов железной группы, связана с тем, что здесь наряду с тормозящим эффектом происходит и активирование разряда благодаря созданию анодной сетки. Осаждение Zn и, вероятно, Cu (подгруппа Ia) протекает, повидимому, при условиях, когда отсутствуют оба эффекта. Ничтожно малая поляризация, сопровождающая выделение Cd, Pb и Ag (группа IIb) становится понятной, если учесть, что для этих металлов отсутствует тормозящий эффект, а эффект анодной активации должен быть особенно заметным благодаря весьма положительному заряду поверхности.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА

При исследовании зависимости η от pH необходимо считаться с неодинаковым состоянием поверхности, на которой происходит выделение водорода из растворов различного состава. Изменение состояния поверхности, в частности изменение степени развития (растворивание) ее при переходе от одного раствора к другому, появляется при предварительной обработке электрода как результат различной скорости растворения металла.

При коррозионных исследованиях, например при рассмотрении влияния pH на процесс коррозии, изучению подвергается именно зависимость скорости растворения металла от концентрации водородных ионов, что до известной степени устранило это затруднение.

Как было недавно показано [73], зависимость скорости коррозии от pH может быть выражена уравнениями:

$$\lg j = \lg j_0 - \frac{b_0}{b_a + b_k} \text{pH} = \lg j_0 - \gamma_I \text{pH}, \quad (23)$$

$$\lg j = \lg j_0 - \frac{b_k}{b_a + b_k} \text{pH} = \lg j_0 - \gamma_{II} \text{pH}, \quad (24)$$

в которых j_0 и j — скорость коррозии (в единицах силы тока) при pH = 0 и при данном ее значении, $b_0 = \frac{RT}{F} \ln 10$, b_a и b_k — наклоны полулогарифмических прямых соответственно для анодного растворения корродирующего металла и катодного выделения водорода.

При этом уравнение (23) соответствует тому случаю, когда лимитирующей стадией при выделении водорода является рекомбинация, а уравнение (24) выводится в предположении замедленности разряда. Так как $b_0 \neq b_k$ (причем обычно $b_k > b_0$), то сопоставление наклона опытных прямых $\lg j - \text{pH}$ с γ_I и γ_{II} , рассчитанными по уравнениям (23) и (24), может служить одним из критериев для суждения о природе перенапряжения водорода.

В цитированной статье [73] было показано, что для Fe^* и Ni $\gamma_{\text{он}}$ примерно в два раза меньше, чем γ_{II} , и почти совпадает с γ_{I} , а для Zn , $\gamma_{\text{он}}$ почти в три раза больше, чем γ_{I} , и близка к γ_{II} . Очевидно, что это, в согласии с другими опытными данными, говорит о различной природе перенапряжения водорода на Fe и Ni , с одной стороны (замедленность рекомбинации), и на Zn — с другой (замедленность разряда).

ВЫВОДЫ

1. Протекание многих электрохимических процессов (реакции электровосстановления, процессы электрокристаллизации и коррозии металлов и т. д.) должно находиться в связи не только с величиной перенапряжения водорода, но и с его природой.

2. Большинство металлов может быть распределено между двумя группами, различающимися по природе перенапряжения. На металлах I группы (Fe , Co , Ni , Pt и др.) перенапряжение обусловлено замедленностью рекомбинации водородных атомов, на металлах II группы (Hg , Pb , Zn , Cd и др.) — замедленностью разряда водородных ионов.

3. Определенные заключения о природе перенапряжения можно получить при использовании ряда критериев. В случае Pb - и Ni -катодов применение их приводит к заключению о замедленном протекании рекомбинации.

4. Специальные опыты и расчеты показывают, что изменение перенапряжения водорода с pH , наблюдающееся в случае Ni -катодов, может быть отнесено не за счет прямого влияния концентрации водородных ионов на кинетику их разряда, а за счет изменения состояния поверхности металла при переходе от одного раствора к другому.

5. Электровосстановление может протекать по-разному на катодах I и II групп. На металлах I группы скорость реакции электровосстановления может определяться либо присоединением электронов, либо присоединением адсорбированных атомов водорода. На металлах II группы скорость реакции электровосстановления может определяться присоединением либо электронов, либо ионов водорода, активированных в двойном слое в процессе разряда.

6. О механизме реакций электровосстановления и о природе восстанавливающих частиц можно судить путем исследования влияния pH на кинетику восстановления. Изученные с этой точки зрения реакции восстановления кислорода и некоторых органических веществ подтверждают предположения об особенностях восстановления на катодах I и II групп.

7. Величина поляризации и структура металлических осадков находятся в тесной связи с природой перенапряжения водорода и положением нулевой точки металла, определяющих возможность появления тормозящих и активирующих эффектов. При выделении Fe и Ni имеется возможность проявления только тормозящего эффекта, что обуславливает высокую поляризацию. При осаждении Cd , Pb и Ag не наблюдается тормозящего эффекта; их выделение облегчается активирующим действием поверхностной анионной сетки и поляризации близка к нулю.

8. Распределение металлов между двумя группами находит свое отражение и в коррозионных процессах, появляясь, в частности, в различной степени изменения скорости их растворения при изменении pH раствора.

Новочеркасский политехнический
институт им. Серго Орджоникидзе

Поступила
18.III.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Антропов, Журн. физ. химии, 26, 1668, 1952.
2. Н. Д. Луковцев, Журн. физ. химии, 27, 1245, 1953.
3. Л. И. Антропов, Труды Ереванск. политех. ин-та, 2, 71, 1946.
4. Л. И. Антропов, Труды II Всесоюзной конференции по электрохимии, Киев, 1949, стр. 138.
5. G. Horiuti, J. Okamoto, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, 28, 231, 1936.
6. L. Hammett, Tr. Farad. Soc. 29, 770, 1933.
7. М. А. Ломкарев, О. А. Есенин, Журн. физ. химии, 11, 410, 1938.

* В неучтенной ранее работе [74] найдена следующая зависимость скорости коррозии (P) от средней активности ($a_{\pm}$) серной кислоты: $p = ka_{\pm}^{0,66}$ или $\lg p = \lg k + 0,66 \lg a_{\pm}$. Величина наклона в этом уравнении находится в хорошем согласии с γ_{I} , рассчитанным в предположении замедленности рекомбинации при учете различия между средней активностью кислоты и соответствующим ей значением pH .

8. П. Д. Луковцев, Журн. физ. химии, 21, 589, 1947.
9. А. П. Фрумкин, Журн. физ. химии, 10, 568, 1937.
10. J. O. M. Boskris, Zs. Elektrochem., 55, 105, 1951.
11. Н. Н. Робозевич соотр., Журн. физ. химии, 6, 308, 1935; 7, 645, 1936; 13, 326, 1939; 20, 653, 1946.
12. А. П. Фрумкин, Zs. phys. Chem., 164, 121, 1933.
13. J. O. M. Boskris, Journ. Electrochem. Soc., 99, 3660, 1952.
14. G. Okamoto, J. Horiuti, K. Hirota, Sc. Pap. Inst. Phys. chem. Res. Tokyo, 29, 223, 1936.
15. М. П. Темкин, Журн. физ. химии, 15, 256, 1941.
16. Я. М. Колотыркин, А. А. Медведева, Журн. физ. химии, 25, 1355, 1951.
17. Я. М. Колотыркин, А. А. Медведева, Журн. физ. химии, 27, 1344, 1953.
18. М. П. Темкин, Журн. физ. химии, 22, 1081, 1948.
19. М. П. Темкин, Труды Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 243.
20. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 24, 888, 1950.
21. С. В. Горбачев, А. В. Измайлов, Журн. физ. химии, 25, 1384, 1951.
22. С. В. Горбачев, Е. И. Старостенко, Журн. физ. химии, 26, 624, 802, 1952.
23. С. В. Горбачев, Труды Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 243.
24. L. Hammett, Journ. Amer. Chem. Soc., 46, 7, 1924.
25. С. Кногг, Zs. Elektroch., 42, 669, 1936.
26. А. П. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, В. Н. Кабанов, Кинетика электрохимических процессов, Изд-во МГУ, 1952.
27. J. O. M. Boskris, A. Agram, Trans. Farad. Soc., 48, 145, 1952.
28. Л. И. Антропов, П. Т. Ваграмян, Журн. физ. химии, 25, 409, 1951.
29. П. Т. Ваграмян, А. И. Антропов, Журн. физ. химии, 25, 419, 1951.
30. S. Schuldiner, Journ. Electrochem. Soc., 99, 488, 1952.
31. O. Jeager, T. Osoy, F. Novotcka, Journ. Phys. Chem. 57, 268, 1953.
32. П. И. Доллин, Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 14, 886, 1940.
33. В. Л. Хейфец, Н. Е. Полякова, Журн. физ. химии, 23, 801, 1949.
34. П. И. Доллин, Б. В. Эршлер, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 14, 916, 1940.
35. J. O. M. Boskris, 20, 614, 1952.
36. J. O. M. Boskris, E. Rotter, J. Electrochem. Soc., 99, 169, 1952.
37. П. Д. Луковцев, С. Д. Левина, А. П. Фрумкин, Журн. физ. химии, 13, 917, 1939.
38. А. Э. Легран, С. Д. Левина, Журн. физ. химии, 14, 211, 1940.
39. G. Okamoto, Journ. Fac. Sc. Hokkaido Univ. (3), 2, 115, 1937.
40. J. Horiuti, G. Okamoto, Bull. Chem. Japan, 13, 216, 1938.
41. М. А. Лоникарев, А. М. Озеров, Журн. прикл. химии, 24, 597, 1951.
42. П. Д. Луковцев, С. Д. Левина, Журн. физ. химии, 21, 599, 1947.
43. С. Глестон, Введение в электрохимию, ИИЛ, 1951.
44. М. Б. Нейман, М. И. Гербер, Журн. анализ. химии, 2, 135, 1947.
45. С. Г. Майрановский, М. Б. Нейман, ДАН, 82, 93, 1952.
46. В. С. Багоцкий, Л. Д. Мотов, ДАН, 71, 501, 1950.
47. А. Н. Красильников, Журн. физ. химии, 26, 216, 1952.
48. А. С. Оганесян, Диссертация, Ереван, 1950.
49. Т. П. Белина, Диссертация, Москва, 1953.
50. Д. В. Сокольский, В. А. Друзь, Журн. физ. химии, 26, 364, 1952.
51. Н. Г. Пермитинова, А. И. Шлыгин, Журн. физ. химии, 26, 956, 1952.
52. А. И. Шлыгин, Труды Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 322.
53. В. Н. Лайнер, Н. Т. Кудрявцев, Основы гальваностенции, т. I, Металлургиздат, 1953.
54. М. Фольмер, Журн. физ. химии, 5, 319, 1934.
55. А. Ф. Капустинский, С. И. Даркин, Б. М. Якушевский, Журн. физ. химии, 27, 433, 1953.
56. Г. С. Воздвиженский, Журн. прикл. химии, 20, 818, 1255, 1947; 21, 1948.
57. М. И. Полукаров, Журн. прикл. химии, 21, 611, 1948.
58. Ж. Биллитер, Основы гальванотехники, ОНТИ, 1937.
59. А. В. Рыкова, статьи в Сборнике «Исследование коррозии металлов под напряжением» Мангиз, 1953, стр. 47, 85.
60. Ю. В. Баймаков, Л. М. Евланников, Журн. физ. химии, 25, 483, 1951.
61. Ю. В. Баймаков, М. И. Замоторин, Труды совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 125.
62. Г. Т. Бахвалов, Труды II конференции по теоретич. и прикл. электрохимии, Киев, 1949, стр. 200.

63. А. Т. Ваграмян, А. А. Сутягина, Изв. АН СССР, ОХИ, № 3, 410, 1952.
64. V. Marchese, Journ. Electrochem. Soc., 99, 38, 1952.
65. F. Müller, H. Küss, Helv. Chim. Acta, 33, 217, 1950.
66. Б. Б. Кудрявцев, Применение ультразвука в физико-химических исследованиях, ГИТТЛ, 1952.
67. С. М. Кочергин, П. И. Терпиловский, Журн. физ. химии, 27, 394, 1953.
68. Р. М. Васенин, Журн. физ. химии, 27, 878, 1953.
69. Л. И. Антропов, Сборник трудов Н. П. И., Промстройиздат, № 26/28, 1954.
70. П. А. Ребиндер, Е. К. Венстрем, Журн. физ. химии, 7, 754, 1936; ДАН, 68, 329, 1949.
71. С. В. Карпачев, А. Г. Стромберг, Журн. физ. химии, 7, 754, 1936; 17, 1, 1943; 18, 47, 1944.
72. Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 24, 337, 1950.
73. Л. И. Антропов, Журн. физ. химии, 27, 1631, 1953.
74. С. К. Новиков, Уч. зап. нед. ин-та им. В. И. Ленина, 44, 42, 1947.