

ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА НИКЕЛЕ

Л. М. Елина, Т. И. Борисова и Ц. И. Залкинд

Процессы, идущие на никелевом электроде при выделении на нем кислорода, изучаются уже в течение многих лет [1—6]. Аноднополяризованный никелевый электрод представляет большой интерес, так как является одним из наиболее распространенных анодов в процессе электролиза воды и широко используется в аккумуляторной промышленности в качестве анода щелочного аккумулятора.

Общим недостатком работ по изучению процесса выделения кислорода и механизма кислородного перенапряжения является то, что авторы делали заключение о механизме кислородного перенапряжения, исходя в основном лишь из найденной ими кинетической зависимости между плотностью тока и потенциалом. При этом определяющим в выборе того или иного механизма процесса являлась величина коэффициента перед логарифмом плотности тока. При этом совершенно не учитывался тот факт, что при потенциалах выделения кислорода на поверхности электрода образуются поверхностные окислы, которые несомненно влияют на процесс выделения кислорода. В ряде работ нашей лаборатории была показана определяющая роль поверхностных кислородных соединений в реакциях электрохимического выделения кислорода [7], фотоэлектрохимических процессах [8] и реакциях анодного окисления [9].

Современная электрохимия располагает целым рядом методов, разработанных преимущественно советскими электрохимиками, которые позволяют глубже проникнуть в существо процессов, идущих при выделении кислорода. К этим методам относятся: 1) изучение зависимости перенапряжения от плотности поляризующего тока; 2) снятие кривых заряжения; 3) исследование состояния поверхности электрода методом переменного тока; 4) изучение характера спада перенапряжения после выключения поляризующего тока; 5) фотоэлектрохимический метод; 6) метод радиоактивных индикаторов.

В данной работе сделана попытка разобраться в механизме кислородного перенапряжения на никеле, используя первые четыре из вышеупомянутых методов, которые дали нам сведения о состоянии поверхности электрода в процессе электролиза, о характере скачка потенциала, обуславливающего перенапряжение, и общие кинетические закономерности изучаемого нами процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кривые кислородного перенапряжения

Снятие кривых зависимости перенапряжения от плотности тока проводилось в приборе, изображенном на рис. 1. Раствор готовился из химически чистой щелочи и перед опытом очищался в сосуде *D* на большом платинированном платиновом электроде *P* в атмосфере водорода. Затем раствор переводился в измерительную ячейку *B*, где насыщался азотом. Все измерения проводились в атмосфере азота. Испытуемый электрод *K* представлял собой стержень из спектрально чистого никеля диаметром 1,5 мм. Видимая поверхность электрода составляла 0,28 см². Электрод предварительно обезжиривался в кипящем растворе 4 *N* NaOH в течение 10 мин., затем тщательно промывался водой и непосредственно перед опытом равномерно зачищался стеклом и полировался стеклянной палочкой. Поляризация постоянным током осуществлялась при помощи электрода *A*. Электродом сравнения *C* служил водородный или окисносеребряный электрод в том же растворе.

Перед снятием кривой перенапряжения электрод подвергали длительной (~ 2 час.) анодной поляризации током, равным 100 mA/cm^2 . Кривые перенапряжения снимались в интервале плотностей тока от $6 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-1} \text{ A/cm}^2$. Полученные данные хорошо воспроизводились, кривые, снятые от больших плотностей к малым и обратно, практически совпадали.

На рис. 2 приведена кривая зависимости перенапряжения от логарифма плотности тока, снятая в 1 N растворе NaOH (верхняя кривая), и та же кривая после внесения поправок на омическое падение напряжения в растворе (нижняя кривая). Величина этих поправок определялась по кривым спада потенциала после размыкания тока, о чем будет сказано ниже.

Как видно из рисунка, в интервале плотностей тока от $6 \cdot 10^{-6}$ до $3 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ между η и $\lg i$ наблюдается прямолинейная зависимость, отвечающая уравнению Тафеля с коэффициентом $b = 35-40 \text{ mV}$. При дальнейшем увеличении плотности тока наклон кривой постепенно меняется, и устанавливается новая прямолинейная зависимость. Следует отметить, что на этом, втором, участке кривой до введения поправок на омическое падение напряжения в растворе значения коэффициента b зависели от положения измерительного сифона относительно электрода и от опыта к опыту менялись от 118 до 160 mV . Однако после внесения поправок на омическое падение напряжения в растворе получались хорошо воспроизводимые кривые с коэффициентом $b = 95-105 \text{ mV}$.

Полученные нами значения коэффициента b в интервале плотностей тока $6 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ удовлетворительно согласуются с результатами Л. И. Волчковой и А. И. Красильщикова [4] и В. Н. Фисейского и Я. И. Турьяна [5]. При более высоких плотностях тока наши данные ближе к данным В. Н. Фисейского и Я. И. Турьяна.

Нами исследовалась зависимость перенапряжения от концентрации щелочи. В табл. 1 даны значения перенапряжения в зависимости от плотности тока и концентрации щелочи. Приведенные значения усреднены из ряда опытов.

Данные табл. 1 показывают, что при плотностях тока, отвечающих первому участку кривой, перенапряжение не зависит от концентрации OH^- -ионов в растворе.

Несовершенства нашей установки для снятия кривых спада перенапряжения не позволили нам определить величины омического падения напряжения в разбавленных растворах при больших плотностях тока. Поэтому точных данных по значениям перенапряжения в $0,01 \text{ N}$ растворе

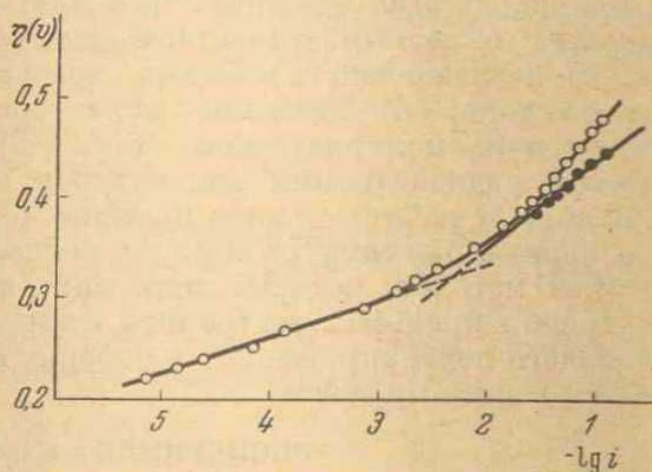


Рис. 2. Кривая кислородного перенапряжения на никелевом электроде в 1 N NaOH . $\circ$ — экспериментальные точки; $\bullet$ — после внесения поправок

Таблица 1

Концентр. щелочи NaOH	Величины перенапряжения в вольтах при плотностях тока в А/см ²					
	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$
5N	0,235	0,267	0,307	0,357	0,376	0,448
1N	0,230	0,267	0,300	0,356	0,374	0,446
0,1N	0,230	0,274	0,319	0,358	0,363	—
0,01N	0,211	0,260	0,312	—	—	—

и частично в 0,1 N при больших плотностях тока получить не удалось. На основании же имеющихся данных нельзя сделать какие-либо заключения о зависимости перенапряжения от концентрации OH'-ионов для второго участка кривой перенапряжения.

Наличие на кривой перенапряжения двух участков, отвечающих различной зависимости скорости выделения кислорода от потенциала, указывает на то, что стадии, определяющие скорость процесса на этих участках, различны.

Кривые заряжения никелевого электрода

Снятие кривых заряжения проводилось в том же приборе и на том же электроде, что и снятие кривых перенапряжения. Потенциал «свежезачищенного» никелевого электрода при погружении его в раствор составлял

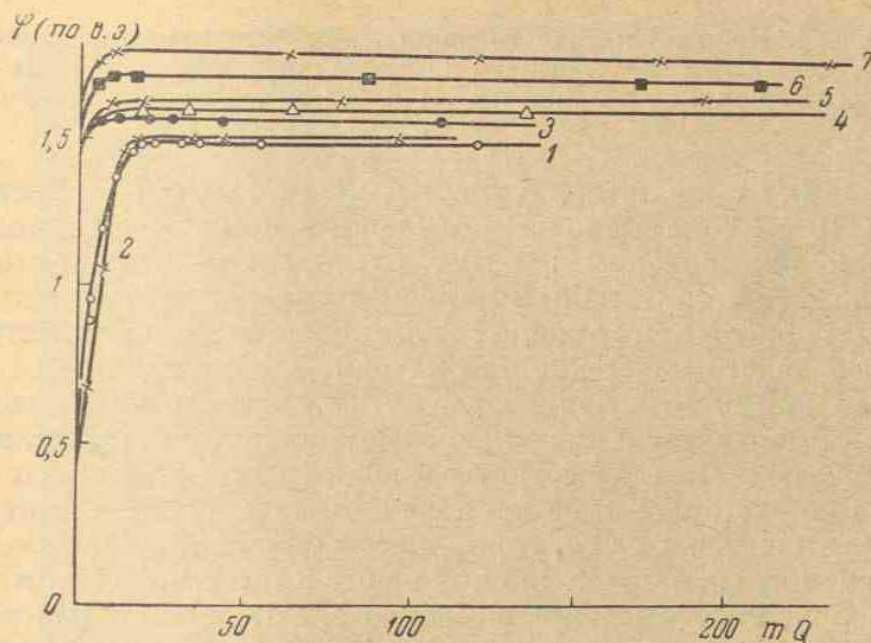


Рис. 3. Кривые анодного заряжения воздушно-окисленного никелевого электрода в 1 N NaOH. 1, ● — $1 \cdot 10^{-6}$ А/см²; 2, × — $1 \cdot 10^{-5}$ А/см²; 3, ○ — $1 \cdot 10^{-4}$ А/см²; 4, △ — $1 \cdot 10^{-3}$ А/см²; 5, ∇ — $5 \cdot 10^{-3}$ А/см²; 6, ■ — $1 \cdot 10^{-2}$ А/см²; 7, * — $1,7 \cdot 10^{-2}$ А/см²

0,3—0,4 V по отношению к нормальному водородному электроду в том же растворе*. Кривые анодного заряжения такого электрода в 1 N растворе NaOH токами разной плотности — от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1,7 \cdot 10^{-2}$ А/см² приведены на рис. 3. По оси абсцисс отложено количество электричества в милликулонах, по оси ординат — значения потенциала электрода. На кривых

* В дальнейшем все значения потенциалов даются по отношению к водородному электроду в том же растворе.

анодного заряжения наблюдается непрерывное возрастание потенциала вплоть до величины потенциала стационарного выделения кислорода. Емкость электрода, рассчитанная на участке кривой, отвечающем сравнительно быстрому росту потенциала, составляла примерно $10\,000\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Большое значение емкости указывает на то, что на участке кривой, предшествующем стационарному выделению кислорода, наряду с заряджением двойного слоя протекает процесс адсорбции кислорода.

На рис. 4 приведены кривые катодной поляризации, снятые сразу после различной по длительности анодной поляризации. На этих кривых имеется задержка в изменении потенциала при значении $1,38\text{--}1,40\text{ V}$.

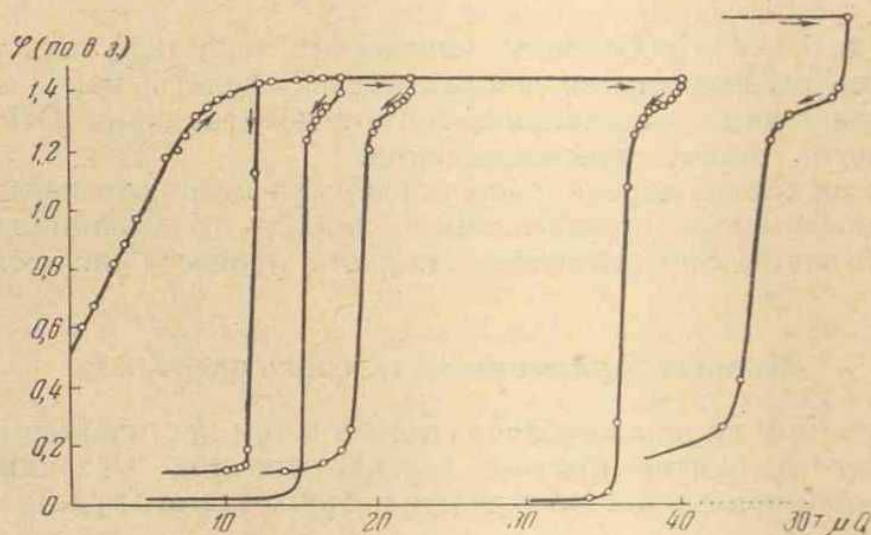


Рис. 4. Кривые катодного заряжения никелевого электрода, снятые после разной по длительности предварительной анодной поляризации $i_a = 1 \cdot 10^{-5}\text{ A}/\text{cm}^2$; $i_k = 5 \cdot 10^{-6}\text{ A}/\text{cm}^2$

Такому потенциалу по литературным данным [10, 11] соответствует восстановление Ni_2O_3 . Как видно из приведенных кривых, величина задержки при катодной поляризации зависит от длительности предварительной анодной поляризации. В табл. 2 приведены значения количества электричества, затраченного при анодной поляризации, и количества электричества, отвечающего задержке при катодной поляризации.

Как видно из таблицы, количество электричества, отвечающее катодной задержке, увеличивается с длительностью анодной поляризации, но всегда меньше количества электричества, введенного при анодной поляризации. Этот факт, а также отсутствие аналогичной задержки на кривых анодной поляризации указывают на то, что процессы окисления электрода и выделения кислорода идут одновременно при одном и том же значении потенциала. Наиболее вероятно, что эти процессы протекают через образование на поверхности высшего окисла никеля типа Ni_2O_4 или NiO_2 , или $\text{Ni}_2\text{O}_3(\text{O})$, известного в литературе [12], который неустойчив и распадается с выделением O_2 и образованием Ni_2O_3 .

При больших плотностях тока, когда потенциалы выделения кислорода отличаются от потенциала образования Ni_2O_3 на $0,3\text{--}0,4\text{ V}$, на кривых заряжения процессы окисления электрода и выделения кислорода можно наблюдать отдельно. Такие кривые снимались нами при помощи катодного осциллографа за время до 1 сек.

Нами был использован катодный осциллограф постоянного тока. Изменение потенциала подавалось на вертикальный вход осциллографа. Получающиеся кривые фотографировались. Для калибровки оси потенциалов на кадр пленки, помимо самой кривой заряжения, фотографировались две горизонтальные прямые, отвечающие определенному значению потенциала. Калибрование оси времени проводилось по кривой заряжения

конденсаторов известной емкости постоянной силой тока, время зарядки t рассчитывалось по формуле $t = \frac{C\Delta V}{I}$, где C — емкость конденсатора,

Таблица 2

Анодная поляризация		i А/см ²	Катодная поляризация	
i А/см ²	пропущенное количество электричества в милликуло- нах на 1 см ²		количество электричест- ва, соответ- ствующее за- держке потен- циала в мил- ликулонах на 1 см ²	потенциал начала за- держки в вольтах по в. э.
$2,58 \cdot 10^{-6}$	51	$2,58 \cdot 10^{-6}$	3,170	1,38
$9,9 \cdot 10^{-6}$	180	$1,10^{-6}$	2,980	1,38
$9,9 \cdot 10^{-6}$	360	$1,10^{-6}$	3,697	1,37
$1,1 \cdot 10^{-5}$ {	8,8	$5 \cdot 10^{-6}$ {	0,220	1,38
	13,7		1,630	1,38
	17,0		2,230	1,38
	22,0		2,820	1,38
	28,0		3,360	1,38
	39,0		3,690	1,38
$1 \cdot 10^{-3}$ {	1800,0	$3,3 \cdot 10^{-6}$ {	3,060	1,38
	3600		4,080	1,40
$5 \cdot 10^{-3}$ {	9000	$3,3 \cdot 10^{-6}$ {	3,415	1,39
	18000		3,660	1,40

ΔV — изменение напряжения на пластинах конденсатора за время t ,
 I — сила заряжающего тока.

На рис. 5 приведены две из полученных нами осциллограмм: на осциллограмме *a* приведена кривая анодного заряжения, на осциллограмме *б* — кривые анодного и катодного заряжения электрода.

Как видно на кривой анодного заряжения (осциллограмма *a*), сначала наблюдается быстрый рост потенциала, затем задержка при значении 1,44—1,47 В и снова подъем до значения потенциала стационарного выделения кислорода.

Аналогичная задержка (осциллограмма *б*) по потенциалу и величине наблюдалась и на кривой катодной поляризации. Величину задержки можно примерно оценить в 5—6 мК/см² видимой поверхности, т. е. она близка по величине к задержке на кривой катодной поляризации, снятой обычным методом после длительной анодной поляризации (см. табл. 2). Если учесть, что истинная поверхность нашего электрода, как показали измерения в переменном токе, приблизительно в 3,5 раза больше видимой, то величина этой задержки составляет $\sim 1,5$ мК/см². Примерно такую же величину задержки при анодном окислении никелевого электрода нашли Хиклинг и Спайс [11]. Этому количеству электричества отвечает образование нескольких (порядка пяти) слоев Ni_2O_3 ; если принять, что образование Ni_2O_3 идет через окисление NiO , находящегося на поверхности воздушноокисленного электрода, постоянная решетки Ni равна $3,54 \cdot 10^{-8}$, и решетка гранецентрированная.

Полученные кривые заряжения показали, что при плотностях тока, отвечающих первому участку кривой перенапряжения, процессы окисления электрода и выделения кислорода протекают одновременно при одном и том же значении потенциала. При плотностях тока, соответствующих второму участку кривой, процессы окисления электрода и выделения кислорода наблюдаются раздельно.

Кривые спада перенапряжения после выключения тока

Снятие кривых спада перенапряжения после выключения тока производилось осциллографическим методом, разработанным Н. А. Федотовым и подробно изложенным в его статье [13]. Этот метод позволял измерять спад потенциала от 0,2—0,3 мВ до 100 мВ за время порядка нескольких единиц на 10^{-5} сек. Точность измерения потенциала составляла 5—10%.

Измерение спада производилось после получения воспроизводимой кривой перенапряжения. На рис. 6 дана кривая спада перенапряжения после

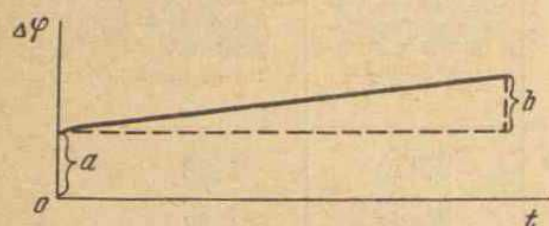


Рис. 7. Схематическое изображение кривой спада перенапряжения. a — величина омического падения напряжения в растворе; b — величина изменения перенапряжения во времени

выключения поляризующего тока, плотностью 43 мА/см² $\eta = 0,410$ В. Помимо самой кривой спада на тот же кадр нанесены: а) горизонтальная линия, фиксирующая исходное положение до размыкания тока, б) горизонтальная линия (верхняя), служащая для калибровки оси потенциалов и в) синусоида, отвечающая переменному току в 10 000 гц, служащая для калибровки оси времени. Схематическое изображение кривой спада дано на рис. 7. Точка O — исходное

положение луча, отрезок a соответствует спаду потенциала, связанному с уничтожением омического падения напряжения в растворе. Емкость, рассчитанная на этом участке кривой, измеряется в долях μF , причем величина спада потенциала на этом участке находится в линейной зависимости от плотности поляризующего тока. Отрезок b соответствует спаду перенапряжения за промежуток времени t .

Из полученных кривых спада по формуле, выведенной А. Н. Фрумкинским [14] и устанавливающей зависимость между величиной спада потенциала ($\Delta\eta$) за время t , плотностью тока (i_0) в момент прекращения поляризации, емкостью электрода (C) и величиной коэффициента b

$$\Delta\eta = b \lg \left(1 - \frac{2,3i_0t}{Cb} \right),$$

рассчитывались величины емкости для разных потенциалов. Полученные значения приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

i в мА/см ²	t в сек.	b в мВ	Емкость на 1 см ² видимой поверхности в μF	Емкость на 1 см ² истинной поверхности в μF	Величина спада перенапряжения в мВ	Перенапряжение в вольтах
8,35	$2 \cdot 10^{-4}$	105	1365	390	0,96	0,360
3,3	$2 \cdot 10^{-4}$	33	985	280	0,72	0,330
0,835	$2 \cdot 10^{-4}$	33	550	160	0,31	0,298
70,8	$2,5 \cdot 10^{-4}$	96	1320	380	11,7	0,445
42,4	$2,5 \cdot 10^{-4}$	96	1180	335	8,7	0,408
21,1	$2,5 \cdot 10^{-4}$	96	1440	410	3,5	0,380
3,53	$2,5 \cdot 10^{-4}$	38	1080	310	0,38	0,330
106	$2 \cdot 10^{-4}$	96	1330	380	18,0	0,420
53	$2 \cdot 10^{-4}$	96	1570	450	13,5	0,390
35,4	$2 \cdot 10^{-4}$	96	1280	365	5,6	0,375
21,2	$1,5 \cdot 10^{-4}$	96	1200	345	3,0	0,365
14	$1,5 \cdot 10^{-4}$	96	900	255	2,6	0,350

Как видно из таблицы, найденные величины емкости значительно больше, чем емкость двойного слоя. Емкость растет с потенциалом и в интервале от 0,290 до 0,450 V меняется от 160 до 450 μF на 1 cm^2 истинной поверхности. Наши измерения в переменном токе показали, что при окислении электрода практически не происходит разрыхления его поверхности. Такие большие значения емкости могут быть объяснены только наличием на поверхности электрода электромоторноактивного вещества. Спад потенциала после выключения поляризующего тока связан с распадом этого электромоторно-активного вещества, которым, по нашим данным, является высшее кислородное соединение никеля. Поэтому при расчете емкости по приведенной выше формуле надо подставлять значения b , отвечающие первому участку кривой перенапряжения, для которого, как мы покажем ниже, лимитирующей стадией является распад высшего кислородного соединения. Выделению кислорода на первом участке и спаду потенциала после выключения тока на обоих участках должна отвечать одна и та же кинетическая зависимость между потенциалом и $\lg i$.

Таблица 4

Перенапряжение	Емкость в μF при $b=96 \text{ mV}$	Емкость в μF при $b=33-38 \text{ mV}$	Перенапряжение	Емкость в μF при $b=96 \text{ mV}$	Емкость в μF при $b=33-38 \text{ mV}$
0,445	380	295	0,420	380	190
0,408	335	265	0,390	450	—
0,380	410	380	0,375	365	310
0,330	—	310	0,365	345	275
			0,350	255	210

В табл. 4 приведены значения емкости, рассчитанные по данным табл. 3, но при значении коэффициента b 33—38 mV. Для сравнения приведен столбец 5 из табл. 3.

СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АНОДНОПОЛЯРИЗОВАННОГО НИКЕЛЕВОГО ЭЛЕКТРОДА ПО ИЗМЕРЕНИЯМ В ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ

Свойства кислородных соединений, образующихся на никелевом электроде в процессе анодной поляризации, изучались посредством измерения емкости и сопротивления электрода в мостике, питаемом переменным током различной частоты. Возможность использования такого метода в целях исследования поверхности металлов при анодных процессах, включая и область высоких анодных потенциалов, была показана в работе Т. И. Борисовой и В. И. Веселовского [7]. В этой же статье даны основные принципы измерения, прибор и схема установки, использованные и в настоящей работе.

Исследуемым электродом являлась проволока спектрально чистого никеля с поверхностью, равной в одной серии опытов $S = 0,07 \text{ cm}^2$, в другой серии $S = 0,14 \text{ cm}^2$. Предварительная подготовка электрода не отличалась от описанной выше.

Определение емкости и омической составляющей сопротивления электрода при различных потенциалах производилось в 1 N NaOH, в интервале поляризации от $-0,3$ до $+1,8 \text{ V}$ и от $+0,6 \text{ V}$ (потенциала воздушно-окисленного электрода) до $+1,8 \text{ V}$ (относительно водородного электрода в том же растворе).

На рис. 8 изображены экспериментальные данные, показывающие зависимость емкости (кривая I) и омической составляющей сопротивления электрода (кривая II) от потенциала. На кривой III приведены значения постоянного тока при соответствующих потенциалах. На рис. 9 даны кривые

емкости, снятые при двух частотах переменного тока: кривая *I*—200 гц, кривая *II*—2000 гц, а также отдельными точками нанесены некоторые значения, полученные при частоте, равной 10 000 гц.

При постепенном переходе от катодной поляризации к анодной на приведенных кривых отмечается ряд характерных особенностей, позволяющих установить образование на поверхности различных окислов никеля. Так, при потенциале на 150 мВ анодное обратимого водородного электрода на кривой емкости появляется максимум. Возникновение этого максимума может быть вызвано как процессом десорбции водорода, так

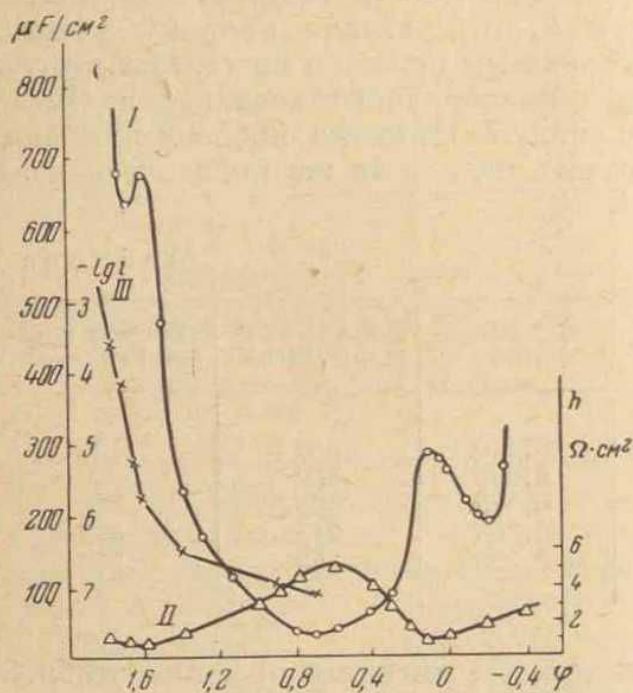


Рис. 8. Зависимость от потенциала никелевого электрода: кривая *I* — емкости, кривая *II* — омической составляющей и кривая *III* — плотности поляризующего тока (200 гц: ○ — емкость, ▲ — омическая составляющая)

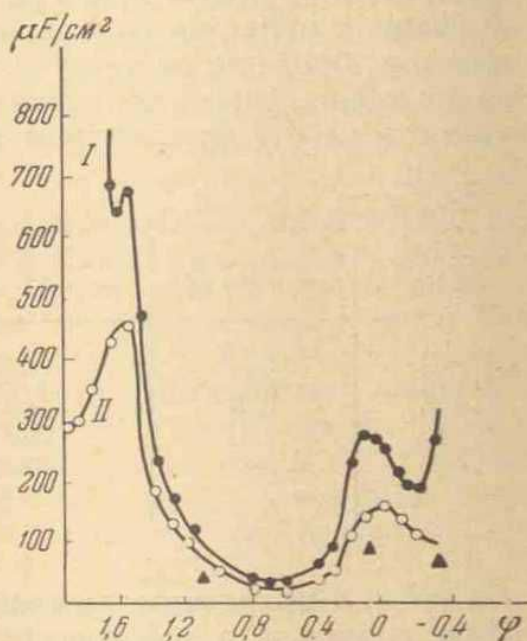


Рис. 9. Зависимость емкости никелевого электрода от потенциала при разных частотах переменного тока. ● — 200 гц, ○ — 2000 гц, ▲ — 10 000 гц

и началом окисления электрода. Последнее предположение, находящееся в согласии с литературными указаниями на образование NiO при этом потенциале, является, очевидно, наиболее вероятным.

Из кривой *I* рис. 8 видно, что вблизи +0,6 В происходит снижение емкости в 4—5 раз по сравнению с емкостью неокисленной поверхности, и, что особенно существенно, в этой же области наблюдается максимум омического сопротивления электрода (кривая *II*, рис. 8). Следовательно, эти измерения, фиксирующие наряду с емкостью электрода и ход омической составляющей с потенциалом в процессе анодного окисления, позволяют однозначно заключить, что окисел никеля, находящийся на поверхности при потенциалах +0,6—+0,8 В, обладает плохой электропроводностью. К аналогичному выводу пришли А. А. Раков, Т. И. Борисова и Б. В. Эршлер [15] на основании анализа поведения только емкостной компоненты сопротивления электрода.

Последующий подъем емкости и падение величины омического сопротивления более анодно, чем +1,0 В, соответствует возрастающему окислению поверхности. Такое изменение определяемых электрических характеристик системы указывает на хорошую проводимость высших кислородных соединений никеля.

Максимум емкости при +1,6 В, связанный, очевидно, с образованием высшего окисла никеля, отчетливо выражен при измерениях током повы-

шенной частоты (2000 гц), когда процесс выделения молекулярного кислорода не успевал проходить. При более низких частотах, таких, как 200 гц, при которых возможно протекание обоих процессов, этот максимум почти закрывается подъемом, обусловленным выделением молекулярного кислорода. Этот факт показывает, что на никеле процессы окисления электрода и выделения кислорода протекают одновременно. Поэтому можно с большей вероятностью утверждать, что выделение кислорода на никелевом аноде идет через образование и распад высших кислородных соединений.

Повышенные значения емкости, полученные на всем протяжении кривой, как при низких, так и при высоких частотах переменного тока, указывают на значительное отклонение в применяемом нами образце величины истинной поверхности от видимой. На основе наших измерений отношение этих величин достигает 3—3,5.

Измеренная величина емкости при потенциале $+1,65$ В, равная $700 \mu\text{F}/\text{см}^2$ на видимую поверхность или $200 \mu\text{F}/\text{см}^2$ на истинную, близкая к величинам емкости, полученным из кривых спада, значительно превосходит емкость двойного слоя.

На рис. 10 приведены изменения емкости при анодной поляризации (кривая I) и катодной (кривая II). Как видно, кривые емкости анодного и катодного хода до потенциала $+0,5$ В лежат близко друг к другу. Это обстоятельство указывает на то, что в наших опытах окисление поверхности электрода не приводило к существенному изменению величины истинной поверхности, и принятый нами коэффициент пересчета с видимой поверхности на истинную для никелевого электрода, в первом приближении, мог быть использован и при соответствующем пересчете поверхности окисленного электрода.

Таким образом измерения в переменном токе показали, что при анодной поляризации никелевого электрода на его поверхности образуются различные по своим свойствам соединения с кислородом. Получены экспериментальные данные, непосредственно связывающие процесс выделения кислорода с образованием высших окислов никеля.

МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА НИКЕЛЕ

Проведенное нами четыремя вышеописанными методами исследование состояния никелевого электрода при анодной поляризации его до потенциалов, отвечающих области кислородного перенапряжения, однозначно показало, что выделение кислорода происходит на поверхности электрода, покрытой слоем окислов, и само выделение кислорода теснейшим образом связано со свойствами этих окислов.

При анодной поляризации воздушноокисленного никелевого электрода, как показали полученные нами кривые зарядки и кривые зависимости емкости и омического сопротивления электрода от потенциала и частоты, происходит дальнейшее окисление никелевого электрода. При малых плотностях поляризующего тока, отвечающих первому участку кривой перенапря-

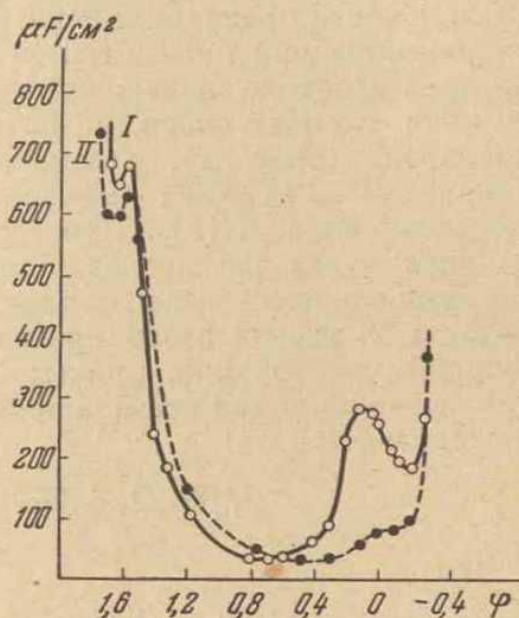
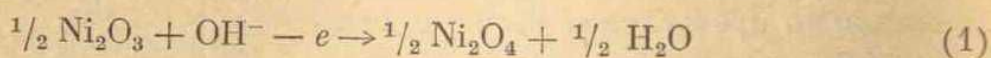
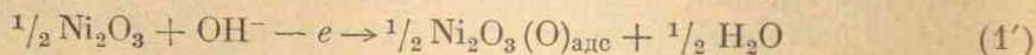


Рис. 10. Зависимость емкости никелевого электрода от потенциала при анодной и катодной поляризации. Емкость 200 гц. ● — анодный ход, ○ — катодный ход

жения, процессы окисления электрода и выделения кислорода идут одновременно при одном и том же значении потенциала. Этот потенциал зависит от плотности поляризующего тока и всегда более, чем положительный потенциал, отвечающий образованию и снятию окисла никеля типа Ni_2O_3 . Вероятнее всего, при анодном окислении электрода образуется высший окисел никеля типа NiO_2 или Ni_2O_4 , или же $\text{Ni}_2\text{O}_3(\text{O})$, содержащий избыточный кислород. Этот высший окисел никеля неустойчив и распадается с выделением кислорода и образованием Ni_2O_3 , восстановление которого мы и наблюдаем на катодных кривых заряжения. Количество образующегося Ni_2O_3 зависит от длительности предварительной анодной поляризации, однако при длительной поляризации токами малой плотности или при поляризации большими плотностями тока электрод покрывается слоем Ni_2O_3 , состоящим примерно из пяти атомных слоев, на которых и происходит дальнейшее выделение кислорода. Поэтому, рассматривая процесс выделения кислорода на никелевом электроде, мы должны рассматривать его на электроде, покрытом слоем Ni_2O_3 . Процесс выделения кислорода можно представить идущим через две последовательные стадии: 1) разряд гидроксил-иона с образованием высшего окисла никеля или адсорбированного кислорода и 2) распад этого промежуточного соединения с выделением молекулярного кислорода, причем при этой второй стадии выигрывается энергия рекомбинации атомов кислорода. Эти две стадии можно записать в следующем виде:



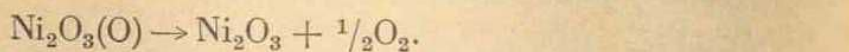
или



и



или



Зависимость скорости первой стадии, которая является по существу электрохимическим разрядом, от потенциала определяется уравнением:

$$i_1 = K_1 [\text{OH}^-] e^{\alpha \varphi F / RT}, \quad (3)$$

где i — скорость первой стадии, φ — потенциал электрода, F — число Фарадея, T — температура в абсолютной шкале, R — газовая постоянная, α — численный коэффициент ($1 > \alpha > 0$).

Скорость второй стадии будет зависеть от количества образующегося Ni_2O_4 или адсорбированного кислорода, т. е.

$$i_2 = K_2 [\text{Ni}_2\text{O}_4] \quad (4)$$

или

$$i_2' = K_2' [\text{Ni}_2\text{O}_3(\text{O})]. \quad (4')$$

При проведении процесса выделения кислорода со скоростями, отвечающими первому участку кривой перенапряжения, лимитирующей стадией является вторая — распад высшего кислородного соединения. Доказательством этого является, во-первых, совпадение потенциалов окисления электрода и выделения кислорода при этих плотностях тока, когда само значение потенциала определяется количеством высшего окис-

ла на поверхности, который, как показали наши данные по изучению спада потенциала после выключения тока, электромоторноактивен; во-вторых, сильно замедленный спад перенапряжения после прекращения поляризации.

Приняв вторую стадию лимитирующей в процессе выделения кислорода для первого участка кривой перенапряжения и используя условие электрохимического равновесия для первой стадии:

$$\frac{[\text{Ni}_2\text{O}_4]^{1/2} [\text{H}_2\text{O}]^{1/2}}{[\text{Ni}_2\text{O}_3]^{1/2} [\text{OH}^-]} = K_3 e^{\varphi F/RT}, \quad (5)$$

мы получим выражение, связывающее скорость выделения кислорода с потенциалом электрода:

$$i = K_2 K_4 [\text{OH}^-]^2 e^{2\varphi F/RT} = K_5 [\text{OH}^-]^2 e^{2\varphi F/RT}, \quad (6)$$

где

$$K_4 = K_3 \frac{[\text{Ni}_2\text{O}_3]^{1/2}}{[\text{H}_2\text{O}]^{1/2}}, \text{ а } K_5 = K_2 K_4.$$

Прологарифмировав и решив уравнение относительно φ , получим

$$\varphi = \text{const} + \frac{RT}{2F} \ln i - \frac{RT}{F} \ln [\text{OH}^-] \quad (7)$$

или для перенапряжения

$$\eta = \text{const}' + \frac{RT}{2F} \ln i. \quad (8)$$

Вытекающая из уравнения (8) независимость перенапряжения от концентрации гидроксил-ионов находится в соответствии с нашими результатами. Значение коэффициента перед логарифмом плотности тока, рассчитанное по уравнению при $t = 20^\circ \text{C}$, равно 29 mV, опытное значение коэффициента равно 33–38 mV.

Скорость распада высшего кислородного соединения при возрастании потенциала на 30 mV увеличивается в 10 раз, скорость разряда OH^- -иона при этом увеличивается только в 1,8 раза, что вытекает из уравнения (3), если принять коэффициент α равным $1/2$. Следовательно, при увеличении потенциала скорость первой стадии будет возрастать медленнее, чем второй, и при определенных значениях потенциала скорость второй стадии станет больше первой, и суммарная скорость процесса будет определяться процессом разряда иона гидроксила на поверхности, покрытой Ni_2O_3 и высшим кислородным соединением, количество последнего должно соответствовать потенциалу электрода.

Из уравнения (3), при $\alpha = 1/2$, вытекает следующая зависимость между потенциалом и $\ln i$, которая должна отвечать второму участку кривой перенапряжения:

$$\varphi = \text{const} + \frac{2RT}{F} \ln i - \frac{2RT}{F} \ln^* [\text{OH}^-] \quad (9)$$

или же для

$$\eta = \text{const} + \frac{2RT}{F} \ln i - \frac{RT}{F} \ln [\text{OH}^-].$$

Коэффициент перед логарифмом плотности тока равен 116 mV, опытный коэффициент $b = 95\text{--}105 \text{ mV}$. Несовпадение между опытным и расчетным

коэффициентами формально может быть связано с тем, что α для процесса разряда OH^- -иона не равно $1/2$.

Итак, при сравнительно низких потенциалах и малых плотностях тока, отвечающих первому участку кривой перенапряжения, скорость суммарного процесса электрохимического выделения кислорода лимитируется скоростью распада высшего кислородного соединения никеля; при потенциалах, отвечающих второму участку кривой перенапряжения — скоростью разряда гидроксил иона с образованием высшего кислородного соединения никеля.

В заключение выражаем благодарность проф. В. И. Веселовскому за постановку работы и помощь при обсуждении полученных результатов.

ВЫВОДЫ

Проведенное исследование аноднополяризованного никелевого электрода методом снятия кривых перенапряжения, кривых заряжения, кривых спада перенапряжения после выключения поляризующего тока и определение состояния поверхности электрода в переменном токе позволило сделать следующие выводы о механизме процесса кислородного перенапряжения.

1. Процесс выделения кислорода идет на поверхности электрода, покрытого слоем Ni_2O_3 , через образование и распад высшего кислородного соединения никеля.

2. При малых плотностях тока скорость выделения кислорода лимитируется скоростью распада высшего кислородного соединения, при больших плотностях — скоростью образования его при разряде OH^- -ионов.

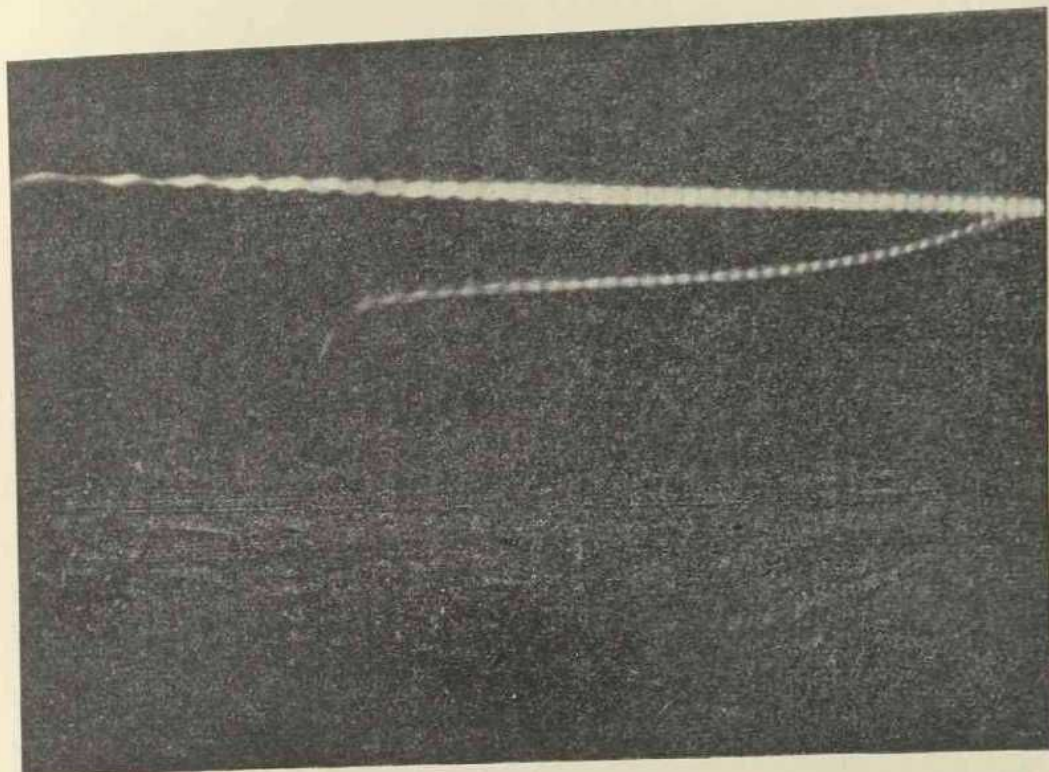
3. Экспериментальные результаты исследования механизма и кинетики выделения кислорода на никелевом электроде в щелочи находятся в полном соответствии с основным положением химической (каталитической) теории электродных процессов об определяющей роли поверхностных кислородных соединений в анодных электрохимических реакциях.

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

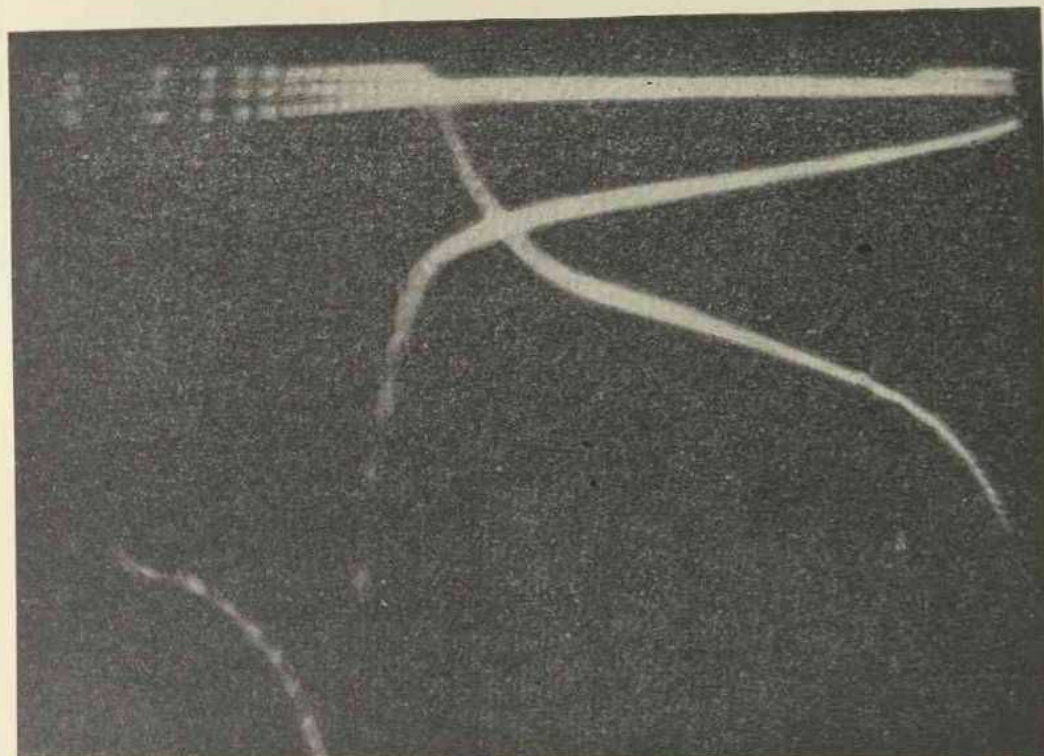
Поступила
3.VII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Foerster, Z. Elektroch., 13, 414, 1907.
2. J. Zedner, Z. Elektroch., 11, 809, 1905; 12, 4663, 1906; 13, 752, 1907.
3. G. Grube u. A. Vogt, Z. Elektroch., 44, 353, 1938.
4. Л. И. Волчкова и А. И. Красильщиков, Журн. физ. химии, 23, 414, 1949.
5. В. Н. Фисейский и Я. И. Турьян, Журн. физ. химии, 24, 567, 1950.
6. С. В. Горбачев и Н. П. Жук (Н. А. Изгарышев, С. В. Горбачев, Курс теоретической электрохимии, Госхимиздат, 1951, стр. 324—325).
7. Т. И. Борисова и В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 27, 1195, 1953.
8. В. И. Гинзбург и В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 24, 366, 1950.
9. К. И. Розенталь и В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 27, 1163, 1953.
10. Л. М. Волчкова, А. Антонова, А. И. Красильщиков, Журн. физ. химии, 23, 714, 1949.
11. A. Nickling a. J. Spise, Trans. Farad. Soc., 11—12, 762, 1947.
12. Д. П. Богацкий, Журн. общ. химии, 21, 3, 1951.
13. Н. А. Федотов, Журн. физ. химии, 25, 3, 1951.
14. А. Н. Фрумкин, Acta phys.-chem. URSS, 18, 23, 1943.
15. А. А. Раков, Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 22, 1930, 1948.



a



b

Рис. 5. Осциллограммы заряжения никелевого электрода. *a* — анодное заряжение, *b* — анодное и катодное заряжение

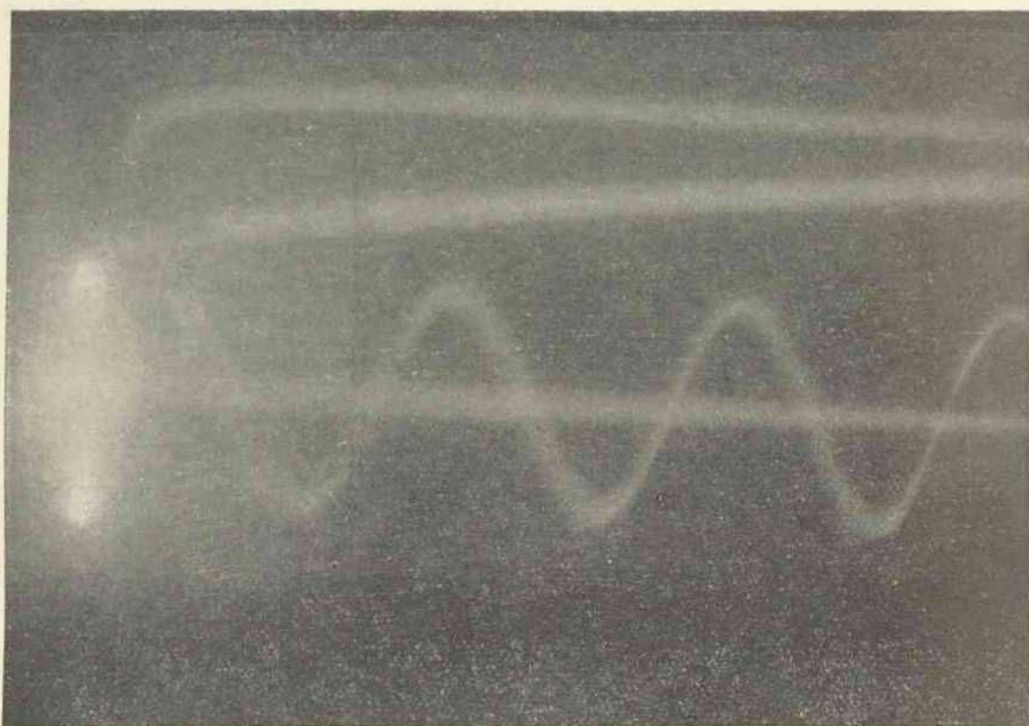


Рис. 6. Осциллограмма спада перенапряжения после размыкания тока
($i = 42,5 \text{ mA} / \text{cm}^2$)