

ДИСКУССИЯ

О МЕХАНИЗМЕ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ ВОДОРОДА НА Ni, Pt И ДРУГИХ МЕТАЛЛАХ

И. Д. Луковцев и С. Д. Левина

В работе [1] было указано на ряд неточностей и спорных утверждений, имеющих в статье [2] Л. И. Антропова. Опубликованная Л. И. Антроповым после этого статья [3] не вносит нового в существо рассматриваемого вопроса, но, к сожалению, в ней содержатся требующие разбора ошибки как фактического, так и методического характера.

В настоящей статье мы считаем необходимым сделать замечания по отдельным принципиальным вопросам.

Л. И. Антропов, стремясь доказать справедливость рекомбинационного механизма перенапряжения водорода для Ni, вторично пытается поставить под сомнение достоверность наблюдавшейся на опыте зависимости η от концентрации кислоты и щелочи, которая противоречит рекомбинационной теории. В статье [2] Л. И. Антропов найденную нами зависимость η от pH приписывал неточности эксперимента; в статье [3], возможно, убедившись в необоснованности данного предположения, он связывает эту зависимость с изменением состояния поверхности катода в процессе предварительной поляризации при переходе от одной концентрации кислоты или щелочи к другой. Для доказательства своего второго предположения Л. И. Антропов приводит результаты опытов, в которых предварительная поляризация никелевого катода проводилась в растворах кислоты различной концентрации, а измерения перенапряжения в растворе с постоянным pH. В указанных опытах была найдена зависимость η от концентрации кислоты, в которой производилась предварительная поляризация, аналогичная найденной нами [4] зависимости η от pH.

Краткое описание методики, приведенное в статье [3], не позволяет судить о надежности полученных данных. Во всяком случае, результаты указанных опытов не согласуются с результатами опытов Бокриса [5], согласно которым при измерении перенапряжения водорода на никеле, не подвергавшемся поляризации перед измерениями, была найдена зависимость η от pH, соответствующая установленной нами ранее [4]. Учитывая большую стойкость никеля к щелочам, следует признать совершенно необоснованным предположение о разрыхлении поверхности Ni при переходе от слабой щелочи к более концентрированной. Особенно нужно подчеркнуть, что зависимость η от концентрации щелочи, как это указывается в работе [6], была получена и в том случае, когда предварительная поляризация электрода производилась в слабой щелочи одной концентрации, а измерение η в растворах щелочи трех концентраций, что исключало изменение поверхности электрода в процессе предварительной поляризации при переходе от одной концентрации щелочи к другой.

Л. И. Антропов для доказательства справедливости высказанного им предположения для щелочных растворов по непонятной нам причине отказался от постановки опытов, аналогичных поставленным им с кислыми растворами. Для указанной цели он использует расчеты, основанные на сделанном им предположении, что найденная нами зависимость концентрации адсорбированного водорода от концентрации щелочи [6] обусловлена более развитой поверхностью электрода в крепкой щелочи, чем в слабой. В результате расчетов Л. И. Антропов приходит к выводу, что весь эффект зависимости η от pH в щелочной области может быть объяснен развитием поверхности. Указанное предположение Л. И. Антропова, однако, ничем не обосновано.

Для характеристики степени надежности этих расчетов можно привести следующий пример. Как известно, для выделения природы стадии, определяющей скорость процесса в целом, большое значение имеет произведение тока обмена на «спров-

тивление» $I_0 \cdot \left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{i \rightarrow 0}$. Произведение это, очевидно, не зависит от величины поверхности электрода, так как имеет размерность [вольт]. Однако, по Л. И. Антропову, «после внесения поправки на изменение поверхности при переходе от одного раствора щелочи к другому, экстраполированный ток обмена I_0 , так же как и $\left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{i \rightarrow 0}$, оказываются практически независимыми от концентрации щелочи, а произведение $I_0 \cdot \left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{i \rightarrow 0} = 16 \text{ mV}$ (стр. 1342 [3]). Экспериментальные данные работы [6]

показывают, что величина $I_0 \cdot \left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{i \rightarrow 0}$ в не слишком разбавленных растворах имеет значение, близкое к 25 мВ, а для малых концентраций 12,5 мВ. Уместно задать вопрос: каким образом величина $I_0 \cdot \left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{i \rightarrow 0}$, не зависящая от поверхности электрода, меняет свое значение «после внесения поправки на изменение поверхности?»

В связи с этим следует еще указать на ошибку, допущенную Л. И. Антроповым [3] в примечании на стр. 1337 относительно величины $I_0 \cdot \left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{i \rightarrow 0}$ как критерия для установления механизма перенапряжения. В противоположность утверждению Л. И. Антропова, значение этого критерия не зависит от предположений о величине α , состоянии поверхности электрода и силах взаимодействия между адсорбированными атомами водорода [7]*.

Указывая на необходимость учета изменения состояния поверхности электрода при обсуждении найденной на опыте зависимости перенапряжения водорода на никеле от концентрации кислоты или щелочи, Л. И. Антропов считает в то же время допустимым при выводе зависимости стационарного потенциала и скорости коррозии металла от pH раствора [12] принимать, что поверхность корродирующего металла не зависит от протекания анодного процесса и от pH. Выведенные при этом допущении уравнения (10) и (13) [12] (уравнения (23) и (24) статьи [3]) Л. И. Антропов использует для суждения о механизме перенапряжения водорода.

В указанных уравнениях различие в механизме перенапряжения при выделении водорода на корродирующем металле отражается на величине коэффициента перед pH, который для металлов с рекомбинационным механизмом перенапряжения должен быть

равен $\gamma_I = \frac{b_0}{b_a + b_k}$, а для металлов, для которых справедлива теория замедленного

разряда, $\gamma_{II} = \frac{b_k}{b_a + b_k}$. Л. И. Антропов видит подтверждение своей точки зрения на ре-

комбинационный механизм перенапряжения водорода на Ni и Fe в том, что опытное значение коэффициента γ для этих металлов ближе к значению γ_I , а не к γ_{II} .

Уравнения (23) и (24) [3] не являются точными, так как помимо допущения о постоянстве поверхности корродирующего металла при их выводе были сделаны предположения о независимости от pH скорости анодного процесса. Последнее, однако, противоречит опытным данным, как это видно, например, из работ Б. Н. Кабанова и Д. И. Лейкис [13], а также Данс и Брекхеймера [14]. Но если бы даже уравнения (23) и (24) были точными, то различие между γ_I и γ_{II} было бы обусловлено различием в зависимости η от потенциала электрода и pH раствора, которое доступно непосредственному наблюдению; результаты сопоставления γ_I и γ_{II} в смысле проверки теории не могут дать ничего нового по сравнению с результатами прямых измерений перенапряжения в растворах различного состава.

Весьма показательным является обсуждение Л. И. Антроповым данных по перенапряжению водорода на платине. Л. И. Антропов указывает на следующие факты, как подтверждающие предположение о рекомбинационном механизме перенапряжения водорода на платине: а) величина константы $b_k \leq 0,03$; б) повышенная емкость электрода и медленный спад потенциала при выключении поляризующего тока; в) малая зависимость η от pH; г) отсутствие влияния на η природы растворителя. В статье [1] было указано, что в случае платинового электрода в настоящее время нельзя сделать окончательного вывода о механизме перенапряжения водорода. Имеющиеся в литературе экспериментальные результаты указывают на то, что на платине разряд и десорбция водорода идут со сравнимыми скоростями [15]. В этом случае, как было показано в работе [16, 17], при малых плотностях тока выделение водорода может осуществляться по рекомбинационному механизму, но при больших плотностях тока лимитирующей стадией становится замедленный разряд. Л. И. Антропов, несмотря на категоричное утверждение о том, что «все опытные данные говорят против предположения горючего утверждения о том, что «все опытные данные говорят против предположения о замедленности разряда... и указывают на решающую роль рекомбинации» (стр. 1339 [3]), на той же странице через 2 строки допускает для высоких плотностей тока возможность выделения водорода по механизму замедленного разряда. Отстаивая рекомбинационный механизм перенапряжения водорода на платине, Л. И. Антропов, во-первых, игнорирует то обстоятельство, что накопление адсорбированного водорода на электроде при электролизе, а, следовательно, повышенная емкость и медленный спад потенциала

* Л. И. Антропов также необоснованно утверждает, что критерий температурной зависимости силы тока при заданном η до настоящего времени еще не использовался для выяснения природы водородного перенапряжения. В действительности, вопрос этот разбирался в цитированных Л. И. Антроповым работах М. И. Темкина [8, 9], и вывод указанного критерия был сделан на основе данных З. А. Иофа и К. П. Микулина [10], а также Пост и Хиски [11] по температурной зависимости силы тока.

не противоречат теории замедленного разряда; во-вторых, приводит экспериментальные данные, относящиеся главным образом к области малых плотностей тока, где возможен рекомбинационный механизм, и пренебрегает данными, относящимися к большим плотностям тока. Так, внося в таблицу [3] значение константы $b_k = 0,03$, полученное Бокрисом и Азамом [18], а также Шульдинером [19], Л. И. Антропов не приводит найденные в этих же работах значения b_k для больших плотностей тока, равные 0,105 и 0,14 V. Кроме того, Л. И. Антропов не учел работ [20—22], в которых получены значения константы b_k , большие 0,03 V и равные 0,08 [20] и 0,12 [22] V, а также приведены доказательства справедливости механизма замедленного разряда для платины. В частности, Шульдинером [22] наблюдалось изменение в величине η при добавлении нейтральных солей, не объяснимое с точки зрения рекомбинационной теории и подтверждающее теорию замедленного разряда.

В противоположность утверждению «для применения второго критерия* к выделению водорода на платине нет необходимых опытных данных» следует указать, что именно этот критерий был использован Л. И. Долиным для подтверждения механизма замедленного разряда на платине [23].

Обсуждая достаточно подробно данные по перенапряжению водорода на платине и пикеле, Л. И. Антропов [3] продолжает игнорировать большое количество опытных фактов по перенапряжению водорода на Ni, Co, Fe, Pt, Pb, указанных в статье [1] и находящихся в противоречии с рекомбинационной теорией.

После опубликования статьи [1] стали известны новые данные, подтверждающие справедливость теории замедленного разряда для металлов типа Ni и Pt, которые могли быть учтены Л. И. Антроповым. К их числу следует отнести данные И. А. Багоцкой и А. Н. Фрумкина [24] по диффузии катодного водорода через железо, данные А. И. Федоровой [25] по палладию, а также данные В. Л. Хейфеца и Л. С. Рейшахрит [26] по Ni. В последней работе, в частности, приведены значения нулевых точек пикеля для растворов с различным pH. Эти значения, полученные методом измерения минимума емкости двойного слоя в разбавленных растворах ($H_2SO_4 + Na_2SO_4 = 0,01N$), не согласуются со значением нулевой точки Ni (+0,29 V), вычисленным Л. И. Антроповым по эмпирическому уравнению Р. М. Васенина [27], но согласуются с предположенным [4], что нуль заряда поверхности Ni лежит в области перенапряжения. Указанное предположение было использовано в рамках теории замедленного разряда для объяснения влияния добавок нейтральных солей на перенапряжение водорода на пикеле и изменения этого влияния при переходе через нулевую точку [4, 28].

В статье [3] Л. И. Антроповым высказаны дополнительные соображения о реакциях электровосстановления и их связи с природой перенапряжения водорода. В отличие от ранее опубликованной статьи [2], в статье [3] Л. И. Антропов для каждой из двух групп металлов признает по крайней мере две возможности протекания процесса электровосстановления. На металлах Ni, Pt, Fe и других стадиями, определяющими скорость всей реакции катодного восстановления, могут быть стадии присоединения или электрона или адсорбированного атома водорода; на металлах Hg, Pb и других — присоединение электрона или иона водорода, «активированного в двойном слое»**. Следовательно, Л. И. Антропов признает возможность восстановления по электронному механизму на катодах из металлов обеих групп. Очевидно, это обстоятельство весьма затрудняет использование реакции электровосстановления в качестве критерия для установления механизма перенапряжения водорода.

В настоящее время можно с достаточным основанием считать, что стадией, определяющей скорость процессов электровосстановления, во многих случаях является стадия присоединения электрона. Штакельберг и Вебер [30] приводят ряд аргументов для доказательства универсальности электронного механизма электровосстановления. Нам кажется, однако, что нет оснований сомневаться в возможности протекания реакции электровосстановления через стадию присоединения атомного водорода в случае электродов типа платины. Для электронного механизма характерна независимость скорости процесса от pH, в отличие от механизма, именуемого Л. И. Антроповым восстановлением ионами водорода, активированными в двойном слое, для которого характерно изменение скорости процесса с pH. В качестве примеров реакций, скорость которых не зависит от pH, можно указать реакции электровосстановления O_2 , углеводородов и галогенозамещенных углеводородов, для которых доказана справедливость электронного механизма. Наряду с этим имеются реакции, скорость которых зависит от pH, но при внимательном кинетическом анализе в большинстве случаев удается показать, что наблюдаемая зависимость может быть объяснена существованием в растворе равновесий с участием протона и неодинаковой реакционной способностью

* Значение величины произведения тока обмена I_0 на производную $\left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{i \rightarrow 0}$.

** Разъяснения, данные Л. И. Антроповым [3], показывают, что механизм, именуемый Л. И. Антроповым как «восстановление ионами водорода, активированными в двойном слое», идентичен механизму, возможность которого указывается в работе В. С. Багоцкого, З. А. Иофа и А. Н. Фрумкина [29], сводящегося к одновременному присоединению иона водорода и электрона к восстанавливающейся частице.

различных участвующих в равновесии частиц. Можно было бы предположить, что электровосстановление в этих случаях осуществляется за счет одновременного присоединения электрона и иона водорода. С этой точки зрения оставалось бы, однако, непонятным, почему зависимость скорости реакции от pH при восстановлении органических соединений наблюдается только в случае молекул, содержащих связи C—N, C—O или им подобные, способные присоединить протон, и отсутствует в случае углеводородов и галогензамещенных углеводородов, для которых подобные равновесия с участием водорода не осуществляются*. Это указывает на то, что механизм электровосстановления «путем присоединения иона водорода» хотя и возможен, но осуществляется весьма редко. В частности, повидимому, он имеет место при разряде окисно-никелевого и окисно-марганцевого электродов [32, 33].

В примечании на стр. 1343 [3] Л. И. Антропов считает, что наше замечание: «возбужденные молекулы должны потерять свою энергию при первом столкновении с молекулами растворителя» не имеет смысла, так как в процессе восстановления участвуют обычно те восстанавливаемые частицы, которые находятся на поверхности электрода (в адсорбированном или ином состоянии), и поэтому колебательно-возбужденным молекулам нет необходимости совершать окольный «макроскопический» путь для встречи с восстанавливаемыми частицами. По этому поводу следует указать, что представление об образовании колебательно-возбужденных молекул заимствовано Л. И. Антроповым у Н. И. Кобозева и сотрудников [34], у которых речь шла о восстановительном действии «колебательно-возбужденных молекул» именно в объеме раствора. Л. И. Антропов это представление применяет к восстановлению твердых частичек серы аналогично тому, как это делает Н. И. Кобозев с сотрудниками по отношению к WO_3 . Поэтому наше примечание на стр. 1247 [1] правильно, тем более что в статье [2] на стр. 1691 и сам Л. И. Антропов ясно разделяет: «адсорбированные атомы водорода и колебательно-возбужденные молекулы, которые покидают электрод». Если же Л. И. Антропов считает, что колебательно-возбужденные молекулы не покидают электрод, то в этом случае они могут отдать свою колебательную энергию поверхности металла и даже быстрее, чем молекулам растворителя.

В заключение настоящей статьи следует еще раз подчеркнуть то, что сущность наших разногласий с Л. И. Антроповым состоит не столько в различной точке зрения на механизм перенапряжения водорода на металлах, хорошо адсорбирующих водород, сколько в различном подходе к оценке экспериментальных результатов. Мы возражаем главным образом против того способа изложения и обработки экспериментального материала, который применяет Л. И. Антропов в своих статьях [2, 3]. Для металлов типа Ni и Pt нет оснований в противопоставлении двух теорий перенапряжения для всего интервала изменения параметров, влияющих на перенапряжение**. Л. И. Антропов [3], допуская в некоторых случаях возможность выделения водорода на указанных металлах по механизму замедленного разряда, тем самым сближает свою точку зрения с нашей. С нашей точки зрения, скорость разряда в большинстве случаев играет весьма существенную роль, но и другие стадии имеют скорости, которые могут быть сравнимы со скоростью разряда***.

Таким образом, остается лишь различие в оценке областей применения того или иного механизма для металлов типа Ni и Pt, связанное, как нам кажется, с неправильной оценкой Л. И. Антроповым значимости тех или других экспериментальных результатов.

Вывод Л. И. Антропова о неприменимости механизма замедленного разряда для перенапряжения при выделении водорода на металлах типа Ni и Pt нельзя считать правильным, так как большое количество экспериментальных фактов находится в противоречии с подобным заключением.

Академия наук СССР
Институт физической химии

Поступила
14. II. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Д. Луковцев, Журн. физ. химии, 27, 1245, 1953.
2. Л. И. Антропов, Журн. физ. химии, 26, 1688, 1952.
3. Л. И. Антропов, Журн. физ. химии, 28, 1336, 1954.

* О механизме реакций электровосстановления см. [31].

** В недавно появившейся работе Брайтера и Клармута [35], посвященной перенапряжению водорода на электродах из благородных металлов, авторы приходят к выводу, согласно которому «в зависимости от предварительной обработки на одном и том же электроде могут быть заторможены различные процессы».

*** В связи с этим вызывает удивление необоснованно приписываемое нам утверждение, что «замедленность разряда играет главную роль во всех случаях» (см. примечание на стр. 1337 [3]). Как в статье [1], так и в более ранних работах [6, 17] нами всегда учитывалась возможность течения процесса выделения водорода на металлах типа Ni и Pt по механизму, отличному от механизма замедленного разряда.

4. П. Д. Луковцев, С. Д. Левина, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 13, 916, 1939.
5. J. O'M. Bockris, E. S. Pottar, Journ. Chem. Phys., 20, 614, 1952.
6. П. Д. Луковцев, С. Д. Левина, Журн. физ. химии, 21, 599, 1947.
7. J. Horiguti, H. Ikusima, Proc. Imp. Acad. Tokyo, 15, 39, 1939.
8. М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 22, 1081, 1948.
9. М. И. Темкин, Труды совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 181.
10. З. А. Пофа, К. Н. Микунин, Журн. физ. химии, 18, 137, 1944.
11. D. Post, C. F. Hiskey, Journ. Amer. Chem. Soc., 72, 4203, 1950.
12. Л. Н. Антонов, Журн. физ. химии, 27, 1631, 1953.
13. Б. Н. Кабанов, Д. Н. Лейкис, ДАН, 58, 1685, 1947.
14. D'Ans u. Bresskheimer, Zs. f. Elektrochem., 56, 585, 1952.
15. П. Н. Долли, В. В. Эрнхлер, Журн. физ. химии, 14, 886, 1940.
16. Н. Hammett, Trans. Farad. Soc., 29, 770, 1933.
17. П. Д. Луковцев, Журн. физ. химии, 21, 589, 1947.
18. J. O'M. Bockris, A. Azzam, Trans. Farad. Soc., 48, 145, 1952.
19. S. Schuldiner, Journ. Electrochem. Soc., 99, 488, 1952.
20. T. Mukaibo, M. Oikawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 26, 524, 1953.
21. E. Wicke, B. Weblus, Zs. f. Elektrochem., 56, 169, 1952.
22. S. Schuldiner, Journ. Electrochem. Soc. 101, 426, 1954.
23. А. Н. Фрумкин, Труды совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 30.
24. И. А. Багоцкая, А. Н. Фрумкин, ДАН, 92, 979—982, 1953.
25. А. И. Федорова, Журн. физ. химии, 27, 517, 1953.
26. В. Л. Хейфец, Л. С. Рейтхарт, Учен. зап. ЛГУ, № 169, сер. хим., вып. 13, 173, 1953.
27. Р. М. Васенин, Журн. физ. химии, 27, 878, 1953.
28. А. Э. Лерман, С. Д. Левина, Журн. физ. химии, 14, 211, 1950.
29. В. С. Багоцкий, З. А. Пофа и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 21, 241, 1947.
30. M. Stackelberg, P. Weber, Zs. f. Elektrochem., 56, 806, 1952.
31. А. Н. Фрумкин, Труды совещания по химической кинетике и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1955.
32. П. Д. Луковцев, С. А. Темерин, Труды совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 494.
33. П. Д. Луковцев, Диссертация, ИФХ АН СССР, 1953.
34. Н. И. Кобозев, В. В. Мопбланова, С. В. Кирilloва, Журн. физ. химии, 20, 653, 1946.
35. M. Breiter, R. Clamroth, Zs. f. Elektrochem., 58, 493, 1954