

ОБ ИССЛЕДОВАНИИ МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА МЕТОДОМ ВВЕДЕНИЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ КОЛИЧЕСТВ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА НА ПОВЕРХНОСТЬ ЭЛЕКТРОДА

А. Н. Фрунжин

В работах, выполненных в последнее время в отделе электрохимии Института физической химии Академии наук, был применен новый метод исследования механизма выделения водорода на различных катодах. Метод этот основан на измерении изменения потенциала катода, поляризованного током постоянной плотности, при введении на его поверхность дополнительных количеств промежуточного продукта реакции — атомарного водорода — и использован в двух вариантах.

В первом варианте, осуществленном С. Д. Левиной и Т. В. Калиш [1], атомарный водород генерируется электрическим разрядом в газовой фазе и достигает поверхности электрода благодаря диффузии через тонкий слой раствора электролита.

Во втором варианте, разработанном И. А. Багоцкой [2,3], атомарный водород попадает на поверхность катода благодаря диффузии через металл. В качестве катода в этом случае применяется тонкая металлическая мембрана. Для того чтобы создать диффузионный поток атомарного водорода в металле, например железе, направленный к рабочей поверхности катода, другая сторона мембраны также подвергается поляризации с таким выбором условий поляризации и состава растворов по обе стороны мембраны, который обеспечивал бы движение атомарного водорода в металле в сторону рабочей поверхности катода.

Более подробные сведения об обоих вариантах метода и полученных с их помощью результатах содержатся в цитированных статьях. Целью настоящей статьи является рассмотрение количественной теории эффектов, которые возникают при попадании на поверхность электрода дополнительных количеств атомарного водорода. Расчеты были выполнены при упрощающих допущениях; наиболее существенные заключаются в следующем: 1) не учитывается, если обратное не оговорено, неоднородность поверхности твердых электродов, 2) не учитываются действующие на большие расстояния силы между адсорбированными атомами H или между этими атомами и переходным комплексом; 3) принимается, что атомы водорода, попавшие на поверхность катода извне, равноценны атомам, возникшим благодаря разряду ионов водорода или молекул воды из раствора. Последнее предположение не может быть строго выполнено ни при первом, ни при втором вариантах метода. Действительно, в случае приближения к поверхности электрода свободных атомов водорода переход электрона от атома к металлу, т. е. элементарный акт реакции ионизации и присоединение электрона металла к атому водорода при элементарном акте электрохимической десорбции, могут произойти до перехода атома водорода в состояние, соответствующее минимуму потенциальной энергии на поверхности металла. Таким образом, свободный атомарный водород может проявлять повышенную электрохимическую активность на поверхности электрода по сравнению с атомарным водородом, возникающим в обычных условиях электролиза. При втором варианте метода дви-

жение атомарного водорода в металле к поверхности электрода происходит преимущественно (а может быть, и целиком) по микротрещинам или дефектам решетки металла. Энергетические условия в местах выхода атомарного водорода на поверхность должны отличаться от средних энергетических условий на рабочей поверхности *. В местах выхода должна устанавливаться относительно более высокая концентрация адсорбированного атомарного водорода, что приводит к ускорению рекомбинации. Возможно, что часть диффундирующих атомов водорода рекомбинирует в молекулы раньше, чем они успеют полностью обменяться с атомами, возникающими на других участках поверхности нормальным путем. Поэтому они не принимают участия в стадиях ионизации и электрохимической десорбции. Таким образом, в отличие от свободного атомарного водорода, который может обладать повышенной электрохимической активностью, электрохимическая активность диффундирующего водорода может быть значительно понижена при достаточной скорости рекомбинации в местах выхода по сравнению с активностью атомов, возникающих непосредственно на электроде из ионов водорода или молекул воды. Указанные ограничения не позволяют использовать выведенные ниже соотношения для абсолютной оценки действия дополнительно введенного атомарного водорода на потенциал электрода (см. ниже); соотношения эти оказываются тем не менее полезными для определения знака ожидаемых эффектов и нахождения их зависимости от условий электролиза и характеристик электрода.

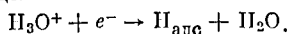
Мы ограничим наше рассмотрение случаями, когда удаление атомарного водорода с поверхности электрода происходит по одному из двух возможных путей: либо по механизму электрохимической десорбции, либо по механизму рекомбинации, но не по обоим одновременно.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ДЕСОРБЦИЯ АДсорбированного ВОДОРОДА

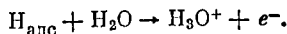
Рассмотрим сначала случай электрода с однородной поверхностью, на котором удаление атомарного водорода идет целиком по механизму электрохимической десорбции. При рассмотрении кинетики процессов на таком электроде мы будем следовать трактовке, данной ранее [5], вводя в нее, однако, некоторые дополнения.

На таком электроде в кислом растворе возможны следующие процессы:

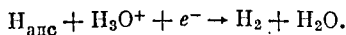
1. Разряд иона водорода



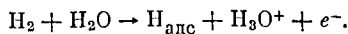
2. Ионизация адсорбированного атома водорода



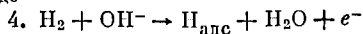
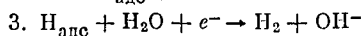
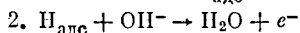
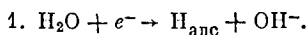
3. Электрохимическая десорбция атома водорода



4. Реакция, обратная электрохимической десорбции



В щелочном растворе вместо иона H_3O^+ в реакциях участвует молекула воды. В этом случае написанные выше схемы должны быть заменены следующими:



* До некоторой степени сходные соображения были высказаны Штакельбергом [4] в связи с рассмотрением условий выделения диффундирующего водорода на палладиевом электроде.

Обозначим через i плотность катодного тока, поляризующего рабочую поверхность электрода, и через v_1, v_2, v_3 и v_4 соответственно скорости реакций 1, 2, 3 и 4, выраженные в электрических единицах. Тогда из подсчета зарядов, которые возникают или исчезают на каждой стадии, следует, что в стационарных условиях

$$i = v_1 - v_2 + v_3 - v_4. \quad (1)$$

Уравнение (1) остается в силе и при введении дополнительных количеств атомарного водорода на поверхность электрода. Обозначим через θ степень заполнения поверхности электрода адсорбированным атомарным водородом и через η — перенапряжение. При сделанном допущении об однородности поверхности электрода и предполагая, что можно пренебречь изменениями концентрации, вызванными прохождением тока, имеют место соотношения*

$$v_1 = k_1(1 - \theta) = k_1^0 e^{+\alpha_1 F \eta / RT} (1 - \theta), \quad (2a)$$

$$v_2 = k_2 \theta = k_2^0 e^{-\beta_1 F \eta / RT} \theta, \quad (2b)$$

$$v_3 = k_3 \theta = k_3^0 e^{+\alpha_2 F \eta / RT} \theta, \quad (2c)$$

$$v_4 = k_4(1 - \theta) = k_4^0 e^{-\beta_2 F \eta / RT} (1 - \theta), \quad (2d)$$

где k_1 и k_4 — значения констант скоростей реакций v_1 и v_4 при $\theta = 0$, а k_2 и k_3 — значения констант скоростей реакций v_2 и v_3 при $\theta = 1$, k_1^0, k_2^0, k_3^0 и k_4^0 — постоянные, $\alpha_1 + \beta_1 = \alpha_2 + \beta_2 = 1$. В дальнейшем мы примем $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$ и $\beta_1 = \beta_2 = \beta$. Это допущение позволит существенно упростить расчеты и, насколько можно судить по имеющимся немногочисленным данным [6], не слишком отклоняется от действительности.

При $\eta = 0$ в условиях равновесия скорости прямых процессов делаются равными скоростям обратных, т. е. $v_1 = v_2$ и $v_3 = v_4$. Отсюда для равновесного заполнения θ_0 следует

$$\theta_0 = \frac{k_1^0}{k_1^0 + k_2^0} = \frac{k_4^0}{k_3^0 + k_4^0}. \quad (3)$$

Из (3) вытекает, что

$$k_4^0 = k_1^0 k_3^0 (k_2^0)^{-1}. \quad (4)$$

Подставляя значение θ в уравнения (2a) или (2b), получаем значение тока обмена для первой стадии (разряда — ионизации)

$$(i_0)_I = \frac{k_1^0 k_2^0}{k_1^0 + k_2^0}. \quad (5)$$

Подобным же образом из (3), (2c) (2d) и (4) получаем значение тока обмена второй стадии (электрохимической десорбции)

$$(i_0)_{II} = \frac{k_3^0 k_4^0}{k_3^0 + k_4^0} = \frac{k_1^0 k_3^0}{k_1^0 + k_2^0}. \quad (6)$$

Из (5) и (6) следует, что

$$(i_0)_I : (i_0)_{II} = \frac{k_2^0}{k_3^0}. \quad (7)$$

В отличие от уравнений (5) и (6), выражающих токи обмена в условиях равновесия, согласно (2) величины k_1^0 и k_4^0 можно рассматривать как зна-

* Все приводимые соотношения относятся к раствору определенного состава. Вопрос о зависимости от состава раствора в настоящей работе не рассматривается. Величины k^0 , естественно, зависят от состава раствора.

чения токов обмена соответственно первой и второй стадий в предположении $\theta=0$, а величины k_2^0 и k_3^0 как значения токов обмена в предположении $\theta=1$, поскольку величины k^0 дают значения скоростей реакций при $\eta=0$.

В стационарных условиях количество атомов на поверхности электрода должно оставаться постоянным. Отсюда следует, что

$$v_1 - v_2 - v_3 + v_4 + i' = k_1(1 - \theta) - k_2\theta - k_3\theta + k_4(1 - \theta) + i' = 0, \quad (8)$$

где i' — выраженное в электрических единицах количество атомов водорода, поступающих извне на 1 см² поверхности катода. Как было разъяснено выше, в случае диффузии водорода через металл с другой стороны мембранного электрода, под i' следует понимать не полный поток атомарного водорода, а некоторую его эффективную часть, включающуюся в электрохимический процесс.

Из уравнения (8) следует при $i' = 0$ для стационарного значения заполнения θ_s

$$\theta_s = \frac{k_1 + k_4}{k_1 + k_2 + k_3 + k_4}. \quad (9)$$

Согласно уравнению (2), при достаточно больших η (более точное определение дано ниже) можно пренебречь значениями k_2 и k_4 по сравнению с k_1 и k_3 , откуда для предельного значения θ , которое мы обозначим через θ_l , следует, учитывая, что $\alpha_1 = \alpha_2$,

$$\theta_l = \frac{k_1}{k_1 + k_3} = \frac{k_1^0}{k_1^0 + k_3^0}, \quad (10)$$

как это было найдено уже в [5]. Соответствующее значение i равно

$$i = k_1(1 - \theta_l) + k_3\theta_l = \frac{2k_1^0k_3^0}{k_1^0 + k_3^0} e^{\alpha\eta F/RT}. \quad (10a)$$

Для нахождения интересующей нас величины $(\partial\eta/\partial i')_i$ необходимо иметь в виду, что в общем случае (т. е. при $i' \neq 0$) величину i можно рассматривать как функцию η и θ . Поэтому

$$\left(\frac{\partial\eta}{\partial\theta}\right)_i = -\left(\frac{\partial i}{\partial\theta}\right)_\eta \left(\frac{\partial i}{\partial\eta}\right)_\theta^{-1}$$

и

$$\left(\frac{\partial\eta}{\partial i'}\right)_i = \left(\frac{\partial\eta}{\partial\theta}\right)_i \left(\frac{\partial\theta}{\partial i'}\right)_i = -\left(\frac{\partial i}{\partial\theta}\right)_\eta \left(\frac{\partial\theta}{\partial i'}\right)_i \left(\frac{\partial i}{\partial\eta}\right)_\theta^{-1}. \quad (11)$$

Из уравнения (11) можно сделать вывод, существенный для дальнейшего. Так как дополнительный приток атомарного водорода, соответствующий условию $i' > 0$, может привести (при всяком устойчивом состоянии электрода) только к увеличению степени заполнения θ , то всегда $(\partial\theta/\partial i')_i > 0$; с другой стороны, все предложенные механизмы выделения водорода приводят к выводу, что $(\partial i/\partial\eta)_\theta > 0$. Таким образом, величина $(\partial\eta/\partial i')_i$ имеет знак, обратный величине $(\partial i/\partial\eta)_\theta$.

Производные $(\partial i/\partial\theta)_\eta$ и $(\partial i/\partial\eta)_i$ можно без труда найти из уравнений (1) и (2); для нахождения $(\partial\theta/\partial i')_i$ необходимо использовать уравнение (8), из которого в общем случае можно непосредственно определить лишь $(\partial\theta/\partial i')_\eta$. Для того чтобы найти соотношение между последними величинами, воспользуемся выражениями для полных дифференциалов

0 и i

$$d\theta = \left(\frac{\partial\theta}{\partial i'}\right)_\eta di' + \left(\frac{\partial\theta}{\partial\eta}\right)_{i'} d\eta, \quad (12)$$

$$di = \left(\frac{\partial i}{\partial\theta}\right)_\eta d\theta + \left(\frac{\partial i}{\partial\eta}\right)_\theta d\eta. \quad (13)$$

Исключая из (12) и (13) $d\eta$, находим

$$d\theta = \left[\left(\frac{\partial\theta}{\partial\eta}\right)_{i'} di + \left(\frac{\partial\theta}{\partial i'}\right)_\eta \left(\frac{\partial i}{\partial\eta}\right)_\theta di'\right] \left[\left(\frac{\partial i}{\partial\eta}\right)_\theta + \left(\frac{\partial i}{\partial\theta}\right)_\eta \left(\frac{\partial\theta}{\partial\eta}\right)_{i'}\right]^{-1},$$

откуда

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial i'}\right)_i = \left(\frac{\partial\theta}{\partial i'}\right)_\eta \left(\frac{\partial i}{\partial\eta}\right)_\theta \left[\left(\frac{\partial i}{\partial\eta}\right)_\theta + \left(\frac{\partial i}{\partial\theta}\right)_\eta \left(\frac{\partial\theta}{\partial\eta}\right)_{i'}\right]^{-1} \quad (14)$$

и, согласно (11),

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial\eta}{\partial i'}\right)_i &= -\left(\frac{\partial\theta}{\partial i'}\right)_\eta \left(\frac{\partial i}{\partial\theta}\right)_\eta \left[\left(\frac{\partial i}{\partial\eta}\right)_\theta + \left(\frac{\partial i}{\partial\theta}\right)_\eta \left(\frac{\partial\theta}{\partial\eta}\right)_{i'}\right]^{-1} = \\ &= -\left(\frac{\partial\theta}{\partial i'}\right)_\eta \left(\frac{\partial i}{\partial\theta}\right)_\eta \left[\left(\frac{\partial i}{\partial\eta}\right)_\theta - \left(\frac{\partial i}{\partial\theta}\right)_\eta \left(\frac{\partial\theta}{\partial i'}\right)_\eta \left(\frac{\partial i'}{\partial\eta}\right)_\theta\right]^{-1}. \end{aligned} \quad (15)$$

Уравнения (11) — (15) применимы, очевидно, независимо от механизма удаления адсорбированного водорода с поверхности электрода. В случае рассматриваемого здесь механизма электрохимической десорбции производные, входящие в (15), могут быть найдены из уравнений (1), (2) и (8)

$$\left(\frac{\partial i}{\partial\theta}\right)_\eta = -k_1 - k_2 + k_3 + k_4, \quad (16)$$

$$\left(\frac{\partial i}{\partial\eta}\right)_\theta = \frac{F}{RT} [\alpha k_1 (1 - \theta) + \beta k_2 \theta + \alpha k_3 \theta + \beta k_4 (1 - \theta)], \quad (17)$$

$$\left(\frac{\partial i'}{\partial\eta}\right)_\theta = \frac{F_1}{RT} [-\alpha k_1 (1 - \theta) - \beta k_2 \theta + \alpha k_3 \theta + \beta k_4 (1 - \theta)], \quad (18)$$

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial i'}\right)_\eta = [k_1 + k_2 + k_3 + k_4]^{-1}. \quad (19)$$

Подставляя выражения (16) — (19) в (15) и учитывая, что $\alpha + \beta = 1$, находим после элементарных преобразований

$$\left(\frac{\partial\eta}{\partial i'}\right)_i = \frac{RT}{2F} (k_1 + k_2 - k_3 - k_4) [\alpha k_1 k_3 + \beta k_2 k_4 + k_1 k_4 (1 - \theta) + k_2 k_3 \theta]^{-1}. \quad (20)$$

Подставляя в (20) значение θ из (8), можно выразить $(\partial\eta/\partial i')_i$ через величины k и i' , а следовательно, учитывая уравнение (2), через η и i' , и получить таким образом полное решение задачи. Полученные выражения, однако, слишком громоздки, и мы ограничимся рассмотрением некоторых частных случаев.

1. Предположим, что $\eta \ll RT/F$, т. е. что мы находимся достаточно близко к равновесному потенциалу. Тогда все k можно заменить на k^0 , а θ на θ_0 . Согласно (20), (3), (4), (5) и (6), получаем в этом случае

$$\left(\frac{\partial\eta}{\partial i'}\right)_i = \frac{RT}{4F} \frac{(k_1^0 + k_2^0)(k_2^0 - k_3^0)}{k_1^0 k_2^0 k_3^0} = \frac{RT}{4F} \left(\frac{1}{i_{0II}} - \frac{1}{i_{0I}} \right). \quad (21)$$

Из уравнения (21) следует, что знак величины $(\partial\eta_0/\partial i')_i$ зависит от знака $k_2^0 - k_3^0$. Если $k_2^0 > k_3^0$ и, следовательно, $i_{0I} > i_{0II}$, т. е. по обычной терминологии замедлена вторая стадия процесса, то при введении до-

полнительных количеств атомарного водорода перенапряжение растет, потенциал электрода сдвигается в отрицательную сторону. При $k_2^0 < k_3^0$ и $i_{01} < i_{0II}$, т. е. замедленной первой стадии, потенциал электрода в тех же условиях сдвигается в положительную сторону. При очень большом различии в скоростях обеих стадий по абсолютной величине сдвиги потенциала обратно пропорциональны скорости более медленной стадии.

Рассмотрим физический смысл условия $k_2^0 \geq k_3^0$. Для этого определим зависимость степени заполнения θ_s от перенапряжения.

Из (9), (2) и (4) находим

$$\begin{aligned} \theta_s = & [k_1^0 e^{\eta F / RT} + k_1^0 k_3^0 (k_2^0)^{-1} e^{-\beta \eta F / RT}] [k_1^0 e^{\alpha \eta F / RT} + k_2^0 e^{-\beta \eta F / RT} + \\ & + k_3^0 e^{\alpha \eta F / RT} + k_1^0 k_3^0 (k_2^0)^{-1} e^{-\beta \eta F / RT}]^{-1} = \frac{k_1^0 k_3^0}{(k_2^0)^2 + k_1^0 k_3^0} \times \\ & \times \left[1 + \frac{k_2^0}{k_3^0} e^{\eta F / RT} \right] \left[1 + \frac{k_2^0 (k_1^0 + k_3^0)}{(k_2^0)^2 + k_1^0 k_3^0} e^{\eta F / RT} \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (22)$$

Из (22) следует, что характер зависимости θ_s от η определяется знаком выражения

$$\frac{k_2^0}{k_3^0} - \frac{k_2^0 (k_1^0 + k_3^0)}{(k_2^0)^2 + k_1^0 k_3^0} = \frac{k_2^0 [(k_2^0)^2 - (k_3^0)^2]}{k_3^0 (k_2^0)^2 + k_1^0 (k_3^0)^2}, \quad (23)$$

т. е. знаком разности $k_2^0 - k_3^0$. Если $k_2^0 > k_3^0$, θ_s растет с η ; при $k_2^0 < k_3^0$, θ_s должно монотонно убывать при увеличении η . Имеющиеся в литературе данные говорят в пользу того, что заполнение поверхности растет при переходе от равновесного потенциала к катодной поляризации [7]. Отсюда, однако, нельзя сделать однозначного вывода о том, что k_2^0 всегда больше k_3^0 , так как в реальных условиях удаление адсорбированных атомов идет не только благодаря электрохимической десорбции, но и благодаря рекомбинации; при рекомбинационном же механизме удаления θ_s всегда должно расти с η . При больших значениях η , когда удаление по механизму десорбции делается относительно более вероятным, в некоторых случаях, возможно, происходит уменьшение θ_s с ростом η . По крайней мере, неоднократно наблюдавшееся перекрещивание кривых спада перенапряжения поляризованного катода после выключения тока [8] может быть интерпретировано таким образом, хотя это объяснение и не является единственно возможным. Таким образом, вопрос о возможности реализации случая $k_2^0 < k_3^0$ пока остается открытым. При $k_2^0 > k_3^0$, как уже было указано выше, $(\partial \eta / \partial i')_i > 0$, т. е. вблизи равновесного потенциала дополнительно вводимый атомарный водород ведет себя как восстановитель, сдвигая потенциал в сторону более отрицательных значений.

2. Рассмотрим теперь случай больших перенапряжений η . Под «большими» значениями η мы будем понимать такие, при которых в уравнении (20) можно пренебречь членами, относящимися к процессам 2 и 4, сопровождающимися освобождением электронов, по сравнению с членами, относящимися к процессам 1 и 3, сопровождающимся тратой электронов. Так как в этом случае $\theta \approx \theta_i$, где θ_i определяется уравнением (10), то для выполнения указанного условия необходимо, согласно (20), (2) и (4), чтобы

$$\eta \gg \frac{RT}{F} \left\{ \left| \lg \frac{k_2^0}{k_3^0} \right| + 1 \right\} \text{ и } \eta \gg \frac{RT}{F} \left\{ \left| \lg \frac{k_2^0}{k_1^0} \right| + 1 \right\}. \quad (24)$$

Нетрудно показать, что выполнение этих условий не только необходимо, но и достаточно, для того чтобы можно было пренебречь скоростями реакций 2 и 4 по сравнению с 1 и 3, т. е. чтобы было применимо уравнение (10).

Если отношения k_2^0/k_3^0 и k_2^0/k_1^0 в ту или другую сторону сильно отличаются от единицы, то критерий, выражаемый неравенством (24), может существенно отличаться от условия $\eta \gg RT/F$, выполнение которого обычно считается достаточным для того, чтобы можно было пренебречь скоростью обратных процессов по сравнению со скоростью прямых. Если условие (24) выполнено, то в уравнении (20) можно опустить все члены, содержащие k_2 и k_4 . Из (20) и (2) в этом случае получается

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial i'}\right)_i = \frac{RT}{2F} \frac{k_1^0 - k_3^0}{\alpha k_1^0 k_3^0} e^{-\alpha \eta F/RT}. \quad (25)$$

Если i' мало по сравнению с i , то $\theta \approx \theta_i$ и величина i определяется уравнением (10а). В этом случае из (25) следует

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial i'}\right)_i = \frac{RT}{\alpha F i} \frac{k_1^0 - k_3^0}{k_1^0 + k_3^0}. \quad (26)$$

Согласно уравнению (25) при больших перенапряжениях знак $(\partial \eta / \partial i')_i$ определяется знаком разности $k_1^0 - k_3^0$. При $k_1^0 < k_3^0$ атомный водород должен понижать η , а при $k_1^0 > k_3^0$ повышать его. Условие $k_1^0 < k_3^0$ при больших перенапряжениях определяет замедленность первой стадии процесса, условие $k_1^0 > k_3^0$ — замедленность его второй стадии. При $k_1^0 < k_3^0$, как это следует из уравнения (10), $\theta_i < 1/2$; однако численному значению верхнего предела θ_i , при котором возможно еще положительное значение $(\partial \eta / \partial i')_i$, ввиду сделанных многочисленных упрощающих предположений, вероятно, нельзя придавать особого значения.

Из (26) следует, что величина рассматриваемого эффекта при $i' = \text{const}$ обратно пропорциональна i . В предельных случаях, когда $k_1^0 \gg k_3^0$ или, наоборот, $k_1^0 \ll k_3^0$, уравнение (26) приобретает особенно простой вид

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial i'}\right)_i = \pm \frac{RT}{\alpha F i}. \quad (26a)$$

Изменение характера критерия, определяющего знак величины $(\partial \eta / \partial i')_i$ при переходе от малых к большим η , на первый взгляд представляется непонятным. Объяснение его заключается в следующем. Знак $(\partial \eta / \partial i')_i$ согласно (20) всегда определяется знаком $k_1 + k_2 - k_3 - k_4$. При малых η знак этой величины определяется знаком разности $k_2^0 - k_3^0$, так как разность $k_1^0 - k_4^0$ из-за соотношения (4) имеет тот же знак, что и $k_2^0 - k_3^0$. При больших η величинами k_2 и k_4 можно пренебречь, и знак $k_1 + k_2 - k_3 - k_4$ совпадает со знаком $k_1 - k_3$, а следовательно, и $k_1^0 - k_3^0$.

Из вышеизложенного следует, что, рассматривая величину $(\partial \eta / \partial i')_i$ во всем интервале значений η , следует различать четыре случая, которые сооставлены в таблице.

Уравнение (25) можно проинтегрировать, что позволит найти зависимость η от i' . Зависимость эта, очевидно, будет справедлива только до тех пор, пока изменение η не нарушает выполнение условия (24). При интегрировании нельзя пользоваться выведенным с помощью уравнений (10) и (10а) уравнением (26), так как при значениях i' , которые не малы по сравнению с i , величина θ уже отличается от значения θ_i , соответст-

Таблица 1

Условие	Изменение θ с ростом η	θ при больших η	Знак $(\partial\eta/\partial i')_i$ при малых η	Знак $(\partial\eta/\partial i')_i$ при больших η
1 $\begin{cases} k_2^0 > k_3^0 \\ k_1^0 > k_3^0 \end{cases}$	Возрастает	$>1/2$	+	+
2 $\begin{cases} k_2^0 > k_3^0 \\ k_1^0 < k_3^0 \end{cases}$	Возрастает	$<1/2$	+	—
3 $\begin{cases} k_2^0 < k_3^0 \\ k_1^0 > k_3^0 \end{cases}$	Падает	$>1/2$	—	+
4 $\begin{cases} k_2^0 < k_3^0 \\ k_1^0 < k_3^0 \end{cases}$	Падает	$<1/2$	—	—

вующего $i'=0$, и уравнение (10), а следовательно, и (26) делаются неправильными.

Интегрирование уравнения (25) дает

$$e^{\alpha\eta F/RT} - e^{\alpha\eta_0 F/RT} = \frac{k_1^0 - k_3^0}{2k_1^0 k_3^0} i', \quad (27)$$

где η_0 значение η при заданном i , соответствующее $i'=0$. Выражение для η_0 может быть взято из (10а); из уравнений (27) и (10а) следует

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln \left(i + \frac{k_1^0 - k_3^0}{k_1^0 + k_3^0} i' \right) - \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{2k_1^0 k_3^0}{k_1^0 + k_3^0} = \frac{RT}{\alpha F} \ln i + \frac{RT}{\alpha F} \ln \left(1 + \frac{k_1^0 - k_3^0}{k_1^0 + k_3^0} \frac{i'}{i} \right) - \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{2k_1^0 k_3^0}{k_1^0 + k_3^0} = \eta_0 + \frac{RT}{\alpha F} \ln \left(1 + \frac{k_1^0 - k_3^0}{k_1^0 + k_3^0} \frac{i'}{i} \right). \quad (28)$$

При $k_3^0 \gg k_1^0$, т. е. $\theta_1 \approx 0$, из уравнения (28) вытекает соотношение

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{i - i'}{2} - \frac{RT}{\alpha F} \ln k_1^0. \quad (29)$$

Уравнение (29) означает, что перенапряжение целиком определяется теми актами разряда, в которых не используются дополнительно введенные атомы водорода; разряд же, при котором атомы эти используются (электрохимическая десорбция), протекает беспрятственно. Учитывая, что при $v_2, v_4 \ll v_1, v_3$ из (1) и (8) следует $i = 2v + i'$ и что $\theta_1 \approx 0$, уравнение (29) можно непосредственно вывести из (2а). При $k_3^0 \ll k_1^0$ и $\theta_1 \approx 1$ из (28) получаем

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{i + i'}{2} - \frac{RT}{\alpha F} \ln k_3^0. \quad (29a)$$

Уравнение (29а) легко получить непосредственно из (2с), если учесть соотношение $i = 2v_3 - i'$, также вытекающее из условия $v_2, v_4 \ll v_1, v_3$. Величина η в (29а) целиком определяется процессом электрохимической десорбции, так как условие $k_3^0 \ll k_1^0$ означает беспрепятственное протекание реакции разряда.

УДАЛЕНИЕ АДСОРБИРОВАННОГО ВОДОРОДА ПО РЕКОМБИНАЦИОННОМУ МЕХАНИЗМУ

Рассмотрим теперь случай, когда удаление происходит целиком по рекомбинационному механизму, причем мы будем предполагать, что атомы водорода на поверхности электрода вполне подвижны и не будем учитывать

осложнений, связанных с замедленностью поверхностной диффузии. Кроме того, сохраняются допущения 2 и 3, указанные выше (стр. 1875), а также, пока обратное не будет оговорено, допущение об однородности поверхности. Вместо реакций 3 и 4 теперь необходимо учесть реакции:

5. Рекомбинация адсорбированных атомов водорода $2\text{H}_{\text{адс}} \rightarrow \text{H}_2$

6. Адсорбция молекул водорода с переходом их в адсорбированные атомы $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_{\text{адс}}$.

Уравнение (1) следует заменить на

$$i = v_1 - v_2, \quad (30)$$

так как при реакциях 5 и 6 электроны не расходуются и не возникают; уравнения (2а) и (2б) сохраняют свою силу.

Далее

$$v_5 = k_5 \theta^2, \quad (31)$$

$$v_6 = k_6 (1 - \theta)^2, \quad (32)$$

где величины k_5 и k_6 не зависят от η . Величины v_5 и v_6 мы предполагаем выраженными в электрических единицах по числу атомов водорода, исчезающих или образующихся в единицу времени на 1 см².

При равновесии $v_1 = v_2$ и $v_5 = v_6$, откуда

$$\theta_0 = \frac{k_1^0}{k_1^0 + k_2^0} = \frac{(k_6)^{1/2}}{(k_5)^{1/2} + (k_6)^{1/2}}, \quad (33)$$

$$\frac{\theta_0}{1 - \theta_0} = \frac{k_1^0}{k_2^0} = \left(\frac{k_6}{k_5} \right)^{1/2}. \quad (34)$$

Из (34) следует

$$k_6 = \frac{k_5 (k_1^0)^2}{(k_2^0)^2}. \quad (35)$$

Величина $i_{0 \text{ II}}$ равна

$$i_{0 \text{ II}} = k_5 \theta_0^2 = k_5 \left(\frac{k_1^0}{k_1^0 + k_2^0} \right)^2. \quad (36)$$

Уравнение (8), выражающее условие постоянства количества адсорбированных атомов Н в стационарных условиях, следует заменить на $v_1 - v_2 - v_5 + v_6 + i' = k_1(1 - \theta) - k_2\theta - k_5\theta^2 + k_6(1 - \theta)^2 + i' = 0$. (37).

Уравнения (11) и (15), выведенные независимо от каких-либо предположений о механизме процесса, сохраняют свою силу. Для вычисления $(\partial \eta / \partial i')_i$ находим из (30), (2а), (2) и (37)

$$\left(\frac{\partial i}{\partial \theta} \right)_\eta = k_1 - k_2, \quad (38)$$

$$\left(\frac{\partial i}{\partial \eta} \right)_0 = \frac{F}{RT} [\alpha k_1 (1 - \theta) + \beta k_2 \theta], \quad (39)$$

$$\left(\frac{\partial i'}{\partial \eta} \right)_0 = - \frac{F}{RT} [\alpha k_1 (1 - \theta) + \beta k_2 \theta], \quad (40)$$

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial i'} \right)_\eta = [k_1 + k_2 + 2k_5\theta + 2k_6(1 - \theta)]^{-1}. \quad (41)$$

Подставляя (38) — (41) в уравнение (15), находим

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial i'} \right)_i = \frac{RT}{2F} \frac{k_1 + k_2}{[\alpha k_1 (1 - \theta) + \beta k_2 \theta] [k_5\theta + k_6(1 - \theta)]}. \quad (42)$$

Уравнение (42) вместе с (37), (2а) и (2б) даст полное решение поставленного вопроса, которое, однако, слишком сложно. Мы ограничимся рассмотрением частных случаев.

1. Предположим, что $\eta \ll RT/F$ и, следовательно, $k_1 \approx k_1^0$, $k_2 \approx k_2^0$ и $\theta \approx \theta_0$. Тогда, согласно (42), (2а), (2б), (33), (35) и (36)

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial i'}\right)_i = \frac{RT}{2F} \frac{(k_1^0 + k_2^0)^2}{k_5 (k_1^0)^2} = \frac{RT}{2F i_{0\text{ II}}} \quad (43)$$

2. Предположим, что η велико. В этом случае следует рассмотреть три варианта.

2а. Если исходить из предположений, которые делаются для случая рекомбинационного удаления в рамках теории замедленного разряда, следует пренебречь членами, относящимися к реакции 2, по сравнению с членами, относящимися к реакции 1. Для этого необходимо, чтобы осуществлялись неравенства $k_2 \ll k_1$ и $k_2 \theta \ll k_1 (1 - \theta)$. Если принять в то же время, что скорость реакций 5 и 6 велика по сравнению со скоростью реакции 1 и, следовательно, θ сохраняет равновесное значение θ_0 , то согласно (2а), (2б), (31) и (34) должны выполняться условия

$$\eta \gg \frac{RT}{F}, \quad \eta \gg \frac{RT}{F} \left(\lg \frac{k_2^0}{k_1^0} + 1 \right) \text{ и } \eta \ll \frac{RT}{\alpha F} \lg \frac{k_5 \theta_0}{k_2^0} \quad (44)$$

В этом случае из (42) и (34) находим

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial i'}\right)_i = \frac{RT}{2\alpha F} \frac{1}{k_5 (1 - \theta) \theta} = \frac{RT}{2\alpha F} \frac{k_1^0}{k_2^0 i_{0\text{ II}}} \quad (45)$$

2б. В рамках классической рекомбинационной теории Тафеля принимается, что $v_1 \approx v_2$, а v_5 мало по сравнению с v_1 и v_2 . Одновременное выполнение этих условий согласно (2а), (2б) и (31) возможно, если

$$k_5 \ll \left[\frac{1}{k_2^0} e^{\beta \eta F / RT} + \frac{1}{k_1^0} e^{-\alpha \eta F / RT} \right]^{-1} \quad (46)$$

Из (32), (31), (35), (2а) и (2б) следует, кроме того, что при $v_1 \approx v_2$ и $\eta \gg \frac{RT}{2F}$ можно пренебречь v_6 по сравнению с v_5 .

В этом случае, согласно (42), (30), (31) и (37)

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial i'}\right)_i = \frac{RT}{2F} \frac{1}{k_5 (1 - \theta) \theta^2} = \frac{RT}{2F (1 - \theta) (i + i')} \quad (47)$$

2в. Как видно из неравенств (44) и (46), условия, лежащие в основе положений, рассмотренных в 2а и 2б, выполнимы лишь при не слишком больших η . При достаточно больших η при чисто рекомбинационном удалении и однородной поверхности электрода θ приближается к единице, i к предельному значению k_5 . В этих условиях $v_6 \ll v_5$, согласно (2б) и (31) $v_2/v_5 \approx k_2/k_5 \ll 1$ и, следовательно, $v_1 \approx v_5$. Отсюда получается по (2а) и (31)

$$k_1 (1 - \theta) \approx k_5$$

и согласно (42)

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial i'}\right)_i = \frac{RT}{2\alpha F} \frac{1}{k_5 (1 - \theta)} = \frac{RT}{2\alpha F} \frac{k_1}{k_5^2} = \frac{RT}{2\alpha F} \frac{k_1^0 e^{\alpha \eta F / RT}}{k_5^2} \quad (48)$$

3. Рассмотрим, наконец, рекомбинационное удаление на неоднородной поверхности, ограничиваясь случаем достаточно больших перенапряжений, когда можно пренебречь реакцией 2 по сравнению с 1, и 6 по сравнению с 5. Для теории водородного перенапряжения особый интерес представляет случай неоднородности, характеризующийся линейным соотношением между равновесным потенциалом адсорбированного водорода и заполнением θ при средних заполнениях. Кинетика выделения водорода на поверхности с такими свойствами была рассмотрена М. И. Темкиным [9] и А. Н. Фрумкиным и Н. А. Аладжаловой [10]. Приведем относящиеся к этому случаю уравнения в форме, удобной для интересующих нас расчетов, принимая во внимание сделанные нами упрощающие допущения *

$$v_1 = k' e^{\alpha F \eta / RT} e^{-\alpha f \theta}, \quad (49)$$

$$v_5 = k'' e^{2\beta' f \theta}, \quad (50)$$

$$v_2, v_6 \ll v_1, v_5,$$

где k' , k'' , f и β' — постоянные, причем $\beta' < 1$. Отсюда следует, согласно (30) и (37),

$$i = v_1 - v_2 = k' e^{\alpha F \eta / RT} e^{-\alpha f \theta}, \quad (51)$$

$$v_1 - v_2 - v_5 + v_6 + i' = k' e^{\alpha F \eta / RT} e^{-\alpha f \theta} - k'' e^{2\beta' f \theta} + i' = 0, \quad (52)$$

$$\left(\frac{\partial i}{\partial \theta}\right)_\eta = -\alpha f i, \quad (53)$$

$$\left(\frac{\partial i}{\partial \eta}\right)_0 = \frac{\alpha F}{RT} i, \quad (54)$$

$$\left(\frac{\partial i'}{\partial \eta}\right)_0 = -\frac{\alpha F}{RT} i, \quad (55)$$

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial i'}\right)_\eta = [(\alpha + 2\beta') f i + 2\beta' f i']^{-1}. \quad (56)$$

* Нами была также вычислена величина $(\partial \eta / \partial i')_i$ для неоднородной поверхности, обладающей указанными свойствами, в предположении удаления водорода электрохимической десорбцией. При этом были использованы выражения для кинетики отдельных стадий согласно [1] и [9], а именно:

$$e^{\alpha F \eta / RT} e^{-\alpha f \theta}, \quad (a)$$

$$e^{-\beta F \eta / RT} e^{\beta f \theta}, \quad (b)$$

$$e^{\alpha F \eta / RT} e^{\beta f \theta}, \quad (c)$$

$$e^{-\beta F \eta / RT} e^{-\alpha f \theta}, \quad (d)$$

где f — постоянная.

При условии $\eta \ll RT / F$ этот расчет приводит к соотношению, совпадающему с уравнением (24),

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial i'}\right)_i = \frac{RT}{4F} \left(\frac{1}{i_{0II}} - \frac{1}{i_{0I}} \right). \quad (e)$$

При $\eta \gg RT / F$

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial i'}\right)_i = -\frac{RT}{\alpha F} \frac{i' + (\beta - \alpha) i}{i^2 - i'^2}. \quad (f)$$

Согласно уравнению (f), если $i' \ll i$, знак $(\partial \eta / \partial i')_i$ определяется знаком $\alpha - \beta$. При $i' \gg (\beta - \alpha) i$, $(\partial \eta / \partial i')_i$ всегда отрицательно, но убывает с ростом i при постоянном отношении i' / i . Последний вывод, по-видимому, не согласуется с опытными данными. Возможно, что в то время как уравнения (a) и (b) правильно передают влияние заполнения на кинетику разряда и ионизации, уравнения (c) и (d) неправильно учитывают его влияние на процесс электрохимической десорбции.

Подставляя выражения (53) — (56) в уравнение (15), получаем

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial i'}\right)_i = \frac{RT}{2\beta'F} \frac{1}{i+i'} \quad (57)$$

и, если $i' \ll i$,

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial i'}\right)_i = \frac{RT}{2\beta'F} \frac{1}{i}. \quad (57a)$$

Интегрируя уравнение (57), получаем

$$\eta = \eta_0 + \frac{RT}{2\beta'F} \ln(i+i') - \frac{RT}{2\beta'F} \ln i = \eta_0 + \frac{RT}{2\beta'F} \ln\left(1 + \frac{i'}{i}\right), \quad (58)$$

где η_0 — значение η при заданном i и $i' = 0$. Из (51) и (52) при $i' = 0$ следует

$$\eta_0 = \frac{RT}{\alpha F} \ln i + \frac{RT}{2\beta'F} \ln i + \text{const.} \quad (59)$$

Из (58) и (59) получаем

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln i + \frac{RT}{2\beta'F} \ln(i+i') + \text{const.} \quad (60)$$

Физический смысл уравнения (60) ясен. Как это следует из теории электролитического выделения водорода на неоднородной поверхности, второй член правой части уравнения (59) определяет повышение η , вызванное увеличением заполнения поверхности, соответствующим росту скорости реакции рекомбинации v_s . Если $i' = 0$, то $v_s = i$; при $i' \neq 0$ $v_s = i + i'$, чем и объясняется замена величины i на $(i+i')$ во втором члене правой части при переходе от уравнения (59) к (60). Уравнение (60) можно было бы вывести и более простым путем, чем тот, который был использован здесь, а именно: выразив на основании (51) и (52) $e^{2\beta'\eta_0}$ в виде функции $i+i'$ и подставив полученное выражение в (51). Мы предпочли, однако, получить это соотношение тем же способом, который применялся и в других случаях.

На основании (43), (45), (47), (48) и (57) можно сделать некоторые выводы об интересующей нас величине $(\partial \eta / \partial i')_i$ при рекомбинационном механизме удаления. Во всех случаях величина эта положительна; иначе говоря, при рекомбинационном механизме введение дополнительных количеств атомарного водорода всегда повышает перенапряжение или сдвигает потенциал электрода в отрицательную сторону. Величина этого сдвига при определенном i' в тех случаях, когда существует полное или приближенное равновесие между водородом, адсорбированным на электроде, и газообразным водородом, т. е. при равновесном потенциале и в случае замедленности стадии разряда по сравнению со стадией рекомбинации, обратно пропорциональна току обмена второй стадии [уравнения (43) и (45)]. При необратимости стадии удаления в рассмотренном здесь случае неоднородной поверхности изменение перенапряжения обратно пропорционально току [уравнение (57a)], а при заданном отношении i'/i — независимо от исходного значения η_0 [уравнение (58)]. Обратная пропорциональность $(\partial \eta / \partial i')_i$ величине $i+i'$ приближенно выполняется и при замедленной рекомбинации и в случае однородной поверхности [уравнение (47)], если заполнение θ не слишком близко к единице. При $\theta \approx 1$, как это следует из (47) и (48), величина $(\partial \eta / \partial i')_i$ должна резко возрастать; однако такое явление может наблюдаться только при приближении величины i к значениям предельного тока рекомбинации. Если этот случай и реализуется на опыте [2], то только при очень больших величинах i , т. е. в условиях, когда рассматриваемый метод изучения механизма процесса уже не может быть использован.

СРАВНЕНИЕ С ОПЫТНЫМИ ДАННЫМИ

В исследованных до сих пор системах (Ni, Fe в NaOH и HCl, Fe в NaOH после отравления с помощью Pb и Hg) вблизи равновесного потенциала при введении дополнительных количеств атомарного водорода наблюдается сдвиг потенциала в отрицательную сторону (рост η), независимо от способа введения атомарного водорода [1—3]. При переходе к более высоким значениям η величина сдвига при сохранении постоянства отношения i'/i падает, доходит до нуля и меняет свой знак на обратный [2]. Особенно ясно выражен переход к сдвигу потенциала в положительную сторону в случае железа, отравленного Pb и Hg в щелочной среде; положительный знак эффекта наблюдается и в случае железных электродов, на которые нанесены тонкие слои Sn и Zn [3]. В этих опытах атомарный водород доставлялся на поверхность электрода диффузией через металл. По предварительным данным С. Д. Левиной и Т. В. Калиш, сдвиг в положительную сторону наблюдался и в случае действия свободного атомарного водорода на поверхность Hg в HCl [1].

Как это явствует из вышесказанного, наличие повышения η при действии атомарного водорода не может дать однозначных указаний о механизме процесса, так как такой знак эффекта можно ожидать как при рекомбинационном механизме удаления, так и при удалении электрохимической десорбцией в случае медленности второй стадии. Напротив, снижение η , которое наблюдалось на всех до сих пор изученных электродах при достаточно высоких исходных значениях η , однозначно указывает на электрохимическую десорбцию с замедленной первой стадией процесса. Переход от повышения η при действии атомарного водорода к понижению его по мере роста η можно объяснить изменением отношения между скоростью первой и второй стадий электрохимической десорбции по мере роста η , которое возможно при определенных соотношениях между постоянными k_1^0 , k_2^0 и k_3^0 (случай 2 в таблице). Объяснение это, однако, не однозначно; такое же изменение знака можно ожидать в том случае, если удаление атомарного водорода с поверхности электрода происходит параллельно по механизму электрохимической десорбции и рекомбинационному механизму в связи с возрастанием удельного веса первого механизма по мере роста перенапряжения. В случае кислых растворов, по данным, полученным в Институте физической химии АН СССР И. А. Багоцкой и А. И. Оше, диффундирующий через металл атомарный водород вызывает относительно небольшие изменения потенциала железного электрода и после отравления его ртутью. Такой результат можно ожидать при рекомбинационном механизме удаления, если ток обмена второй стадии достаточно велик по сравнению с током обмена первой. Однако причины такого различия механизма удаления в кислом и щелочном растворах для того же электрода неясны. Возможно, что, как это было предположено И. А. Багоцкой [3], наблюдаемое различие объясняется иначе, а именно, здесь сказывается худшая смачиваемость поверхности электрода при тех же значениях η кислыми растворами по сравнению со щелочными. При плохой смачиваемости выходы из микротрещин, по которым происходит движение атомарного водорода к поверхности электрода, могут оказаться блокированными пузырьками газа, вследствие чего атомарный водород рекомбинирует раньше, чем он успеет перейти на участки поверхности, на которых происходит электрохимический процесс.

Критерием правильности того или другого механизма может служить не только знак эффекта, но и зависимость его величины от плотности поляризующего тока; имеющий опытный материал еще недостаточен для окончательных выводов. В последнее время в Институте физической химии АН СССР И. А. Багоцкой и А. И. Оше удалось показать, что при:

росте i и сохранении постоянства величины i/i' смещение потенциала железного, отравленного ртутью электрода, в положительную сторону под действием диффундирующего атомарного водорода в щелочном растворе приближается к некоторому пределу, что находится в согласии с уравнением (28). При этом было, однако, обнаружено, что в некоторых случаях при малых значениях отношения i/i' $(\partial\eta/\partial i')$ по своей абсолютной величине заметно превышает максимально возможное значение, которое получается из (28) в предположении, что $k_3^0 \gg k_1^0$. Объяснение такого превышения, по-видимому, невозможно без введения дополнительных предположений о механизме процесса выделения водорода; обсуждение этого вопроса целесообразно, однако, отложить, впредь до накопления большего опытного материала. Вместо того чтобы измерять зависимость η от i' при постоянном i , можно было бы определять изменение i при постоянном η , т. е. величину $(\partial i/\partial i')_\eta$. Так как

$$\left(\frac{\partial i}{\partial i'}\right)_\eta = \left(\frac{\partial i}{\partial \theta}\right)_\eta \left(-\frac{\partial \theta}{\partial i'}\right)_\eta, \quad (61)$$

то величину $(\partial i/\partial i')_\eta$ легко найти для различных предложенных механизмов из соответствующих значений $(\partial i/\partial \theta)_\eta$ и $(\partial \theta/\partial i')_\eta$. Как явствует из сопоставления уравнений (61) и (15), расчет величины $(\partial i/\partial i')_\eta$ проще, чем расчет величины $(\partial\eta/\partial i')$; с экспериментальной стороны, однако, определение изменений η при постоянном i удобнее, так как сохранение постоянства i достигается более простыми средствами, чем сохранение постоянства η , требующего применения специальных «потенциостатических» схем.

В недавно появившейся работе Гериншера и Меля [6] такая потенциостатическая схема была использована для определения величины $(\partial i/\partial \theta)_\eta$ для случая электродов из Hg, Ag и Cu. Изменение θ достигалось при этом не введением дополнительных количеств атомарного водорода, а происходило во времени. А именно, на электрод накладывалось постоянное перенапряжение η и измерялась зависимость тока от времени, протекшего после начала опыта. При истолковании полученных результатов предполагалось, что в начальный момент поверхность электрода свободна от адсорбированного водорода и с течением времени заполняется им до степени покрытия, соответствующей стационарному состоянию при прохождении тока. Определение зависимости i от времени t , протекшего после наложения поляризации, с помощью осциллографа, позволяет найти величину $(\partial i/\partial \theta)_\eta$ и сделать выводы о механизме реакции. Для случая Hg опыты немецких авторов подтвердили результаты, ранее полученные А. Н. Фрумкиным и Бокрисом; в случае Ag и Cu они приводят к выводу, что удаление водорода происходит по механизму электрохимической десорбции, причем на серебре стадия десорбции протекает быстрее стадии разряда, а на меди медленнее. Сопоставление скоростей первой и второй стадий у Гериншера и Меля соответствует в трактовке, изложенной в данной работе, сопоставлению постоянных k_1^0 и k_3^0 в табл. 1. Выводы Гериншера и Меля, вероятно, в основном правильны; мы бы хотели здесь сделать, однако, несколько критических замечаний по поводу как экспериментальной, так и теоретической сторон их работы. Правильность выводов Гериншера и Меля зависит в первую очередь от правильности их основного допущения о состоянии поверхности электрода до включения поляризующего тока. Гериншер и Мель не останавливаются подробно на этом вопросе, но из приведенных ими данных (рис. 6) вытекает, что начальное состояние электрода соответствовало потенциалу, равному обратимому водородному в данном растворе (или несколько более отрицательному, чем последний). При таком потенциале покрытие поверхности электрода водородом в случае, например, меди, могло уже значительно отличаться от нуля, что долж-

но было бы сказать на результатах вычисления величины $(\partial i/\partial \theta)_\eta$ *. Учет этого обстоятельства повлиял бы на количественную, но не на качественную сторону выводов. Как показали, однако, расчеты, приведенные во втором разделе настоящей работы, возможны и такие случаи, когда стационарное заполнение поверхности электрода при увеличении перенапряжения не растет, а падает. В этом случае метод, используемый немецкими авторами, мог бы привести к значениям $(\partial i/\partial \theta)_\eta$, ошибочным даже по знаку. Мы отнюдь не утверждаем, что это действительно имело место в опытах Геришера и Меля, но принципиально возможность такого рода зависимости θ от η не исключена. При теоретической трактовке вопроса Геришер и Мель в случае электрохимической десорбции применяют те же соотношения, которые были использованы в [5], но с самого начала пренебрегают реакциями 2 и 4 по нашему обозначению (и подобным же образом реакциями 2 и 6 для случая рекомбинационного удаления), считая, что такое пренебрежение допустимо при $\eta > 150$ mV. В действительности, значение η , при превышении которого можно пренебречь v_2, v_4 по сравнению с v_1, v_3 , как это следует из уравнения (24), зависит от отношений k_2^0/k_3^0 и k_2^0/k_1^0 и не может быть определено a priori.

Мы хотели бы сделать еще следующее замечание в связи с рассматриваемой работой Геришера и Меля. Эти авторы предлагают называть реакцию, которую мы называем «электрохимической десорбцией» (реакция 3), «реакцией Гориучи». Полностью признавая заслуги Гориучи, впервые указавшего на значение определения величины токов обмена для выяснения механизма выделения водорода в развитии теории водородного перенапряжения, мы все же считаем введение такого термина неправильным. Схема удаления адсорбированного водорода, аналогичная реакции 3, была впервые предложена Я. Гейровским **. Она была далее рассмотрена Райдилом и Боуденом [15]. Значение реакции 3 для удаления водорода с катодов при больших заполнениях подробно обсуждалось Н. И. Кобозевым и Л. И. Некрасовым [16]. Указанные три работы появились до первой затрагивающей этот вопрос статьи Гориучи и Окамото [17], в которой они предложили для реакции название «электрохимический механизм». Последний термин Геришер и Мель справедливо считают слишком общим. Термин «электрохимическая десорбция», примененный впервые, по-видимому, в работе П. Д. Луковцева и С. Д. Левиной [18], не имеет этого недостатка.

Введение термина «реакция Гориучи» нам кажется, кроме того, возможным источником недоразумений, так как Гориучи и его сотрудники в действительности принимают для выделения водорода на поверхности ртути в целом механизм, существенно отличный от механизма, который считается правильным в настоящее время большинством исследователей, занимавшихся этим вопросом, и который, в частности, подтверждается работой Геришера и Меля. Согласно теории японских авторов, на поверхности ртутного катода реализуется равновесие между ионами H^+ (или молекулами H_2O) и ионами H_2^+ в двойном слое, скорость же процесса определяется скоростью разряда последних. По этому представлению емкость двойного слоя в растворах кислот в области водородного перенапряжения при отрица-

* При не слишком отрицательных исходных значениях потенциала имеется также опасность присутствия на электроде окисных пленок (хемосорбированного кислорода), постепенное удаление которых при переходе к более отрицательным потенциалам также может привести к изменению i во времени при постоянном η .

** Гейровский [13] принимал, что сначала происходит присоединение электрона к адсорбированному атому H с образованием отрицательно заряженного H^- , который затем уже реагирует с H_3O^+ , образуя молекулы H_2 . В более поздних работах Гориучи и его сотр. [14] также разбивают реакцию 3 на две стадии, однако в иной последовательности; предполагается, что сначала происходит образование молекулярного иона H_2^+ из H^+ и $H_{адс}$, затем уже присоединяющего электрон. Нам кажется, что в настоящее время еще нет достаточных оснований для той или другой детализации реакции 3.

тельном заряде поверхности должна была бы в два раза превышать емкость в растворах нейтральных солей, что противоречит опытным данным.

ВЫВОДЫ

Выведены соотношения, определяющие изменение потенциала поляризованного катода, на котором происходит выделение водорода в условиях стационарного электролиза, при введении на его поверхность дополнительных количеств атомарного водорода.

Показано, что при удалении водорода с однородной поверхности электрода по механизму электрохимической десорбции при малых перенапряжениях η следует ожидать повышения перенапряжения при введении атомарного водорода, если заполнение поверхности адсорбированным водородом в условиях стационарного электролиза θ_s растет при увеличении η . При больших η атомарный водород должен снижать η , если величина θ_s остается ниже определенного предела. При рекомбинационном механизме удаления атомарный водород всегда повышает η , при малых η это повышение обратно пропорционально току обмена второй стадии.

Полученные соотношения были сопоставлены с опытными данными.

Академия наук СССР
Институт физической химии

Поступила
18.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Д. Левина и Т. В. Калиш, ДАН, 109, 971, 1956.
2. И. А. Багоцкая, ДАН, 107, 843, 1956.
3. И. А. Багоцкая, ДАН, 110, 397, 1956.
4. M. Stackelberg, H. Bischoff, Zs. Elektrochem., 59, 467, 1955.
5. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 10, 568, 1937; Acta Phys. Chim. URSS, 7, 475, 1937.
6. H. Gerischer, N. Mehl, Zs. Elektrochem., 59, 1049, 1955.
7. В. Э. Паст и З. А. Иофа, ДАН, 106, 1050, 1956.
8. A. Hickling, F. Salt, Trans. Farad. Soc., 37, 450, 1941;
Я. М. Колотыркин, Журн. физ. химии, 20, 667, 1946.
9. М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 15, 296, 1941; 14, 1153, 1940.
10. А. Н. Фрумкин и Н. А. Аладжалова, Журн. физ. химии, 18, 493, 1944;
Acta Phys. chim. URSS, 19, 1, 1944.
11. П. И. Доллин, Б. В. Эршлер и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 14, 907, 1940; Acta Phys. Chim., 13, 779, 1940.
12. J. O. M. Bockris, A. Azzam, Trans. Farad. Soc., 48, 145, 1952.
13. J. Пеуровскы, Rec. Trav. Chim. P. B. 46, 582, 1927; 44, 499, 1925.
14. G. Okamoto, Journ. Fac. Sci. Hokkaido Univ. 2, 116, 1938; I. Horuiti, T. Keii, K. Hirota, Journ. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ., 2, 1, 1951;
J. Horuiti, там же 3, 52, 1954.
15. F. Bowden, E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc., (A) 120, 78, 1928.
16. Н. И. Коробов, Л. И. Некрасов Zs. Elektrochem., 36, 529, 1930.
17. J. Horuiti, G. Okamoto, Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, 29, 223, 1936.
18. П. Д. Луковцев, С. Д. Левина, Журн. физ. химии, 21, 599, 1947.

STUDY OF THE MECHANISM OF ELECTROLYTIC HYDROGEN EVOLUTION BY THE METHOD OF INTRODUCING SUPPLEMENTARY AMOUNTS OF ATOMIC HYDROGEN ON THE ELECTRODE SURFACE

A. N. Frumkin (Moscow)

Summary

The experiments of Bagozkaya and of Levina and Kalish show that the hydrogen overvoltage η on a polarized cathode under conditions of stationary electrolysis at constant current density changes on the introduction of supplementary amounts of atomic hydrogen on the electrode surface. A quantitative theory of this phenomenon is given using different assumptions concerning the mechanism of hydrogen evolution.

If the removal of adsorbed hydrogen atoms from a homogeneous electrode surface is accomplished through electrochemical desorption and the initial overvoltage is small, a rise in the overvoltage on introduction of excess amounts of atomic hydrogen is to be expected, provided the stationary coverage of the electrode surface with adsorbed hydrogen θ_s increases with increasing η . At large initial values of η a lowering of η by excess amounts of atomic hydrogen must occur if under these conditions θ_s is less than $1/2$.

If the second stage of the hydrogen evolution consists in a recombination of H atoms, a rise in η must always occur. At small initial η_s values this rise is inversely proportional to the exchange current of the recombination stage.

These conclusions were compared with the experimental results quoted above.