ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXII 1958 № 3

О СВЯЗИ МЕЖДУ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕМ ВОДОРОДА НА СПЛАВАХ И МЕЖАТОМНЫМИ РАССТОЯНИЯМИ В НИХ

Н. С. Федорова

Одним из основных факторов, влияющих на величину перенапряжения водорода, является материал электрода. Так, замена платинового электрода свинцовым увеличивает потенциал выделения водорода больше, чем изменение плотности тока в 1 млн. Вопрос о связи между природой металла и перенапряжением представляет собой одну из важнейших проблем теоретической электрохимии.

Попытки связать величину перенапряжения водорода с температурой плавления, способностью металла катализировать реакцию молизации атомов водорода, с химическим потенциалом электронного газа в металле и некоторые другие не дали возможности вскрыть природу этой связи.

Н. Е. Хомутов [1] и независимо от него Лейдхейзер [2] обнаружили, что имеется определенная связь между величиной перенапряжения водорода и межатомным расстоянием в кристаллической решетке металла катода. Перенапряжение водорода имеет минимум в области межатомных расстояний 2,76—2,74 Å.

Н. Е. Хомутов [3] дает физическое истолкование этой связи, которое достаточно наглядно объясняет причины перенапряжения и подтверждается экспериментальными данными. Изучение перенапряжения водорода на различных сплавах показало, что его величина в большинстве случаев отличается от перенапряжения на чистых компонентах и зависит от состава сплава.

Сопоставление имеющихся данных по перенапряжению водорода на некоторых сплавах с изменением параметра их кристаллической решетки вместе с изменением состава показывает, что во многих случаях наблюдается связь между перенапряжением на сплаве и межатомным расстоянием в нем.

Так, В. Г. Инжечик [4] изучала катодные потенциалы малолегированных двойных сплавов железа с ванадием, вольфрамом и молибденом в водных растворах смеси поваренной соли и едкого натра при 75°С. Ею установлено, что при средних и высоких плотностях тока (600—1000 А/м^2) потенциал выделения водорода на этих сплавах примерно на 0,2—0,25 V ниже, чем на железе.

Малолегированные сплавы железа с указанными металлами представляют собой твердые растворы [5], кристаллическая структура которых аналогична железу, однако с более высоким параметром решетки [6]. Редер и Брун [7], исследуя перенапряжение водорода на некоторых сплавах, обнаружили, что на сплавах серебра с 5—6 ат.% сурьмы перенапряжение возрастает на 0,15 V по сравнению с чистым серебром. Эти сплавы являются раствором сурьмы в серебре [5] и параметр гранецентрированного куба растет от 4,078 Å для чистого серебра до 4,118 Å для раствора, насыщенного сурьмой [8].

Гиммлер [9] измерял перенапряжение на сплавах серебра с 5 и 10 ат.% палладия и установил, что оно значительно падает по мере увеличения содержания палладия; одновременно с этим и параметр решетки сплава также уменьшается по сравнению с параметром чистого серебра [10].

Таким образом для всех указанных сплавов наблюдается связь между перенапряжением водорода и межатомным расстоянием в них, аналогичная связи для чистых металлов. Наряду с этим, для ряда сплавов такой закономерности не обнаруживается [7, 9], что требует дополнительного объяснения.

В настоящей работе изучалось перенапряжение водорода на гальванических железо-никелевых сплавах.

Сплавы с различным процентным содержанием компонентов получались электролизом водных растворов простых сернокислых солей железа и никеля с добавкой лимонной кислоты или уксуснокислого натрия, при комнатной температуре и при перемешивании. В качестве катода применялась тщательно подготовленная пластинка из стали-3.

Были получены шесть железо-никелевых сплавов, которые содержали 9, 18, 31, 52, 64 и 88% никеля. Сплавы изготовлялись толщиной 10—12 μ. Для сравнения поведения железо-никелевых сплавов с чистыми металлами исследовались также электроды, покрытые гальваническим осадком чистого никеля и железа.

Опыты по изучению процесса выделения водорода проводились в стеклянной электролитической ячейке, в которой при помощи стеклянных диафрагм достигалось разделение катодных и анодных продуктов электролиза. Измерения велись в растворе, насыщенном воздухом, так как А. Хиклинг и Солт [11] теоретически и экспериментально показали, что при высоких плотностях тока нет опасности деполяризации катода атмосферным кислородом, растворяющимся в электролите. Электролизер помещался в термостат с температурой 50° С. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный полуэлемент. Измерение катодных потенциалов производилось прямым методом. Исследуемый электрод перед снятием поляризационных кривых подвергался катодной поляризации.

После этого измерялся потенциал катода, причем плотность тока постепенно повышалась от 300 до 3000 А/м² и затем снова снижалась до первоначального значения. Измерения потенциала производились всегда через определенный промежуток времени после наложения заданной плотности тока. Во избежание значительной концентрационной поляризации католит интенсивно перемешивался стеклянной механической мешалкой. Измерения проводились на 2—3 различных образцах одного и того же сплава. Как правило, данные этих измерений отличались друг от друга на 7—10 mV; при повторных измерениях на одном и том же образце сплава они колебались в пределах 5—6 mV.

Составы растворов поваренной соли и едкого натра

Состав раствора, г		
NaOH	NaCl	H_2O
—	319	885
87	191	845
109	159,5	835
131	128	823
153	96	812
175	64	800

В качестве электролита были использованы шесть различных водных растворов смеси поваренной соли и едкого натра, взятых в соотношениях, соответствующих различным степеням превращения поваренной соли в едкий натр в процессе электролиза с целью получения хлора (см. таблицу).

Результаты измерений перенапряжения на сплавах приведены на рис. 1 и 2.

На рис. 1 показана зависимость потенциала выделения водорода на различных катодах от плотности тока в одном из растворов. Из рисунка

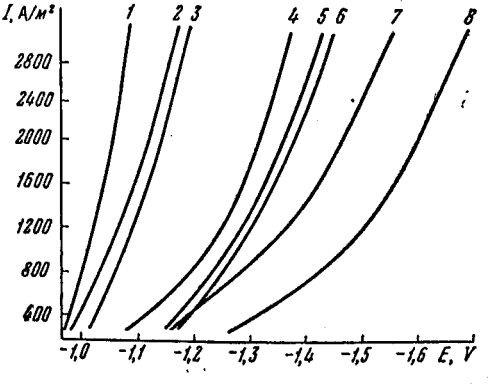


Рис. 1. Зависимость катодного потенциала сплавов от плотности тока. Состав раствора 191 г NaCl, 87 г NaOH и 845 г H_2O при 50° С: *1*—18% никеля; *2*—31% никеля; *3*—9% никеля; *4*—52% никеля, *5*—64% никеля; *6*—железо электролит; *7* — никель электролит; *8*—88% никеля

видно, что поляризационные кривые для сплавов железа с никелем не совпадают с поляризационными кривыми для чистых железа и никеля. Сплавы, содержащие 9, 18, 31 и 52% никеля, имеют потенциалы выделения более положительные, чем для железа и никеля. Потенциалы для сплава с 64% никеля близки по своим значениям к чистому железу, но менее отрицательны по сравнению с чистым никелем. Потенциалы выделения водорода на сплаве с 88% никеля при всех плотностях тока более отрица-

тельны, чем на чистых компонентах. Таким образом становится очевидным, что потенциал выделения водорода закономерно меняется вместе с изменением состава сплава.

На рис. 2 показана зависимость катодного потенциала от состава сплава при плотности тока 3000 А/м². Рассмотрение рисунка показывает, что при наиболее положительных потенциалах водород выделяется на сплаве, содержащем 18% никеля. Несколько более отрицательное значение имеет потенциал выделения водорода на сплаве с 31% никеля. Далее по мере возрастания отрицательных потенциалов сплавы располагаются в следующем порядке: сплав с 9, 52, 64 и, наконец, 88% никеля.

Необходимо указать, что отмеченная выше закономерность сохраняется во всех растворах только при наиболее высоких плотностях тока, выше 1600 А/м², при низких плотностях, в зависимости от состава раствора, поляризационные кривые для различных сплавов меняют свое положение по отношению друг к другу.

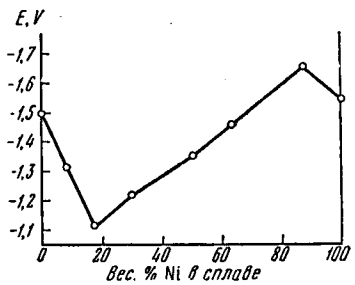


Рис. 2. Зависимость катодного потенциала от состава сплава в растворе 131 г NaOH, 12,8 г NaCl и 823 г H_2O при 50°С. Плотность тока 3000 А/м².

Зависимость потенциала сплавов различных составов от логарифма плотности тока представляет собой линейную функцию, отвечающую эмпирическому уравнению Тафеля $\eta = a + b \lg i$. Для некоторых сплавов, в частности для сплава, содержащего 52% никеля, линейная зависимость сохраняется во всем интервале исследуемых плотностей тока. Для других сплавов при некоторых плотностях тока наблюдается излом, после которого вновь сохраняется прямая, но уже с другим коэффициентом b. Для этих сплавов во всем интервале плотностей тока зависимость E—$\lg\varphi$ описывается двумя пересекающимися прямыми с разными значениями коэффициентов b.

Сравнение значений коэффициента b для каждого данного сплава показывает, что при высоких плотностях тока во всех случаях b больше, чем при низких. По мере изменения состава раствора значение b для одного и того же сплава меняется как при высоких, так и при низких плотностях тока.

Обращает на себя внимание тот факт, что величины b, найденные для сплавов с 9 и 18% и 64 и 88% никеля, близки друг к другу. По-видимому, процесс выделения водорода для каждой из этих пар сплавов более или менее сходен.

Для сплава с 31% никеля при высоких плотностях тока в некоторых растворах величины b близки к сплавам с 9 и 18% никеля, в других — к величинам, характерным для сплавов с 64 и 88% никеля. Следовательно, на этом, наиболее сложном по своему электрохимическому поведению сплаве, в зависимости от состава раствора, процесс выделения водорода приближается либо к одной, либо к другой паре сплавов.

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что гальванические железо-никелевые сплавы в зависимости от процентного состава имеют разную кристаллическую решетку: сплавы с 9 и 18% никеля имеют кубическую объемноцентрированную, а с 52, 64 и 88% никеля кубическую гранецентрированную решетки. Сплав с 31% никеля представляет собой смесь двух фаз — гранецентрированной и объемноцентрированной кубических решеток [12].

На основании этих данных представляется возможным объяснить сходство значений коэффициентов b для сплавов с 9 и 18 и 64 и 88% никеля. Очевидно, процесс выделения водорода зависит до некоторой степени от строения кристаллической решетки и на сплавах с одинаковой

кристаллической структурой наблюдаются близкие значения b. Присутствием в сплаве с 31% никеля двух фаз объясняется его двойственное поведение при электролизе: в зависимости от состава раствора процесс выделения водорода, по-видимому, протекает преимущественно то на одной, то на другой фазе и величины b приближаются то к первой, то ко второй паре сплавов.

Данные о параметрах решетки гальванических железо-никелевых сплавов показывают, что величина эта существенно меняется в зависимости от состава: от 2,87 до 3,58 Å [12]. В связи с этим естественно ожидать, что и межатомное расстояние в сплаве будет меняться вместе с изменением состава сплава.

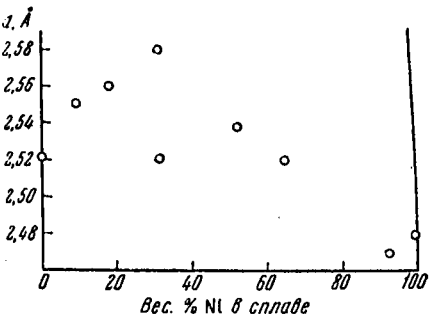


Рис. 3. Зависимость межатомных расстояний железо-никелевых сплавов от их состава

Действительно, расчет по методу, предложенному Г. Б. Бокием [13], показывает, что межатомные расстояния в сплаве меняются в зависимости от состава от 2,47 до 2,58 Å (рис. 3).

Согласно закономерности, установленной Н. Е. Хомутовым, перенапряжение водорода зависит от межатомного расстояния в металле и уменьшается при приближении его к 2,76 Å. Максимальное межатомное расстояние наблюдается в сплаве с 31% никеля, и, казалось бы, на нем должно было быть минимальное перенапряжение. Однако это не имеет места, что вполне можно объяснить присутствием в сплаве второй фазы с межатомным расстоянием, аналогичным межатомному расстоянию железа. Наличие этой фазы несколько повышает перенапряжение; благодаря этому сплав с 31% никеля занимает второе, а не первое место в порядке возрастания отрицательных потенциалов выделения водорода.

Сплав с содержанием 18% никеля состоит из одной фазы, представляющей собой раствор никеля в объемноцентрированной решетке железа с увеличенным параметром. Межатомное расстояние в этом сплаве равно 2,56 Å, т. е. самой большой величине (если не считать сплава с 31% никеля) по сравнению с межатомным расстоянием остальных сплавов чистых никеля и железа и перенапряжение на сплаве минимальное.

Сплав с 9% никеля также представляет собой раствор никеля в объемноцентрированной решетке железа; однако параметр решетки, а следовательно, и межатомные расстояния в этом сплаве увеличены по сравнению с таковыми чистого железа на меньшую величину. Перенапряжение на нем в соответствии с закономерностью Н. Е. Хомутова несколько больше, чем на предыдущих двух сплавах, и меньше, чем на остальных сплавах, и на чистых металлах.

Сплав, содержащий 52% никеля, является раствором железа в гранецентрированной решетке никеля. Причем в этом случае параметр решетки и межатомные расстояния в сплаве превышают таковые для никеля. Одновременно межатомное расстояние в этом сплаве представляет собой еще меньшую величину, чем в сплаве с 9% никеля. В соответствии с этим и перенапряжение на сплаве с 52% никеля больше, чем с 9%.

Сплав с 64% никеля кристаллизуется по типу никеля в гранецентрированной решетке с параметром 3,57 Å, что довольно значительно отличается от параметра никеля и тем более железа. Однако межатомные расстояния в этом сплаве равны по своей величине диаметру атома чистого железа; и величины перенапряжения на рассматриваемом сплаве и железе в ряде случаев очень сходны между собой.

Сплав, содержащий 88% никеля, кристаллизуется в гранецентрированной решетке, но параметр ее и межатомные расстояния меньше, чем

у никеля. Из экспериментальных данных видно, что и перенапряжение на нем больше, чем на никеле.

Таким образом становится очевидным, что межатомные расстояния в железо-никелевых сплавах и перенапряжение на них являются связанными величинами. По мере изменения межатомного расстояния и приближения его к 2,76 Å перенапряжение на сплаве уменьшается.

Однако одним этим фактором не может быть объяснена вся совокупность установленных в работе закономерностей.

Прежде всего ни в одном из растворов не удается обнаружить пропорциональности между изменением межатомного расстояния и снижением перенапряжения.

Кроме того, как было сказано выше, определенная закономерность в расположении сплавов по мере возрастания величины перенапряжения сохраняется только при достаточно высоких плотностях тока; при низких же порядок расположения меняется, и, следовательно, тем более нельзя обнаружить пропорциональности в изменении межатомного расстояния в сплаве и потенциала выделения водорода на нем.

Выводы

1. Показано, что потенциал выделения водорода на гальванических железо-никелевых сплавах отличается от потенциалов на чистых железе и никеле в тех же растворах.

2. Установлено, что при больших плотностях тока имеется определенная закономерность в расположении сплавов и чистых металлов по мере возрастания потенциалов выделения водорода на них.

3. Найдено, что зависимость между потенциалом выделения водорода и логарифмом плотности тока выражается для большинства сплавов двумя пересекающимися прямыми с различными величинами коэффициента b уравнения Тафеля; причем при высоких плотностях тока b всегда больше, чем при низких; значение величины b изменяется в зависимости от состава сплава и состава раствора.

4. На основании данных о параметрах решетки Fe-Ni сплавов показано, что межатомные расстояния в сплаве меняются вместе с изменением состава от 2,47 до 2,58 Å.

5. На основании сопоставления потенциала выделения водорода при высоких плотностях тока и межатомных расстояний в сплавах и чистых металлах подтверждена установленная Н. Е. Хомутовым связь между этими величинами для чистых металлов. По мере приближения межатомного расстояния в сплаве к 2,76 Å перенапряжение на нем уменьшается.

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила
29.V.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Е. Хомутов, Журн. физ. химии, 24, 1201, 1950.
2. H. Leidheiser, Journ. Amer. Chem. Soc., 71, 3634, 1949.
3. Н. Е. Хомутов, Сообщение о научных работах членов ВХО им. Д. И. Менделеева, вып. 1, 1950, стр. 5.
4. В. Г. Инжечик, Диссертация, МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1943.
5. Хансен, Структура бинарных сплавов, т. 1 и 2, 1941.
6. Энциклопедия металлофизики, т. 1, 1937.
7. M. G. Raeder u. J. Brun, Zs. phys. Chem., 133, 15, 1928.
8. A. Westgren, G. Hägg u. S. Eriksson, Zs.phys. Chem.,4, 453, 1929.
9. W. Himmler, Zs. phys. Chem., 196, 205, 1900.
10. Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологических величин, т. 2.
11. A. Hickling a. F. Salt, Trans. Farad. Soc., 37, 519, 1941.
12. Н. С. Федорова, Рентгеноструктурное исследование гальванических железо-никелевых сплавов (сдана в печать).
13. Г. Б. Бокий, ДАН, 83, 459, 1953.

ON THE CONNECTION BETWEEN HYDROGEN OVERVOLTAGE ON ALLOYS AND THEIR INTERATOMIC DISTANCES

M. S. Fedorova (Moscow)

Summary

The hydrogen evolution potential on galvanic iron-nickel alloys has been shown to differ from the potentials on pure iron and nickel in the same solutions. At large current densities there was found to be a definite regularity in the disposition of the alloys according to their hydrogen evolution potentials.

For the majority of alloys the dependence between the hydrogen evolution potentials and the logarithm of the current density may be represented by two intersecting straight lines with different values of the b constant of the Tafel equation, those at larger current densities always being higher than at the lower ones. The b values vary depending upon the composition of the alloy and of the solution.

Based on lattice parameter data on the Fe-Ni alloys the interatomic distances have been shown to change with the composition from 2.47 to 2.58 Å.

From a comparison of the hydrogen evolution potentials at high current densities with the interatomic distances in the alloys and pure metals support has been given to the correlation between these two quantities established by M. E. Khomutov. As the interatomic distance in the alloy approaches 2.76 Å the hydrogen overvoltage on it decreases.