ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIII 1959 № 4

ДИСКУССИЯ

КИСЛОРОДНОЕ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ НА НИКЕЛЕВОМ АНОДЕ

Я. И. Турьян

Исследование кислородного перенапряжения на никелевом аноде, помимо теоретического значения, представляет большой практический интерес. В отличие от водородного перенапряжения, механизм кислородного перенапряжения, в силу интенсивного взаимодействия кислорода с металлом, в очень большой степени определяется материалом электрода, и поэтому здесь менее возможно широкое теоретическое сообщение.

В последнее время появился ряд работ, в которых количественно рассмотрен механизм кислородного перенапряжения на никелевом аноде. Это является известным прогрессом в малоизученной области (электрохимии никелевого анода), в которой еще до конца 40-х годов господствовали лишь качественные представления.

Для дальнейшего развития теории кислородного перенапряжения целесообразно критически рассмотреть и сопоставить результаты различных работ по кислородному перенапряжению на никелевом аноде. Это тем более важно сделать, так как в некоторых работах, на наш взгляд, содержатся весьма спорные положения.

В наших работах [1—4] получена подробная поляризационная кривая, снятая на никелевом аноде в 7,5 *N* KOH в очень широком интервале плотностей тока $5 \cdot 10^{-6}$—9 А/см^2 и при различных температурах. На рисунке представлена эта кривая для 25°С, построенная на основании результатов из [1] и [4]. Особенностью этих измерений является то, что для каждой плотности тока достигалось максимально возможное окисление поверхности никелевого анода, и тем самым были получены установившиеся во времени потенциалы. Кривая снималась от бо́льших плотностей тока к меньшим. На кривой отчетливо видны четыре различных участка: *I*—*IV* (рисунок). Два из них, *I* и *III* в полулогарифмических координатах — прямые. *I* описывается уравнением [1, 2]:

$$\eta = \text{const} + \frac{RT}{2F} \ln i \qquad (1)$$

и *III* — уравнением [4]

$$\eta = \text{const} + \frac{RT}{0{,}45F} \ln i, \qquad (2)$$

η — кислородное перенапряжение, i — плотность тока.

Исходя из этих экспериментальных данных, мы следующим образом объяснили [1—4] механизм кислородного перенапряжения.

При низких плотностях тока (участок *I*) лимитирующей стадией является процесс образования высшего окисла [1, 2]:

$$Ni_2O_3 + O = 2NiO_2 \qquad (3)$$

либо

$$Ni_2O_3 + 2OH = 2NiO_2 + H_2O, \qquad (4)$$

что теоретически приводит к кинетическому уравнению (1) (η не должно зависеть от концентрации щелочи). По-видимому, правильнее, как это делают Л. М. Елина, Т. И. Борисова и Ц. И. Залкинд [5], высший окисел представлять не как NiO_2, а как Ni_2O_4.

При высоких плотностях тока, включая промышленные плотности тока (участок *III*), лимитирующей стадией является процесс разряда гидроксильных ионов:

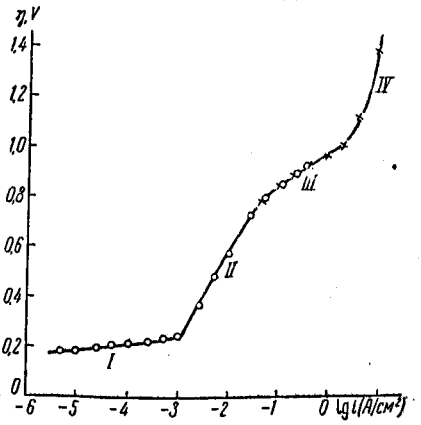
$$OH^- - e = OH. \qquad (5)$$

Для очень крутого участка *II* характерен смешанный контроль, включая замедленность разрушения высшего окисла, а также разряда гидроксильных ионов. Поскольку скорость последнего процесса очень чувствительна к степени окисления по-

верхности электрода, а поверхностная концентрация NiO_2 (в твердом растворе) на этом участке растет с ростом плотности тока, то отсюда — большая крутизна поляризационной кривой. Изменение состояния поверхности анода с изменением плотности тока обусловливает на этом участке *II* длительное изменение потенциала после включения новой плотности тока.

Участку *III* соответствует полное или максимальное покрытие поверхности анода NiO_2. Это подтверждает осциллографическое исследование никелевого анода в области больших плотностей тока [6].

Участок *IV*, возможно, связан с возникновением еще более высокого окисла. Естественно предположить, что при столь больших плотностях тока (начиная с участка *II*) кислород выделяется не только через образование и разрушение высших окислов, но и по другим параллельно идущим процессам [1, 2].



Необходимо отметить, что протяженность участка *III* сокращается с повышением температуры [4]. Это связано с тем, что для поддержания полного покрытия поверхности высшим окислом NiO_2 требуется определенная поверхностная концентрация активного кислорода, которая достигается при плотностях тока тем бо́льших, чем выше температура. Нужно также иметь в виду ускоряющуюся с повышением температуры диффузию кислорода в глубь электрода. В связи с этим протяженность участка *III* при высоких температурах можно увеличить очень продолжительной поляризацией анода при большой плотности тока и высокой температуре [1, 2].

Одновременно и независимо от нас нижний участок *I* поляризационной кривой был детально исследован А. И. Красильщиковым с сотрудниками [7—10], которые пришли к следующему экспериментальному уравнению:

$$\eta = \text{const} + 0{,}70\frac{RT}{F}\ln i - 0{,}74\ln[OH^-]. \qquad (6)$$

В отличие от нас, авторы [7—10], по-видимому, работали с неполностью окисленными никелевым анодом.

По мнению этих авторов [8], замедленной стадией является процесс:

$$O^- - e + Ni_2O_3 = Ni_2O_4, \qquad (7)$$

т. е., как и у нас [1], процесс образования высшего окисла, но идущий по другой схеме. Авторы [8] также заметили начало крутого участка *II* (рисунок) и, подобно нам, объяснили появление его, как результат увеличения количества высшего окисла.

Представляет интерес, с целью проверки механизма кислородного перенапряжения, предложенного авторами [7—10], подсчитать стандартный потенциал системы O^-/OH^-. Мы выполнили этот расчет, исходя из данных, приведенных у Латимера [11]:

$$2OH^- + 2H^+ = H_2O + \frac{1}{2}O_2 + H_2, \quad \Delta F^\circ = +18{,}31\ ккал; \qquad (8)$$

$$\frac{1}{2}O_2 + \frac{1}{2}H_2 = O^-(г) + H^+, \quad \Delta H^\circ = -13{,}12\ ккал. \qquad (9)$$

К сожалению, для процесса (9) отсутствует значение ΔF°, и нам пришлось воспользоваться значением $\Delta H'$. Мы полагаем, что ошибка от этой замены невелика, во всяком случае не скажется на окончательном выводе, так как ΔF°, скорее всего, будет также иметь отрицательное значение.

Расчет дал следующее значение стандартного потенциала процесса:

$$2OH^- = H_2O + O^- + e, \qquad (10)$$

$\varphi^\circ = +0{,}23$ V (н. в. э.), или относительно обратимого кислородного электрода в растворе с активностью ионов $OH^- = 1$, $\varphi^\circ = -0{,}17$ V. Таким образом даже при давлении O^-/ионов = 1 *атм* еще не достигается обратимый кислородный потенциал. Если же учесть, что максимальное значение η_{O_2}, найденное в работах [7—10], было порядка 0,4 V, то этой величине должно соответствовать давление O^--ионов, 10^{10} *атм**. Следова-

* В этом расчете мы принимали, согласно работам [7—10], что процесс (10), или соответствующие ему две стадии, идут достаточно быстро, и к ним приложимо термодинамическое уравнение.

тельно, результаты расчета стандартного потенциала O^-/OH^- ставят под сомнение правильность выбранной авторами [7—10] лимитирующей стадии (7). В то же время, расчеты стандартных потенциалов OH/OH^- и O/OH^-, выполненные Хиклингом и Хиллом [12], подтверждают выбранную нами лимитирующую стадию (3) или (4) [стадия (3) при перенапряжении не выше 1,2 V].

С. А. Гантман и П. Д. Луковцев [13], исследовавшие кислородное перенапряжение на полностью заряженном окисноникелевом электроде щелочного аккумулятора, подтвердили сделанный нами вывод о лимитирующей стадии (5) при больших плотностях тока. Рассматривая кинетику выделения кислорода на не полностью заряженном окисноникелевом электроде, авторы [13] допустили неточность при выводе кинетического уравнения для лимитирующей стадии:

$$2O \rightarrow O_2. \tag{11}$$

Вместо

$$i = k_6 [OH^-]^4 \exp\left(\frac{2\varphi F}{RT}\right) \tag{12}$$

правильное уравнение будет

$$i = k_6 [OH^-]^4 \exp\left(\frac{4\varphi F}{RT}\right). \tag{13}$$

Отсюда следует, что предположение о лимитирующей стадии (11), вопреки мнению авторов [13], не приводит к теоретическому уравнению, согласующемуся с опытом.

Л. М. Елина, Т.И. Борисова и Ц. И. Залкинд [5], подобно нашим результатам, для низких плотностей тока получили экспериментальное уравнение (1), а для высоких плотностей тока — уравнение типа (2). В отличие от работ [7—10], эти авторы нашли для низких плотностей тока независимость кислородного перенапряжения от концентрации щелочи. Это также согласуется с механизмом кислородного перенапряжения, предложенным нами [лимитирующая стадия (3) или (4)]. Однако авторы [5] по-другому объяснили свои экспериментальные данные. Они полагают, что лимитирующей стадией при низких плотностях тока будет не образование высшего окисла, а процесс распада его по схеме:

$$Ni_2O_4 = Ni_2O_3 + \frac{1}{2} O_2. \tag{14}$$

Подобная запись промежуточной стадии с 1/2 молекулы кислорода привела авторов [5] к неправильному кинетическому уравнению:

$$\varphi = \text{const} + \frac{RT}{2F} \ln i - \frac{RT}{F} \ln [OH^-], \tag{15}$$

в то время как правильный вывод для лимитирующей стадии (14) дает уравнение:

$$\varphi = \text{const} + \frac{RT}{4F} \ln i - \frac{RT}{F} \ln [OH^-], \tag{16}$$

не согласующееся с экспериментальными данными тех же авторов [5].

Мине, Сейяма и Сакаи [14] подтвердили наблюдавшиеся нами [1, 2] для концентрированного раствора щелочи три участка поляризационной кривой (*I*, *II* и *III*, рисунок). Эти авторы, основываясь на рентгенографических и электронографических исследованиях [15, 16] окислов никеля, образующихся на никелевом аноде, приводят схему выделения кислорода с участием не Ni_2O_3, а NiOOH:

$$NiOOH + OH = NiO_2 + H_2O. \tag{17}$$

Эта лимитирующая стадия, в отличие от стадии (4), приводит к кинетическому уравнению:

$$i = K \exp\left(\frac{\eta F}{RT}\right), \tag{18}$$

не согласующемуся с опытом.

Однако, если представить процесс окисления NiOOH идущим через атомарный кислород:

$$2\,NiOOH + O = 2\,NiO_2 + H_2O, \tag{19}$$

то получается кинетическое уравнение:

$$i = K \exp\left(\frac{2\eta F}{RT}\right), \tag{20}$$

согласующееся с опытом.

Бокрис [17] рассмотрел большее число схем выделения кислорода без участия окислов. Из приведенных этим автором лимитирующих стадий и соответствующих им кинетических уравнений * для никелевого анода наибольший интерес представляет стадия:

$$2OH = O + H_2O, \tag{21}$$

дающая кинетическое уравнение (20), введенное впервые нами [1], а также стадия:

$$OH + OH^- - e = O + H_2O, \tag{22}$$

которая, согласно Бокрису [17], дает кинетическое уравнение:

$$i = k[OH^-]^2 \exp\left(\frac{3\varphi F}{2RT}\right), \tag{23}$$

аналогичное уравнению, выведенному А. Н. Красильниковым с сотрудниками [7—10], исходившими из другой кинетической схемы, а именно: процесса (7).

По-видимому, по недоразумению Бокрис [17] приписал авторам [5] выбор и обоснование лимитирующей стадии (4), т. е. стадии образования высшего окисла, в то время как эта стадия, как лимитирующая, была впервые рассмотрена нами [2]. Авторы [5] считали, как отмечалось выше, что лимитирующей стадией будет процесс не образования, а распад высшего окисла.

В заключение следует отметить, что многие авторы, пользуясь цифровым материалом по кислородному перенапряжению на никелевом аноде, не обращают внимания на то, что кислородное перенапряжение в значительной степени зависит от фактора времени. Это особенно заметно при высокой температуре, соответствующей промышленному электролизу воды. Чаще всего в учебной [19] и справочной литературе приводятся для высоких температур крайне занижены значения кислородного перенапряжения, взятые из книги Пфлейдерера [20]. Чтобы это проиллюстрировать, в таблице приведены величины из [20] и, для сравнения, величины, найденные Грубе и Фогтом [21] и нами [1, 2] из установившихся во времени потенциалов, которые достигались через 5—8 суток непрерывной поляризации.

i, А/см²	η,[20]:80 °С, 16% NaOH	η,[21]:60 °С, 7 N KOH	η,[1]:80 °С, 7,5 N KOH
0,01	0,31	0,396	0,392
0,025			0,469
0,05	0,36		0,567
0,1	0,40	0,735	0,648
0,2	0,43		0,707
0,3			0,747

Очевидно, что для практических целей важны именно эти, установившиеся во времени величины кислородного перенапряжения. При сравнении результатов, полученных в NaOH и KOH, следует иметь в виду, что природа катиона (Na^+, K^+) практически не влияет на кислородное перенапряжение [22].

Кишиневский государственный университет

Поступила 28.VI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Турьян, Диссертация, Среднеаз. индустр. ин-т, 1948.
2. В. Н. Фисейский и Я. И. Турьян, Ж. физ. химии, 24, 567, 1950.
3. В. Н. Фисейский и Я. И. Турьян, Тр. Среднеаз. политехн. ин-та, 2, 42, 46, 1950.
4. Я. Н. Турьян и И. С. Гольденштейн, Ж. прикл. химии, 28, 379, 1956.
5. Л. М. Елина, Т. И. Борисова и Ц. И. Залкинд, Ж. физ. химии, 28, 785, 1954.
6. Я. И Турьян и Ю. С. Городецкий, Докл. АН СССР, 117, 4, 655, 1957.
7. Л. М. Волчкова, А. И. Красильщиков, Ж. физ. химии, 23, 441, 1949.
8. Л. М. Волчкова, А. И. Красильщиков и Л. Г. Антонова, Тр. ГИАП, 1, 222, 1953.
9. А. И. Красильщиков, Л. М. Волчкова, Л. Г. Антонова, Ж. физ. химии, 27, 512, 1953.

* В ранее опубликованной работе [18] многие угловые коэффициенты этих уравнений были найдены неверно.

10. А. И. Красильщиков, Л. М. Волчкова, Тр. ГИАП, 5, 343, 1956.
11. В. Латимер, Окислительное состояние элементов и их потенциалы в водных растворах, ИЛ, 1954, стр. 42.
12. A. Hickling a. S. Hill, Trans. Faraday Soc., 331, 557, 1950.
13. С. А. Гантман и П. Д. Луковцев, Тр. Совещ. по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 504.
14. T. Mine, T. Seiyma a. W. Sakai, J. Chem. Soc., Japan. Industr. Chem. Soc., 58, 725, 1955.
15. O. Glemser, J. Einerhand, Z. Elektrochem., 54, 302, 1950.
16. T. Seiyma, M. Abo, W. Sakai, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Soc., 57, 343, 1954.
17. J. O. M. Bockris, J. Chem. Phys., 24, 817, 1956.
18. J. O. M. Bockris, Modern aspects of electrochemistry, London, 1954, стр. 229.
19. В. Г. Хомяков, В. П. Машовец, Л. Л. Кузьмин, Технология электрохимических производств, Госхимиздат, 1948, стр. 198.
20. Г. Пфлейдерер, Электролиз воды, Химтеорет, 1935, стр. 15.
21. G. Grube u. A. Vogt, Z. Elektrochem., 44, 353, 1938.
22. A. Hicklinga. S. Hill, Trans. Faraday Soc., 331, 550, 1950.