

К ТЕОРИИ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ ВОДОРОДА

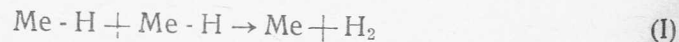
А. Фрумкин

До настоящего времени в воззрениях на природу перенапряжения водорода (η) не существует единства. Теория замедленного разряда H^+ -ионов, впервые ясно сформулированная Эрдей-Груц и Фольмером¹, получила дальнейшее развитие благодаря учету влияния концентрации H^+ -ионов в поверхностном слое на кинетику процесса разряда². Автор³ и (в более общей форме) Гориuti и Поляни⁴ показали, что уравнение Тафеля для перенапряжения можно рассматривать как частный случай закономерности, наблюдаемой для обширного класса явлений, квантовомеханическая обработка которых дана в цитированной работе Гориuti и Поляни. Установление связи между процессом разряда иона водорода и течением других реакций является большим преимуществом теории замедленного разряда ионов.

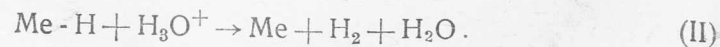
Однако в последнее время правильность этой теории стала сильно оспариваться. Так, Окамото, Гориuti и Хирота⁵ показали с помощью метода переходного состояния, что можно получить приблизительно правильное значение коэффициента α из уравнения Тафеля

$$\eta = \text{const} + \frac{RT}{\alpha F} \ln i,$$

также и на основании рекомбинационной теории, т. е. если принять, что реакция

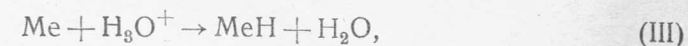


определяет скорость процесса. Эти авторы в своем выводе учитывали степень заполнения поверхности металла водородом и силы взаимодействия между адсорбированными атомами. Расчет был произведен для никеля, т. е. металла, сильно адсорбирующего водород. Следует отметить, что этот расчет применим для ограниченного интервала значений перенапряжения (при высоких значениях η должен достигаться предельный ток, что противоречит опыту). На основании этих, а также некоторых других выводов Гориuti и Окамото⁶ пришли к заключению, что перенапряжение на Ni, Ag, Au, Cu и Pt определяется рекомбинационным механизмом. Что же касается Hg, Pb и Sn, то скорость всего процесса определяется реакцией между адсорбированным атомом водорода и ионом водорода



Этот механизм, который Гориuti и Окамото называют электрохимическим, идентичен механизму, предложенному Гейровским⁷,

а также Боуденом и Райдилем^{7а}. В работах Левиной и Заринского приводится экспериментальный материал по перенапряжению на ртути, который, мне кажется, более точен, чем опубликованный прежде¹¹. На основании этого материала я попытаюсь показать, что экспериментальные данные на ртути можно объяснить только приняв в качестве реакции, определяющей скорость процесса, реакцию:



это справедливо, даже если учесть при выводе уравнения реакции те уточнения, которые даются методом переходного состояния. Левина и Заринский¹⁰ показали применимость уравнения Тафеля с коэффициентом $\alpha = 0,5$ начиная с перенапряжения в 0,5 V для 0,1 N раствора HCl. Борисова и Проскурнин¹¹ измерили емкость ртутного электрода вплоть до перенапряжения в 0,88 V и показали, что емкость в области перенапряжения сохраняет свое нормальное значение, характерное для отрицательно заряженной ртутной поверхности. Таким образом концентрация адсорбированных атомов водорода на поверхности ртути остается при этих потенциалах незначительной, и поэтому поведение атомов водорода должно подчиняться идеальным газовым законам. Если бы скорость процесса определялась реакцией II, то при этих условиях сила тока должна была быть пропорциональной

$$\frac{\eta F}{RT} \cdot e^{\frac{\alpha_1 \eta F}{RT}} = e^{\frac{(1+\alpha_1) \eta F}{RT}},$$

где первый множитель определяется концентрацией атомов водорода, а второй — влиянием поля на энергию активации. Константа α в уравнении Тафеля должна была бы лежать между 1 и 2, из опыта же получается 0,5²¹.

Для чисто рекомбинационного механизма классический расчет дает $\alpha = 2$. Влияние степени покрытия поверхности металла атомами водорода на вероятность переходного состояния, на которое указали Гориuti и его сотрудники, в данном случае отпадает. Наоборот,

¹⁾ Значения перенапряжения в недавно появившейся работе Нарай-Шабо⁸ несомненно неправильны. Ошибочность обусловлена, вероятно, недостаточно тщательной очисткой реактивов⁸. Исследования школы Гейровского с капельным ртутным катодом⁹ дают всегда более высокие значения для α (около $\frac{2}{3}$ в более старых работах; 0,58 в последней работе Новака). Эти опыты кажутся мне, однако, мало пригодными для точной проверки уравнения перенапряжения. Измерения на капляющем ртутном катоде в области низких плотностей тока должны быть исправлены на фарадеевский ток. При более высоких плотностях появляется новое осложнение, обусловленное концентрационной поларизацией, так как элементарная теория этого явления на ртутном катоде может быть применена только с известными ограничениями. Во всяком случае вопрос о перенапряжении на капляющем катоде требует дальнейшего исследования.

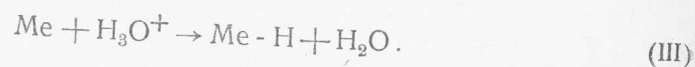
²⁾ Гейровский не учитывает влияния поля на энергию активации, что на основании схемы II приводит к $\alpha = 1$. Гориuti и Окамото находят $\alpha = 0,5$, но их вывод относится повидимому к поверхности металла, насыщенного водородом, что, однако, эти авторы недостаточно уточняют.

Примечание при корректуре. В только что появившейся работе (Coll. trav. chim. 9, 273, 1937) Гейровский вводит в свою теорию новое представление о заполнении поверхности ртутного электрода молекулярным водородом, адсорбированным в момент выделения. Такое предположение не согласуется, однако, ни с теорией газовой адсорбции, ни с опытными данными по емкости и поверхностному натяжению ртути в области перенапряжения.

следует учесть поправку, которую необходимо внести, если принять во внимание дипольный характер связи $\text{Me}-\text{H}^{11}$. Наличие такового было показано в последнее время на платиновом электроде путем адсорбционных измерений¹³. Если обозначить через μ эффективный момент связи $\text{Me}-\text{H}$ в переходном состоянии, соответствующем реакции I, то скорость реакции будет определяться выражением

$$e^{\frac{2\eta F}{RT}} \cdot e^{-\frac{2\mu\eta N}{dRT}}$$

где d —толщина двойного слоя, а N —число Авогадро (μ —положительно, если положительный конец диполя обращен от металла, к раствору). Константа α в уравнении Тафеля уменьшается, таким образом, с 2 до 2 (1— β). Величина $\beta = \frac{\mu N}{d}$ для интересующего нас случая неизвестна, однако ее можно оценить на основании уже цитированных выше данных Шлыгина для атомов водорода, связанных с платиной. В этой работе было определено изменение адсорбционного потенциала атомов водорода на платине при переходе от кислого раствора к щелочному; величина эта зависит от степени заполнения поверхности, но не превышает 0,1 V, в то время как разность электродных потенциалов $\Delta\varphi$ составляет 0,62 V. Так как изменение адсорбционного потенциала равно $\frac{\Delta\varphi}{d} \mu N$, то для максимального значения β получается 0,16. Введение этой поправки снижает константу Тафеля только до величины 1,7. Мы приходим, таким образом, к выводу, что значение наблюдаемой для ртути константы Тафеля $\alpha = 0,5$ не может быть объяснено, если принять, что в определяющей скорости процесса реакции участвуют адсорбированные атомы водорода. Таким образом остается предположить, что скорость процесса определяется реакцией III, т. е.



Перейдем к рассмотрению влияния концентрации и состава раствора на перенапряжение. Согласно схемам II и III в реакции, определяющей скорость процесса, принимают участие ионы водорода двойного слоя, и вследствие этого в уравнении, связывающем силу тока и перенапряжение, появляется ζ -потенциал, который определяет концентрацию ионов водорода в двойном слое. Этот результат был подтвержден в работе Левиной и Заринского¹⁴. Для случая разбавленного раствора кислоты, не содержащего нейтральной соли, теория требует, чтобы перенапряжение оставалось независимым от концентрации, пока отрицательный заряд поверхности достаточно велик. Этот результат получается, однако, только при учете зависимости ζ -потенциала от разбавления раствора (которой обуславливается постоянство концентрации ионов водорода в двойном слое, несмотря на разбавление) и сохраняет силу только при указанных условиях. В присутствии избытка нейтральной соли, наоборот, перенапряжение растет примерно на 0,058 V при десятикратном разбавлении. Послед-

¹¹ Влияние электрического поля на энергию активации реакции с участием адсорбированных атомов водорода было впервые рассмотрено Боуленом¹² для объяснения уравнения Тафеля. Однако Боулен не учел разницы между адсорбированными атомами водорода и ионами водорода.

нее соотношение означает, что скорость разряда ионов водорода пропорциональна их концентрации ($i = \text{const} [\text{H}^+] e^{-\frac{\varphi F}{2RT}}$; разность между концентрацией в двойном слое и внутри раствора в этом случае исчезает. Согласно схеме I перенапряжение должно быть всегда независимым от состава раствора¹⁵. Результаты, полученные Левиной и Заринским, находятся в согласии с выводами из схем II и III. В разведенных растворах чистых кислот перенапряжение не зависит от концентраций. Нейтральные соли влияют на величину перенапряжения, благодаря снижению ζ -потенциала. В более концентрированных растворах соляной кислоты ($> 1N$) наблюдается сильное снижение перенапряжения (неопубликованные опыты Иоффа). Влияние состава раствора на перенапряжение не совместимо со схемой I; выбор между схемами II и III с этой точки зрения остается открытым. Вся совокупность экспериментальных данных для ртути совмещается только со схемой III. Этим, как мне кажется, однозначно решается вопрос о механизме перенапряжения водорода на ртути. Иначе обстоит дело с металлами, обладающими большим адсорбционным потенциалом по отношению к водороду, поверхность которых покрыта адсорбированным водородом в области перенапряжения. На основании формы зависимости перенапряжения от силы тока в этом случае, как следует из расчетов Окамото, Гориути и Хирота, нельзя сделать однозначного вывода относительно механизма, определяющего скорость реакции; к тому же экспериментальные данные различных авторов, в особенности для платины, крайне противоречивы (сильная зависимость константы α от состояния поверхности⁸). Во всяком случае результаты Кабанова¹⁶, который измерил перенапряжение на Pt и Ag при высоких плотностях тока, в очень большом интервале значений потенциала, не могут быть объяснены рекомбинационной теорией. Для константы α им получено 0,5. Существенно установить, зависит ли перенапряжение на металлах, адсорбирующих водород, от величины ζ -потенциала. Подобные исследования начаты недавно в институте им. Карпова.

Измерение потенциала на одной стороне тонкой металлической пленки, поляризуемой с другой стороны, также может служить методом изучения природы перенапряжения. Подобные измерения были сделаны на палладии и тантале Аладжаловой и Ивановым в институте им. Карпова. Было показано, что значительная часть перенапряжения переносится на диффузионную сторону металлической пленки. Перенос перенапряжения раствором водородом может быть объяснен схемами как I, так и II, но не схемой III в ее первоначальной форме. Поведение металлов, адсорбирующих водород при не слишком малых плотностях поляризующего тока, скорее всего может быть объяснено модифицированными схемами II, V и III. Однако сделанные здесь выводы следует пока считать предварительными. Рассмотрим вкратце процессы на металлическом катоде, который в области перенапряжения в сильной степени покрыт водородом. С этой

¹² Если учесть дипольный момент переходного состояния, то даже согласно схеме I распределение потенциалов в двойном слое должно оказывать определенное влияние на кинетику реакции. Однако, как легко видеть, в этом случае ζ -потенциал появляется в уравнении для перенапряжения с коэффициентом β , так что соответствующим эффектом, по крайней мере для не слишком разбавленных растворов, можно пренебречь.

целью примем следующие положения. Во-первых, рекомбинационный процесс протекает медленно по сравнению с разрядом ионов на открытых участках поверхности металла. Во-вторых, поведение адсорбированных атомов водорода отвечает условиям, при которых делается вывод адсорбционной изотермы Лэнгмюра. Последнее положение не отвечает реальным условиям, но достаточно для нашей цели, так как имеется в виду получить лишь общую картину процесса. Чтобы не усложнять выводов, предполагается сначала, что ζ -потенциал равен нулю, т. е. не учитывается различие между ионами водорода в растворе и ионами водорода в двойном слое. Кроме того, в конечном счете рассматривается та область перенапряжения, в которой скоростью ионизации газообразного водорода можно пренебречь по сравнению со скоростью разряда. Процессы на газовом электроде и вблизи потенциала равновесия будут рассмотрены позже в другой работе, возможно, что в этом случае приходится учитывать и схему I. Обозначим через $[H]$ число адсорбированных атомов водорода, через n —число участков на поверхности и через φ —катодный потенциал. В соответствии с высказанными выше положениями могут иметь место следующие реакции:

1. Разряд иона водорода на незанятом участке поверхности с образованием адсорбированного атома водорода (схема III). Скорость этого процесса равна

$$K_1 \left(1 - \frac{[H]}{n}\right) [H^+] e^{-\frac{\varphi F}{2RT}},$$

если множитель α в показателе считать приблизительно равным $\frac{1}{2}$.

2. Ионизация адсорбированного атома водорода с образованием иона водорода. Скорость равна

$$K_2 \frac{[H]}{n} e^{\frac{\varphi F}{2RT}}.$$

3. Разряд иона водорода на адсорбированном атоме водорода с образованием молекулы водорода. Скорость этого процесса равна

$$K_3 \frac{[H]}{n} [H^+] e^{-\frac{\varphi F}{2RT}}.$$

В стационарном состоянии $[H]$ должно оставаться постоянным, и при этом условии получается

$$K_1 \left(1 - \frac{[H]}{n}\right) [H^+] e^{-\frac{\varphi F}{2RT}} - K_2 \frac{[H]}{n} e^{\frac{\varphi F}{2RT}} - K_3 \frac{[H]}{n} [H^+] e^{-\frac{\varphi F}{2RT}} = 0,$$

$$\frac{[H]}{n} = \frac{K_1 [H^+]}{K_1 [H^+] + K_2 e^{\frac{\varphi F}{RT}} + K_3 [H^+]}, \quad (1)$$

$$i = 2FK_3 \frac{[H]}{n} [H^+] e^{-\frac{\varphi F}{2RT}}. \quad (2)$$

Введем равновесную концентрацию адсорбированных атомов водорода $\frac{[H]'}{n}$, которая отвечает при определенном φ равновесию между

ионами водорода и атомами водорода. Как легко видеть, эта величина равна

$$\frac{[H]'}{n} = \frac{K_1 [H]}{K_1 [H] + K_2 e^{\frac{\varphi F}{RT}}} \quad (3)$$

При малых катодных поляризациях член $K_2 e^{\frac{\varphi F}{RT}}$ становится большим по сравнению с $K_1 [H]$ и $K_3 [H']$, отсюда получается

$$\frac{[H]}{n} = \frac{[H]'}{n} = \frac{K_1}{K_2} [H'] e^{-\frac{\varphi F}{RT}}; \quad i = \frac{2FK_1K_3}{K_2} [H']^2 e^{-\frac{3}{2} \frac{\varphi F}{RT}}.$$

В этом случае, как и по теории Гейровского, адсорбированный слой водородных атомов в равновесии с ионами водорода в растворе. При повышении катодной поляризации член с K_2 быстро убывает, и, в конце концов, им можно пренебречь. При высоких перенапряжениях получается

$$\frac{[H]}{n} = \frac{K_1}{K_1 + K_3}, \quad (4)$$

в то время как $\frac{[H]'}{n} = 1$.

$$i = 2FK_3 \frac{K_1}{K_1 + K_3} [H'] e^{-\frac{\varphi F}{2RT}}. \quad (5)$$

Степень покрытия поверхности атомами водорода зависит от соотношения между K_1 и K_3 . Если $\frac{K_1}{K_3}$ мало, то лишь незначительная доля поверхности покрыта атомами водорода; в обратном случае, состояние поверхности близко к насыщению. В первом приближении величина отношения $\frac{K_1}{K_3}$ должна определяться знаком разности $\frac{1}{2} D_{H_2} - U_H$, где D_{H_2} — энергия диссоциации молекулы водорода, а U_H — энергия адсорбции атома водорода на поверхности металла

$$\frac{1}{2} D_{H_2} - U_H > 0, \quad \frac{K_1}{K_3} < 1,$$

$$\frac{1}{2} D_{H_2} - U_H < 0, \quad \frac{K_1}{K_3} > 1.$$

Это соотношение следует из факта, что при реакции, определяемой K_1 , образуется связь Me-H. При реакции же, определяемой K_3 , эта связь разрушается, и образуется молекула водорода. Первый случай отвечает поведению металла, который очень слабо или вовсе не адсорбирует водорода. Второй случай характерен для металлов, адсорбирующих водород. При подобных предположениях стирается разница между схемами II и III, так как степень покрытия поверхности атомами водорода устанавливается таким образом, что реакции, определяемые схемами II и III, протекают с одинаковой скоростью. В отличие от теории Гейровского равновесие между ионами раствора и адсорбированными атомами водорода здесь, вообще говоря, отсутствует. Отличие от теории Фольмера заключается в том, что этот

автор считал процесс образования молекулы водорода из разряженного атома водорода и иона водорода, протекающим с бесконечно большой скоростью по сравнению с разрядом иона водорода. Состояние адсорбированного слоя атомов водорода походит на состояние ненасыщенного соединения при гидрировании атомарным водородом. С одной стороны, происходит присоединение новых атомов водорода, с другой стороны, они отрываются с образованием молекулы водорода.

Уравнения (1) и (2) были выведены без учета ζ -потенциала. Легко показать, что если его учесть, то уравнение (1) остается неизменным, уравнение же (2) должно быть заменено следующим выражением:

$$i = 2FK_3 \frac{[H]}{n} [H^+] e^{-\frac{\varphi F}{2RT}} e^{-\frac{\zeta F}{2RT}} \quad (2a)$$

При этом вместо (5) получается

$$i = 2FK_3 \frac{K_1}{K_1 + K_3} [H^+] e^{-\frac{\varphi F}{2RT}} e^{-\frac{\zeta F}{2RT}} = \text{const} [H^+] e^{-\frac{(\varphi + \zeta) F}{2RT}} \quad (5a)$$

Левина и Луковцев исследовали перенапряжение на никеле в растворах кислот. Полученные результаты могут быть истолкованы с точки зрения уравнений (2a) и (5a) и предположения, что для изученных плотностей тока нуль заряда поверхности никеля находится в области перенапряжения.

Москва,
Физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова,
Отдел поверхностных явлений.

Поступило в редакцию
5 августа 1937 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Erdey-Gruz и. Volmer, Z. physik. Chem., (A) 150, 209, 1930; Volmer, Sow. Phys., 7, 346, 1933.
2. Frumkin, Z. physik. Chem., (A) 164, 121, 1933.
3. Frumkin, Z. physik. Chem., (A), 160, 116, 1932.
4. Horiuti a. Polanyi, Acta Physicochimica URSS, 2, 505, 1935.
5. Okamoto, Horiuti a. Hirota, Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, 29, 223, 1936.
6. Horiuti a. Okamoto, Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, 28, 231, 1936.
7. Heyrovsky, Rec. Trav. Chim. P. Bas, 46, 582, 1927.
- 7a. Bowden a. Rideal, Proc. Roy. Soc. A 120, 78, 1928.
8. Naray-Szabó, Z. physik. Chem., A 178, 355, 1937.
9. Tómes, Coll. trav. chim. Tchécoslovaquie, 9, 159, 1937; Novak, Ibid., 9, 207, 1937.
10. С. Левина и В. Заринский, Журнал физич. химии, 9, 621, 1937.
11. Borissowa и. Proskurnin, Acta Physicochimica URSS, 4, 819, 1936.
12. Bowden, Proc. Roy. Soc., A 126, 107, 1929.
13. А. Фрумкин и А. Шлыгин, Изв. Акад. Наук, серия хим. 773, 1937.
14. С. Левина и В. Заринский, Журнал физич. химии (в печати).
15. Б. Кабанов, Журнал физич. химии, 8, 486, 1936.