

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА НА НИКЕЛЕ

П. Луковцев, С. Левина и А. Фрумкин

За последнее время в ряде работ¹⁻⁸ дается материал, подтверждающий теорию замедленного разряда ионов водорода. Некоторые авторы все же склонны видеть причину перенапряжения в замедленной рекомбинации водородных атомов. Так Гориути и Окамото⁹, а также Хирота¹⁰ приходят к выводу, что подобный механизм, который они называют „каталитическим“, во всяком случае справедлив для таких металлов, как Ni, Au, Ag, Cu, Pt. Что касается Sn, Hg, Pb, на которых перенапряжение велико, то для подобных металлов эти авторы считают возможным механизм, предложенный Гейровским¹¹, согласно которому перенапряжение обусловлено замедленным взаимодействием между ионом, находящимся в растворе, и уже разрядившимся атомом водорода, адсорбированным на поверхности. Этот механизм они называют электрохимическим. К этим выводам Гориути и Окамото приходят, пользуясь для расчетов теорией переходного состояния¹². Однако, как показал Фрумкин¹³, с точки зрения рекомбинационного механизма невозможно истолковать влияние концентрации раствора на перенапряжение, а также рост последнего в присутствии нейтральных солей, т. е. всех эффектов, обусловленных зависимостью перенапряжения от строения двойного слоя².

Большинство авторов, изучавших явление перенапряжения, не учитывало влияния концентрации раствора, и только в некоторых работах^{11, 13} эта зависимость изучалась для очень узкого интервала концентраций.

Между тем изучение зависимости перенапряжения от концентрации не менее важно, чем исследование зависимости скорости реакции от давления в кинетике газовых реакций.

Характер влияния концентрации раствора и добавок нейтральных солей для случая ртутного катода^{14, 15} подтвердил теорию замедленного разряда ионов водорода. Представлялось существенным выяснить действие этих факторов и на металлах, которые способны хорошо адсорбировать водород и которые Гориути и Окамото относят к первой группе. Для подобных металлов Фрумкин¹², пользуясь теорией замедленного разряда, показал, что поверхностная концентрация водорода на катоде при достаточно высоких катодных поляризациях такова, что как реакция замедленного разряда ионов водорода, так и замедленное взаимодействие иона водорода с адсорбированным атомом протекают с одинаковой скоростью. Таким образом, обе эти реакции могут с равными основаниями обуславливать перенапряжение. Скоростью же ионизации адсорбированного водорода в этих условиях можно пренебречь. При слабых же поляризациях последний процесс может приобрести существенное значение и может даже превысить скорость образования молекул H_2 . Для этого случая механизм, предложенный Фрумкиным, становится качественно идентичным электрохимическому механизму Гориути.

1) Недавно Гориути и Юкасима пришли к выводу, что электрохимический механизм справедлив также и для Pt (частное сообщение авторов А. Фрумкину). Замедленным процессом в данном случае они считают разряд ионизированной молекулы водорода H_2 , адсорбированной на платине.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования в первую очередь был взят никель как металл, который адсорбирует водород и является хорошим катализатором процесса рекомбинации атомов водорода и на котором возможно измерение перенапряжения в щелочных растворах. Последнее обстоятельство позволяет вести наблюдения также и при анодной поляризации, т. е. изучать не только кинетику разряда ионов водорода, но и кинетику обратной реакции.

Измерения велись в растворах соляной кислоты и едкого натра различных концентраций. Растворы соляной кислоты готовились путем насыщения газообразным HCl дважды дистиллированной воды (с электропроводностью около $1 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$). Растворы едкого натра приготавливались разложением амальгамы натрия дважды дистиллированной водой в атмосфере водорода.

На рис. 1 изображен прибор для получения растворов едкого натра из амальгамы натрия. Амальгама натрия, полученная электролизом химически чистой щелочи на ртутном катоде, запаивалась в ампулы в атмосфере водорода. Ампула с амальгамой помещалась в трубу A , в сосуд C наливалась дважды дистиллированная вода.

Затем весь прибор, а также труба A наполнялись водородом через трубку D , с помощью электромагнитной разбивалки B вскрывалась ампула, и амальгама по каплям поступала в сосуд, где разлагалась водой (в отсутствие катализаторов) с образованием щелочи. Перед опытом щелочь выдавливалась током водорода по трубке E в измерительный прибор, также предварительно заполненный водородом (рис. 2).

Никель¹⁾, служивший катодом, перед опытом промывался горячим раствором KOH , после чего тщательно споласкивался водой. Постановка опыта ясна из рис. 2. Прибор состоял из двух частей: одна из них служила для предварительной очистки раствора электролизом, вторая — для производства поляризационных измерений.

Для очистки раствор HCl наливался, а раствор NaOH подавался по трубке E (рис. 1) в электролитическую ячейку, изображенную на рис. 2 слева. g — катодное простран-

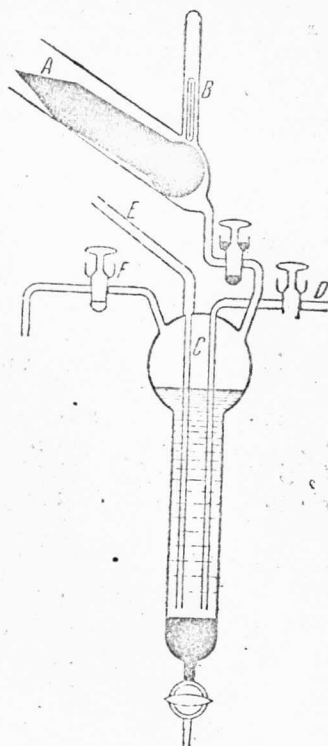


Рис. 1. Прибор для получения щелочи из амальгамы

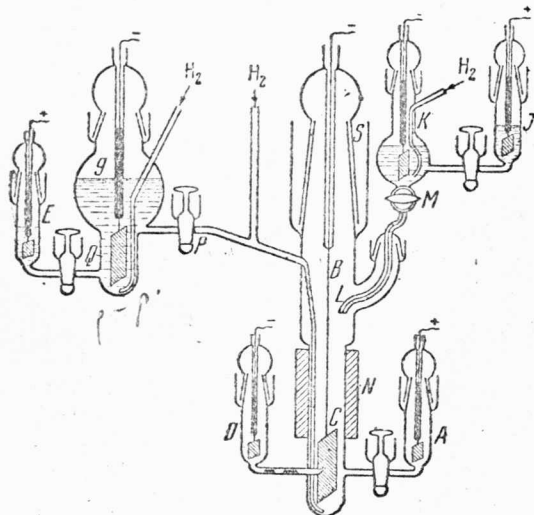


Рис. 2. Прибор для измерения перенапряжения на никеле

ство, Q — катод из платинированной платины. Очистка электролизом велась обычно в течение 16–18 час. при непрерывном размешивании водородом. Перед вливанием очищенного раствора в основной поляризационный прибор никелевый катод C прогревался в атмосфере водорода при 400 – 420° для удаления окислов с поверхности. С этой целью катод поднимался на шлифе S на такую высоту, чтобы попасть в часть прибора, помещенную в электрическую печь. При этой операции воздух не мог проникнуть в прибор, так как шлиф S был залит водой. Нагревание продолжалось в течение нескольких часов, после чего катод опускался в исходное положение при плотно закрытом шлифе S . Остывание никеля также велось в токе водорода. Раствор HCl или NaOH наливался в поляризационный прибор путем поворота крана P . В качестве электрода сравнения применялась пла-

¹⁾ В качестве катода употреблялся как никель Кальбаума в виде пластинки размерами $1,5 \times 4,5$ см, так и никель Гильгера (Hilger), спектроскопически чистый, стержень диаметром $0,5$ см, длиной 5 см. В обоих случаях ход кривых оставался одинаковым, но абсолютная величина перенапряжения на никеле Гильгера была на 15 мВ ниже перенапряжения на никеле Кальбаума. Это расхождение, вероятно, связано с вели-

тинированная платина, насыщенная водородом, помещенная в части прибора *D*, отделенной от катодного пространства стеклянным фильтром. Анодом *A* служила платинированная платина. Анодное пространство отделялось от катодного крапом. Для добавления нейтральной соли (в случае кислот — LaCl_3 , а в случае щелочей — NaCl) служило приспособление, изображенное на рис. 2 справа. Раствор LaCl_3 в соляной кислоте или соответственно раствор NaCl в щелочи, очищенный предварительно электролизом, добавлялся по каплям через капилляр *L*. Объем капли был заранее откалиброван. Все краны и шлифы были залиты водой.

Было замечено, что непосредственно после включения тока, потенциал никелевого электрода устанавливается не сразу, а продолжает некоторое время расти¹⁾. Это явление обусловлено окислением никеля до погружения в электролит за счет кислорода воды, так как охлаждение никеля происходит в атмосфере водорода, насыщаемой парами воды (из затвора). При поляризации возрастание потенциала никеля прекращается по истечении нескольких часов. Измерения начинались по достижении постоянных значений катодных потенциалов.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Перенапряжение водорода в растворах кислот. Перенапряжение водорода η на никеле в кислотах изучалось в растворах 0,15 *N*, 0,01 *N*, 0,001 *N* и 0,0003 *N* HCl для интервала плотностей тока i от $1 \cdot 10^{-8}$ A/cm^2 до $5 \cdot 10^{-4}$ A/cm^2 на видимую поверхность (рис. 3).

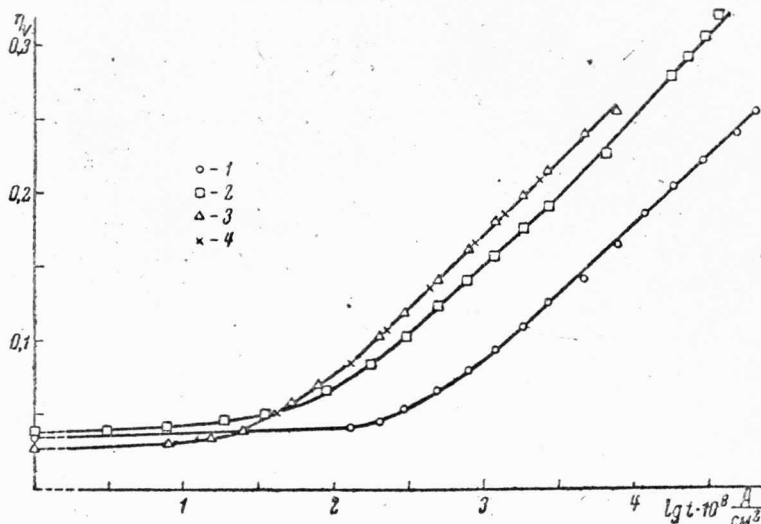


Рис. 3. Зависимость перенапряжения водорода в кислотах от логарифма плотности тока: 1 — в 0,15 *N* HCl ; 2 — 0,013 *N* HCl ; 3 — 0,0012 *N* HCl ; 4 — 0,0003 *N* HCl

Как видно из рис. 3, начальные части кривых $\eta - \lg i$ для всех концентраций очень близки между собой и имеют весьма пологий наклон. Начиная с плотностей тока $10^{-8} - 10^{-5}$ A/cm^2 , наблюдается вполне отчетливый линейный ход кривых с коэффициентом b уравнения Тафеля $\eta = a + b \lg i$ равным 0,10 *V*. Начальный ход кривых объясняется тем, что стационарный потенциал никеля в растворах кислот в отсутствии поляризации отрицательнее потенциала обратимого водородного электрода. Влияние взаимодействия между никелем и кислотой еще заметно

чиной истинной поверхности. Данные, приведенные на рис. 3 и 4, относятся к никелю Кальбаума, на рис. 5, 6, 7, 8 и 9 — к никелю Гильгера.

1) Это явление наблюдал еще Тафель^{10, 17}, которому не удалось добиться постоянных значений потенциала на никеле. То же относится и к некоторым другим авторам^{18, 19}, работавшим после Тафеля.

при малых поляризациях и исчезает лишь в области сравнительно высоких поляризаций. Подобный же ход кривых наблюдал и Боуден²⁰, изучавший перенапряжение на никеле в серной кислоте.

Из рис. 3 видно, что с повышением концентрации кислоты значения перенапряжения понижаются. Но в разбавленных растворах влияние концентрации не сказывается. Так, например, при плотности тока в $1 \cdot 10^{-5}$ А/см² для 0,15 N HCl перенапряжение равно 0,088 В; для 0,013 N HCl — 0,152 В и для 0,0012 N и 0,0003 N HCl — 0,172 В.

На рис. 4 (верхние кривые для 0,0012 N HCl) показано влияние хлористого лантана на перенапряжение. Кривая I выражает зависимость перенапряжения от логарифма плотности тока в чистой кислоте; кривая II — то же в присутствии $1 \cdot 10^{-3}$ N LaCl₃. В области низких плотностей тока добавление хлористого лантана понижает перенапряжение, в области же более высоких токов наблюдается повышение перенапряжения.

Полученные данные показывают, что на никеле наблюдается несколько иная зависимость перенапряжения от концентрации кислоты, чем на ртутном катоде. На последнем в интервале концентрации от 0,001 N до 0,1 N HCl имела место независимость перенапряжения от концентрации. На никеле наблюдается независимость от концентрации в интервале от 0,001 до 0,0003 N HCl. Это и понятно, так как потенциал никеля значительно менее отрицателен, чем потенциал ртути при тех же плотностях тока. Так, например, для плотности тока порядка $6 \cdot 10^{-6}$ А/см² на никеле в 0,001 N растворе перенапряжение равно 0,15 В, а на ртути в этих же условиях 0,80 В. Как показал Фрумкин^{12, 14}, независимость перенапряжения от концентрации наблюдается лишь при отрицательном заряде поверхности катода. Если сопоставить эффект, вызываемый добавлением хлористого лантана на перенапряжение у никеля, с таковым для ртутного катода, то следует отметить, что в первом случае имеет место понижение перенапряжения для низких плотностей тока и повышение в области высоких плотностей, в последнем же случае на всем протяжении кривой наблюдалось только повышение перенапряжения. Характер влияния хлористого лантана на перенапряжение говорит в пользу того, что на никеле, как и на ртути, перенапряжение зависит от ζ -потенциала. Действие хлористого лантана в случае никеля становится более или менее ясным, если предположить, что у него точка нуля заряда поверхности лежит в области перенапряжения водорода, как это было показано для галлия Фрумкиным и Городецкой²¹. Поэтому в нижней части кривых, где поверхность никеля заряжена положительно, хлористый лантан понижает перенапряжение водорода; в той же части кривых, где под влиянием поляризации заряд

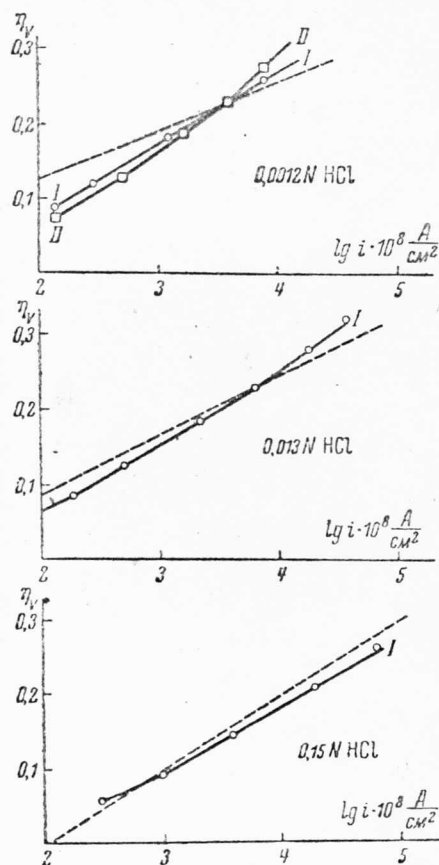


Рис. 4. Влияние хлористого лантана на перенапряжение в кислотах. Пунктирные кривые рассчитаны из теории: I — экспериментальные в чистой кислоте; II — то же в присутствии хлористого лантана

поверхности становится отрицательным, ионы лантана вызывают увеличение перенапряжения.

Пунктирные кривые рис. 4 дают теоретический ход зависимости перенапряжения от логарифма плотности тока, вычисленный по уравнению:

$$\varphi + \xi = -\frac{2RT}{F} \ln i + \frac{2RT}{F} \ln [H] + \text{const},$$

которое справедливо, если поверхностная концентрация водорода практически достигает постоянного предельного значения, независимого от поляризации, и если учесть теорию двойного слоя Штерна¹⁾ (φ — потенциал катода).

Теоретические и экспериментальные кривые близки между собой. Более пологий ход теоретической кривой для 0,0012 N HCl обусловлен

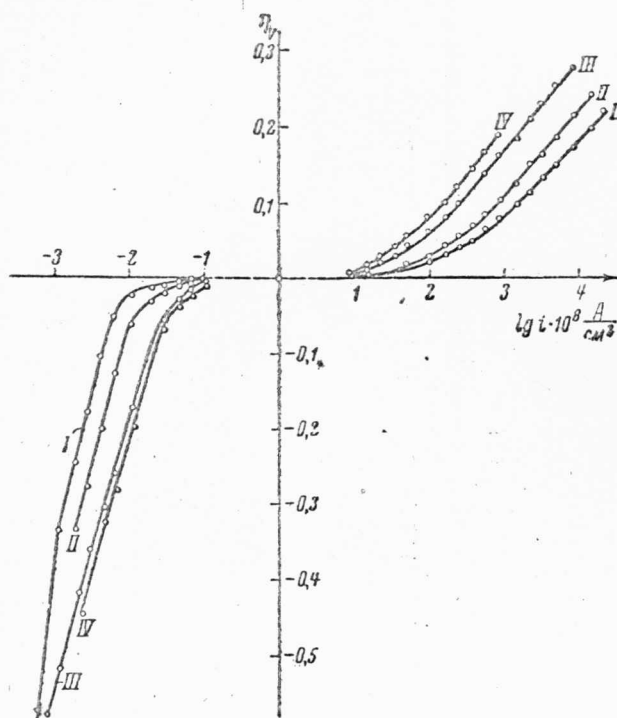


Рис. 5. Зависимость перенапряжения и анодной поляризации от логарифма плотности тока в растворах щелочей: I — в 0,42 N NaOH; II — в 0,074 N NaOH; III — в 0,0075 N NaOH; IV — в 0,001 N NaOH

изменением ξ -потенциала вблизи точки нуля заряда поверхности. При расчетах не учитывалась специфическая адсорбция анионов. Для выяснения характера влияния различных анионов на перенапряжение водорода в настоящее время в Институте им. Карпова ведутся специальные исследования.

Обобщая полученный материал, можно сказать, что на никеле, как и на ртути в растворах кислот, характер зависимости перенапряжения от концентрации раствора и строения двойного слоя подтверждает теорию замедленного разряда. Данные, полученные в кислотах, недостаточны как для решения вопроса, устанавливается ли равновесие между адсорбированным водородом и раствором, так и для того, чтобы сделать выбор между различными формами электрохимического механизма. Данные, полученные в последнее время в нашем Институте А. Леграном, как будто указывают на то, что при очень малых концен-

¹⁾ Величина емкости двойного слоя для вычисления ξ -потенциала по теории Штерна была принята равной 50 μ F. Нуль заряда поверхности был взят из пересечения кривых I и II (рис. 4) в 0,0012 N HCl, при перенапряжении равном 0,234 V. Последняя величина была использована для определения константы уравнения²⁾.

трациях кислоты (порядка $10^{-4} N$ и ниже), когда разряд иона водорода становится крайне замедленным, достигается предел применимости электрохимического механизма. Этот вопрос будет рассмотрен детально в последующих работах.

Перенапряжение водорода в растворах щелочей. Перенапряжение водорода на никеле в щелочах изучалось в растворах от $8,8 N NaOH$ до $0,001 N NaOH$ для интервала плотностей тока $1 \cdot 10^{-8} A/cm^2$ до $5 \cdot 10^{-4} A/cm^2$ на видимую поверхность.

На рис. 5 вверху справа приведены кривые перенапряжения для различных концентраций щелочи. Начальные части кривых для всех концен-

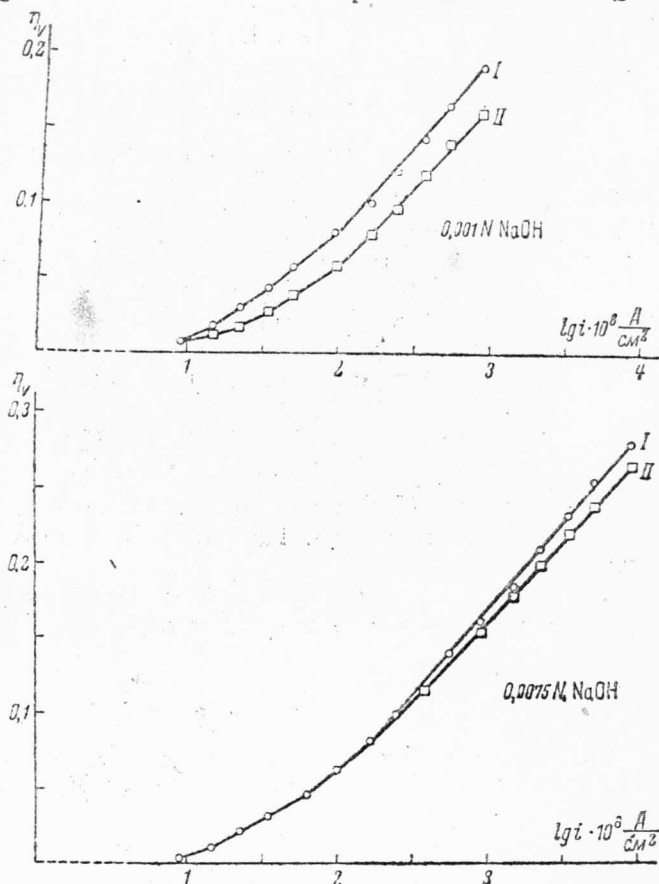


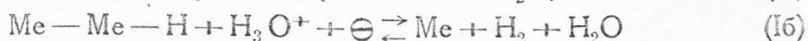
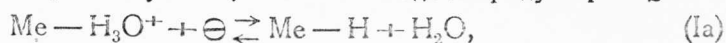
Рис. 6. Влияние хлористого натрия на перенапряжение в щелочах: I — в чистой щелочи; II — то же в присутствии $0,10 N NaCl$

траций близки к потенциалу водородного электрода в том же растворе и имеют весьма пологий наклон. Начиная с плотностей тока $1 \cdot 10^{-6} — 1 \cdot 10^{-5} A/cm^2$, наблюдается вполне отчетливый линейный ход кривых с коэффициентом $b = 0,108 — 0,155 V$. Таким образом, ход кривых перенапряжения — логарифм плотности тока в щелочах, аналогичен таковому в кислотах. Из рис. 5 видно, что с повышением концентрации щелочи значения перенапряжения понижаются, с другой стороны, по мере разбавления раствора влияние концентрации сказывается меньше. Так, например, для интервала концентрации от $0,4 N$ до $0,0075 N NaOH$ перенапряжение увеличивается с уменьшением концентрации $NaOH$ в 10 раз на $0,058 — 0,060 V$. Это остается справедливым и для интервала концентраций от $0,4 N$ до $8,8 N NaOH$. Для концентраций от $0,0075$ до $0,001 N NaOH$ перенапряжение увеличивается всего на $0,028 V$ при том же разбавлении.

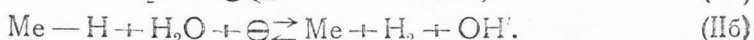
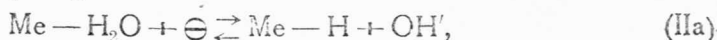
На рис. 6 показано влияние хлористого натрия на перенапряжение. Кривые I относятся к чистой щелочи; кривые II — то же в присутствии $0,10 N NaCl$.

Как видно из рис. 6, добавление хлористого натрия снижает перенапряжение и тем больше, чем разбавленнее раствор щелочи. Так, например, при плотности тока $1 \cdot 10^{-5} \text{ А/см}^2$ в 0,0075 N NaOH снижение перенапряжения равно 0,010 V, а в 0,001 N NaOH 0,031 V. В более крепких растворах щелочей добавление хлористого натрия той же концентрации не влияет на напряжение.

Экспериментальные результаты, полученные для перенапряжения водорода на никеле в щелочных растворах, согласуются с теорией замедленного разряда ионов, если учесть, что на катоде на ряду с реакциями



имеют место также реакции



Реакции (Ia) и (Iб) идут преимущественно в кислотах, а реакции (IIa) и (IIб) — преимущественно в щелочах. Если катод способен адсорбировать заметные количества водорода и если считать поверхность однородной (см. Фрумкин¹²), то процессы, протекающие на катоде в щелочных растворах, можно представить следующим образом¹:

1. Образование адсорбированного атома водорода из молекулы воды на незанятом участке поверхности [схема (IIa)]. Скорость этого процесса равна:

$$K_1(1-\theta)e^{-\frac{\varphi P}{2RT}}.$$

Концентрация H_2O включена в константы, θ — часть поверхности, занятая атомами водорода. Константа Тафеля α принята в первом приближении равной 0,5

2. Реакция между молекулой воды и адсорбированным атомом водорода с образованием молекулы водорода (IIб). Скорость этого процесса равна:

$$K_2\theta e^{-\frac{\varphi P}{2RT}}.$$

3. Взаимодействие адсорбированного атома водорода с OH' -ионом и образование молекулы воды [схема (IIa)]. Скорость этого процесса равна:

$$K_3[\text{OH}']\theta e^{\frac{\varphi F}{2RT}}.$$

4. Взаимодействие молекулы водорода с OH' -ионом на незанятом участке поверхности с образованием адсорбированного атома водорода [схема (IIб)]. Скорость этого процесса равна:

$$K_4(1-\theta)[\text{OH}'] [\text{H}_2] e^{\frac{\varphi F}{2RT}}.$$

Для стационарного состояния

$$K_1(1-\theta)e^{-\frac{\varphi P}{2RT}} - K_2\theta e^{-\frac{\varphi P}{2RT}} - K_3[\text{OH}']\theta e^{\frac{\varphi F}{2RT}} + K_4(1-\theta)[\text{OH}'] \cdot [\text{H}_2] e^{\frac{\varphi F}{2RT}} = 0;$$

¹) Экспериментальные данные, полученные в нашей лаборатории, показывают, что на величину связи $\text{Pt}-\text{H}$ заметно влияет строение ионного двойного слоя. В последующих выводах влияние этого фактора не учитывается из-за отсутствия соответствующих данных для никелевого электрода.

$$\theta = \frac{K_1 + K_4 [\text{OH}'] [\text{H}_2] e^{\frac{\varphi F}{RT}}}{(K_1 + K_2) + [\text{OH}'] \{K_3 + K_4 [\text{H}_2]\} e^{\frac{\varphi F}{RT}}} \quad (1)$$

При сравнительно больших катодных поляризациях членами с $e^{\frac{\varphi F}{RT}}$ можно пренебречь, тогда

$$\theta = \frac{K_1}{K_1 + K_2}.$$

При равновесии:

$$K_2 \theta' e^{-\frac{\varphi' F}{2RT}} - K_4 (1 - \theta') [\text{OH}'] [\text{H}_2] e^{\frac{\varphi' F}{2RT}} = 0$$

и

$$K_1 (1 - \theta') e^{-\frac{\varphi' F}{2RT}} - K_3 \theta' [\text{OH}'] e^{\frac{\varphi' F}{2RT}} = 0,$$

$$e^{\frac{\varphi' F}{RT}} = \frac{K_1 (1 - \theta')}{K_3 [\text{OH}'] \theta'} = \frac{K_2 \theta'}{K_4 (1 - \theta') [\text{OH}'] [\text{H}_2]},$$

где φ' — равновесный потенциал, θ' — часть поверхности, занятая атомами водорода при равновесии. Отсюда

$$\frac{\theta'}{1 - \theta'} = \sqrt{\frac{K_1 K_4}{K_2 K_3} [\text{H}_2]}^{1/2}$$

или

$$e^{\frac{\varphi' F}{RT}} = \sqrt{\frac{K_1 K_2}{K_3 K_4} \cdot \frac{1}{[\text{OH}'] [\text{H}_2]}}. \quad (2)$$

Для катодного тока:

$$i = 2FK_2 \theta e^{-\frac{\varphi F}{2RT}} = \frac{2FK_1 K_2}{K_1 + K_2} e^{-\frac{\varphi F}{2RT}},$$

откуда

$$\varphi = -\frac{2RT}{F} \ln i + \text{const}$$

или для перенапряжения в щелочных растворах:

$$\eta = \varphi' - \varphi = \frac{2RT}{F} \ln i - \frac{RT}{F} \ln [\text{OH}'] + \text{const}. \quad (3)$$

В то время как для кислых растворов

$$\eta = \frac{2RT}{F} \ln i - \frac{RT}{F} \ln [\text{H}'] + \text{const}. \quad (4)$$

Для средних величин pH реакции (I) и (II) идут со сравнимыми скоростями. В этом случае катодный ток равен:

$$i = 2F \{K_2 + K_3' [\text{H}']\} \theta e^{-\frac{\varphi F}{2RT}},$$

где K_3' — константа скорости разряда иона водорода на адсорбированном атоме водорода с образованием молекулы водорода [схема (16)].

Отсюда при достаточных катодных поляризациях

$$\varphi = \frac{2RT}{F} \ln \{K_3' [\text{H}'] + K_2\} - \frac{2RT}{F} \ln i + \text{const};$$

так как

$$\varphi' = \frac{RT}{F} \ln [\text{H}'] + \text{const} = \frac{2RT}{F} \ln [\text{H}']^{1/2} + \text{const},$$

то величина перенапряжения будет равна:

$$\eta = \varphi' - \varphi = \frac{2RT}{F} \ln i - \frac{2RT}{F} \ln \{K'_3 [H']^{1/2} + K_2 [H']^{-1/2}\} + \text{const.} \quad (5)$$

Выражение $K'_3 [H']^{1/2} + K_2 [H']^{-1/2}$ имеет максимум при $[H'] = \frac{K_2^2}{K'_3}$. Легко

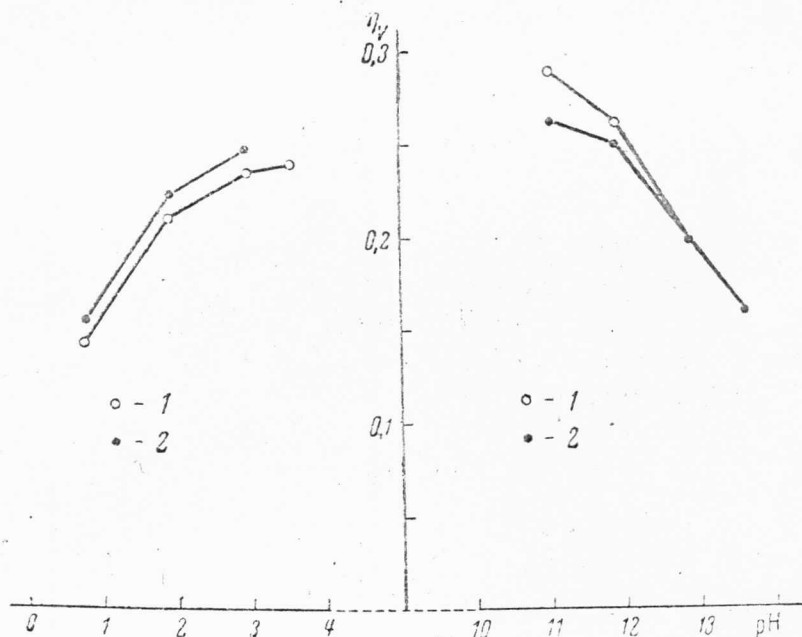


Рис. 7. Зависимость перенапряжения от pH раствора при плотности тока $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$: 1 — в чистой HCl или NaOH; 2 — в HCl + 10^{-3} N LaCl_3 или в NaOH + $0,1 \text{ N NaCl}$

видеть, что при некоторых определенных значениях концентраций кислоты или щелочи уравнение (5) переходит в уравнение (4) или (3)¹⁾.

1) Интересно сопоставить теоретические значения перенапряжения при равных концентрациях OH' и H' ионов для одинаковых плотностей тока. Из уравнений (3), (4) и (5) следует:

$$\eta_{\text{щел}} - \eta_{\text{кисл}} = \frac{2RT}{F} \ln \frac{K'_3 \cdot K_{H_2O}}{K_2},$$

где K_{H_2O} — константа диссоциации воды. Так как K'_3 соответствует кинетической константе иона H_3O^+ , а K_2 — кинетической константе молекулы воды, то должно иметь место соотношение (как это часто наблюдается при кислотно-щелочном катализе) между K_2 и K'_3 следующего типа:

$$K_2 = K'_3 (K_{H_2O})^\beta,$$

где β лежит между нулем и единицей.

Возможное различие в силе связи $Ni-H$ в кислых и щелочных растворах (см. сноску на стр. 922) в данном случае не учитывается. Отсюда получается:

$$\eta_{\text{щел}} - \eta_{\text{кисл}} = (1 - 2\beta) \frac{RT}{F} \ln K_{H_2O}.$$

Для случая выделения водорода на никелевом катоде β весьма близка к $\frac{1}{2}$, и значения $\eta_{\text{щел}}$ и $\eta_{\text{кисл}}$ почти совпадают.

Экспериментальные результаты, полученные для перенапряжения в щелочах, согласуются с формулой (3). Так, значения для коэффициента $b=0,108-0,115\text{ В}$ в щелочах близки к теоретическому

$$(b=2,3\frac{2RT}{F}=0,117\text{ В}).$$

Зависимость перенапряжения от концентрации электролита, начиная от $0,01\text{ N}$ и выше, а также в NaOH от $0,001\text{ N}$ и выше в общем следует уравнениям (3) и (4). Это иллюстрируется рис. 7.

Уравнения (3) и (5) выведены для недиффузного слоя, т. е. предполагая, что $\zeta=0$. Если $\zeta\neq 0$, что справедливо для разбавленных растворов, то при катодной поляризации в щелочных растворах

$$i=2FK_2\theta e^{-\frac{(\varphi-\zeta)F}{2RT}},$$

так как величина ζ не влияет на поверхностную концентрацию молекул воды. Отсюда

$$\varphi-\zeta=-\frac{2RT}{F}\ln i+\text{const.}$$

или из уравнения (3)

$$\eta+\zeta=\frac{2RT}{F}\ln i-\frac{RT}{F}\ln[\text{OH}^-]+\text{const.}$$

При постоянных $[\text{OH}^-]$ и i получается $\eta+\zeta=\text{const}$ в то время как для кислых растворов $\eta-\zeta=\text{const}$ ². При добавлении нейтральных солей перенапряжение в щелочных растворах поэтому должно понижаться, в то время как в кислых растворах, во всяком случае, если катодный потенциал достаточно отрицателен, наблюдается увеличение перенапряжения. Опыты с добавлением хлористого натрия к раствору NaOH подтверждают этот вывод. Связь между перенапряжением и ζ -потенциалом в щелочных растворах показана в настоящей работе лишь качественно. Изменение перенапряжения, полученное на опыте, ниже вычисленного из соотношения $\eta+\zeta=\text{const}$ и теории Штерна.

На рис. 7 показана зависимость перенапряжения от pH раствора как в присутствии, так и в отсутствии нейтральных солей. При низких концентрациях щелочи влияние последних на перенапряжение становится менее резко выраженным, чем это можно ожидать согласно уравнениям (3) и (5). Как и в случае разбавленных кислых растворов, очень вероятно, что когда разряд молекулы H_2O становится крайне замедленным, то начинает действовать другой механизм выделения водорода на электроде. Поведение никелевого электрода вблизи потенциала обратимого водородного электрода специально не изучалось. Это предполагается сделать в последующих работах. Излагаемая в настоящей работе теория должна рассматриваться лишь как некое приближение, поскольку не были учтены как неоднородность поверхности никеля, так и зависимость величины $\text{Ni}-\text{H}$ -связи от строения двойного слоя.

Анодная поляризация никелевого электрода в атмосфере водорода. Измерения велись в том же приборе (рис. 2), причем электрод А служил катодом, а электрод С — анодом. В качестве электрода сравнения применялась платинированная платина, помещенная в части прибора D, т. е. водородный электрод в том же растворе.

Анодная поляризация никеля изучалась в тех же растворах щелочи, что и перенапряжение. На рис. 5, внизу слева, даны кривые зависимости потенциала никелевого анода от логарифма плотности тока. Как видно из рис. 5, начальные части кривых имеют пологий наклон. При более высоких плотностях тока ($5\cdot 10^{-7}\text{ А/см}^2$ для $0,0075\text{ N}$ и $0,001\text{ N NaOH}$, $1\cdot 10^{-6}$ для $0,075\text{ N NaOH}$, $2\cdot 10^{-6}$ для $0,42\text{ N NaOH}$ и т. д.) потен-

циал начинает быстро возрастать и изменяется линейно с логарифмом плотности тока при наклоне $b = 0,324 - 0,390 \text{ V}^1$.

В кривых зависимости между анодной поляризацией и плотностью тока при некоторых значениях последней наблюдается резкое возрастание анодного потенциала, что напоминает явление „предельного тока“, предсказанное Гориути и Окамото⁹ на основе „каталитической“ теории.

Однако, как показали наши опыты, этот быстрый рост потенциала не связан с существом процесса и обусловлен рядом побочных факторов.



Рис. 8. Влияние размешивания на потенциал никелевого анода в 0,42 N: I — при слабом размешивании; II — при тройном увеличении скорости размешивания

Рис. 8 показывает влияние размешивания электролита на потенциал никелевого анода. Кривая I дает ход потенциала при слабом размешивании; кривая II — то же при тройном увеличении скорости размешивания. Размешивание производилось пропусканием пузырьков водорода через раствор. Как видно из рис. 9, при более сильном размешивании резкое возрастание потенциала наступает при более высокой анодной поляризации, т. е. „предельный ток“ наблюдается не при плотности тока $4 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, а при плотности тока $1 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$.

Опыты с никелем, истинная поверхность которого была увеличена многократным последовательным окислением и восстановлением, показали, что наступление быстрого роста потенциала зависит только от плотности тока, отнесенной к видимой поверхности. Кривые зависимости потенциала двух электродов с одинаковой видимой поверхностью, но с разной истинной, совпадают.

Эти данные свидетельствуют о том, что наблюдаемый „предельный ток“ обусловлен концентрационной поляризацией растворенного водорода. Это подтверждают опыты в 8,8 N NaOH.

Если в 8,8 N NaOH предварительно поляризовать электрод катодно, то появляется тонкая взвесь пузырьков водорода, и раствор кажется мутным. Это объясняется, во-первых, тем, что в крепкой щелочи, как показали Кабанов и Фрумкин²², пузырьки водорода отрываются от поверхности катода при малых значениях краевых углов и, следовательно, имеют малые размеры; во-вторых, большой вязкостью раствора. Если в этих условиях снимать анодную поляризационную кривую, то она оказывается аналогична катодной, а именно, при слабых поляризациях потенциал близок к потенциалу водородного электрода в том же растворе; при более высоких поляризациях наблюдается линейная зависимость от логарифма плотности тока с коэффициентом $b = 0,112 \text{ V}$. При достаточно

¹⁾ Следует отметить, что при высоких плотностях тока наблюдается сильный рост потенциала во времени (измерения производились через 1 мин. после включения соответствующего тока).

сильных поляризациях ($1 \cdot 10^{-4}$ А/см²) начинаются отклонения от этого закона. Но если снятие кривой происходит хотя и после катодной поляризации, но когда в растворе отсутствуют взвешенные пузырьки водорода, то поляризационная кривая будет аналогична таковой в слабых щелочах и лежит ниже последней. Это показано на рис. 9, где кривая I дает зависимость потенциала никелевого анода в растворе 8,8 N NaOH — без пузырьков; кривая II в растворе 0,42 N NaOH. Таким образом, в случае раствора с пузырьками водорода так называемый „предельный ток“ наблюдается при плотности тока $2 \cdot 10^{-4}$ А/см², а в растворе без пузырьков уже при $2 \cdot 10^{-5}$ А/см², а в 0,42 N при $5 \cdot 10^{-6}$ А/см². Кроме того, необходимо отметить, что при работе с крепкими растворами щелочи анодные потенциалы были более устойчивы во времени. Это особенно относится к растворам с пузырьками водорода. Последнее свидетельствует о том, что появление „предельного тока“ обусловлено также окислением никелевого анода. Окисление никеля начинается при недостатке водорода на поверхности, получившегося в результате конденсационной поляризации.

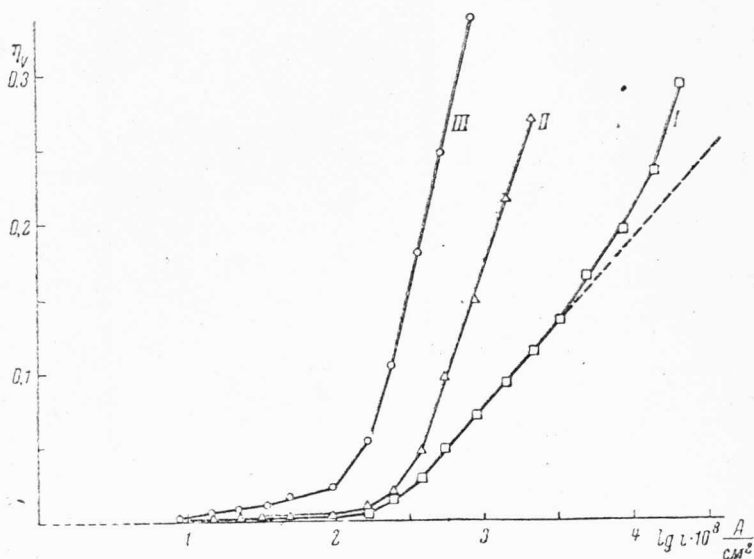


Рис. 9. Влияние взвешенных пузырьков водорода на потенциал никелевого анода: I — в 8,8 N NaOH с пузырьками водорода; II — в 8,8 N NaOH без пузырьков

На окисление никеля указывает в свою очередь тот факт, что никелевый электрод, сильно поляризованный анодно, не возвращается к потенциалу обратимого водородного электрода без последующей катодной поляризации.

Ход кривой от высоких анодных поляризаций к низким дает более положительные значения потенциала, чем при обратном ходе кривой. Это явление своеобразного „гистерезиса“, которое наблюдали также Фольмер и Вик⁵, указывает на окисление никеля.

Независимо от действительного физического значения „предельного тока“ можно утверждать, что по данным настоящей работы появление „предельного тока“ наблюдается в области значительно более высоких токов, чем это предсказано Гориути и Окамото¹⁰. Так, согласно этим авторам, при анодной поляризации при $t=50^\circ$ „предельный ток“ равен $5 \cdot 10^{-8}$ А/см², что соответствует при $t=20^\circ$ $1 \cdot 10^{-8}$ А/см² ¹⁾ по нашим же данным это явление наблюдается при $2 \cdot 10^{-4}$ А/см² ($t=20^\circ$).

¹⁾ Пересчет сделан нами, пользуясь температурным коэффициентом из работы Гориути и сотрудников ¹⁰ $10,3 \pm 1$ б. кал.

На основании представлений, развитых выше (см. стр. 922), анодный ток в щелочных растворах равен $i = 2FK_3 [\text{OH}'] \theta \cdot e^{\frac{\varphi F}{2RT}}$. В стационарном состоянии при анодной поляризации из уравнения (1) следует $\theta = \frac{K_4 [\text{H}_2]}{K_3 + K_4 [\text{H}_2]}$, так как величинами K_1 и K_2 можно пренебречь по сравнению с величинами, содержащими $e^{\frac{\varphi F}{RT}}$, откуда

$$i = \frac{2FK_3 K_4 [\text{H}_2]}{K_3 + K_4 [\text{H}_2]} \cdot [\text{OH}'] e^{\frac{\varphi F}{2RT}}. \quad (6)$$

Подобное соотношение между i , $[\text{OH}']$ и φ можно также вывести, предполагая, что скорость процесса определяется реакцией между адсорбированным Н-атомом и OH' -ионом, причем адсорбированный водород находится в равновесии с газообразным водородом. Это означает, что скорость адсорбции водорода $\text{Me} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Me}-\text{H}_2$ велика по сравнению с реакцией $\text{Me}-\text{H} + \text{OH}' \rightarrow \text{Me} + \text{H}_2\text{O}$.

Это вряд ли справедливо для сильных анодных поляризаций, и, как было показано выше, уравнение (6) можно получить, не делая такого предположения. Из уравнения (6) следует

$$\varphi = \frac{2RT}{F} \ln i - \frac{2RT}{F} \ln [\text{OH}'] + \text{const}$$

или

$$\eta_a = \varphi - \varphi' = \frac{2RT}{F} \ln i - \frac{RT}{F} \ln [\text{OH}'] + \text{const}. \quad (7)$$

Результаты, полученные в настоящей работе, подтверждает уравнение (7) для анодной поляризации. Так, в 8,8 N NaOH (с пузырьками водорода) (рис. 9, кривая I) коэффициент при $\lg i$ $b = 0,112$ V близок к теоретическому значению.

Из рис. 5 видно, что зависимость η_a от концентрации также согласуется с уравнением (7), а именно, с повышением концентрации щелочи значения η_a понижаются. Интересно отметить, что данные, полученные в нашей лаборатории Н. Аладжаловой¹⁾, для катодного и анодного перенапряжения водорода на палладии в щелочных растворах также согласуются с уравнениями (5) и (6).

Исходя из данных, полученных при изучении перенапряжения на никеле в кислотах и щелочах в широком интервале концентраций и плотности тока, можно сделать следующие выводы.

Характер изменения перенапряжения в зависимости от концентрации раствора, повышение перенапряжения при добавлении нейтральных солей в кислотах и понижение в щелочах, находится в согласии с теорией, считающей, что кинетика процесса определяется ионной реакцией, на которую влияет электрическое поле двойного слоя.

В отличие от кислот в растворах щелочи процесс объясняется замедленным разрядом водорода из молекул воды. Механизм процессов, происходящих в очень разбавленных щелочных и кислых растворах, требует дальнейшего исследования. Изучение влияния концентрации на перенапряжение само по себе недостаточно для получения определенных выводов о состоянии водородной пленки, адсорбированной на поверхности электрода. Тот факт, что как в катодной, так и в анодной областях при соответствующих условиях (исключается концентрационная поляризация) уравнение Тафеля $\eta = a + b \lg i$ подтверждается в широком интервале плотностей тока с $b = 2,3 \frac{RT}{F}$, указывает на то, что в этих пределах поверхностная кон-

¹⁾ Не опубликовано.

центрация водорода мало меняется с изменением потенциала. Это легко объяснить, предполагая, что в катодной области поверхностная концентрация водорода регулируется скоростью реакций $\text{H}^{\cdot}$ (или H_2O) $\rightarrow \text{H}_{\text{адс}}$ ($\text{H}_{\text{адс}} + \text{OH}^{\cdot}$) и $\text{H}_{\text{адс}} + \text{H}^{\cdot}$ (или H_2O) $\rightarrow \text{H}_2$ ($\text{H}_2 + \text{OH}^{\cdot}$), а в анодной области — скоростью обратных реакций (скобки относятся к щелочным растворам).

С точки зрения рекомбинационной теории невозможно истолковать влияние концентрации раствора на перенапряжение, а также влияние нейтральных солей.

Гориuti и Окамото⁹ предсказали, на основе рекомбинационной теории и представления о полном покрытии поверхности адсорбированным водородом, появление „предельного тока“ при достаточной поляризации. По расчетам Гориuti и сотрудников¹⁰ „предельный ток“ в катодной области должен наблюдаться при перенапряжении в 0,4 В и плотности тока 10^{-4} А/см² при $t=50^\circ$, что соответствует плотности тока $2 \cdot 10^{-5}$ А/см² при 20° . Опыты, поставленные недавно в нашей лаборатории А. Леграном, показали, что уравнение Тафеля подтверждается вплоть до плотностей тока порядка $1 \cdot 10^{-2}$ А/см² ($t=20^\circ$). В этих условиях не наблюдалось никаких признаков появления „предельного тока“. Измерение перенапряжения при больших плотностях тока лимитировалось конструкцией прибора и проводимостью растворов. В анодной части имело место явление, сходное с „предельным током“, правда, при плотностях тока значительно более высоких, чем это было выведено Гориuti и Окамото. Однако опыты, устанавливающие, с одной стороны, что этот эффект наблюдается при более высоких плотностях тока, если ускорить размешивание водородом или взять сильно концентрированную щелочь, с другой стороны, неизменно явления как на гладком никеле, так и на разрыхленном, совершенно определенно свидетельствуют о том, что этот эффект обусловлен концентрационной поляризацией водорода и окислением никеля, а не определяется скоростью адсорбции водорода¹⁾.

Выводы

1. Изучено перенапряжение водорода на никеле в растворах соляной кислоты от 0,15 N до 0,0003 N HCl и в растворах едкого натра от 8,8 N до 0,001 N NaOH для плотности тока от $1 \cdot 10^{-3}$ А/см² до $5 \cdot 10^{-4}$ А/см².
2. Изучена анодная поляризация никеля в атмосфере водорода в тех же растворах едкого натра.
3. Полученные результаты по перенапряжению находятся в согласии с уравнением Тафеля $\eta = a + b \lg i$ при $b=0,100$ в кислотах и $b=0,108$ — $0,115$ в щелочах при $t=20^\circ$ C.
4. Изучено влияние нейтральных солей на перенапряжение водорода как в кислотах, так и в щелочах.
5. Дано объяснение экспериментальных результатов с точки зрения теории замедленного разряда.
6. Показано, что на потенциал никелевого анода большое влияние оказывает концентрационная поляризация водорода и окисление никеля, и этими причинами обусловлено явление „предельного тока“.

1) В двух недавно опубликованных работах^{23, 24} Гориuti и Окамото приводят новые доводы в пользу каталитической теории перенапряжения на никеле. Эти доводы нельзя считать вполне убедительными. Например, эти авторы нашли, что вычисленные количества каталитически активных центров на поверхности никеля (согласно их теории), полученные путем изучения скорости изотопного обмена и на основании величин перенапряжения при малых плотностях тока, примерно совпадают в обоих случаях. Это совпадение неубедительно, так как теоретическое соотношение между скоростью обмена и перенапряжением, вероятно, мало зависит от выбора механизма определяющего перенапряжения. Эти вопросы так же, как и механизм, предложенный японскими авторами для перенапряжения на ртутном катоде, будут рассмотрены более детально в последующих работах.

7. Показана недостаточность рекомбинационной теории для объяснения всех явлений, связанных с катодной и анодной поляризацией никеля.

Москва

Физико-химический институт

им. А. Я. Карпова

Лаборатория поверхностных явлений

Поступило в редакцию

29 декабря 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Erdey Gruz u. M. Volmer, Z. physik. Chem., A 150, 203, 1930.
2. A. Frumkin, Z. Physik. Chem., A 164, 121, 1933.
3. J. Horiuti u. M. Polanyi, Acta Physicochimica URSS, 2, 505, 1935.
4. Gurney, Proc. Roy. Soc., London, A 134, 137, 1932.
5. M. Volmer u. Wick, Z. Physik. Chem., A 172, 429, 1935.
6. L. Hammett, Trans. Farad. Soc., 29, 770, 1933.
7. S. Lewina u. M. Silberfarb, Acta Physicochimica URSS, 4, 275, 1936.
8. Б. Кабанов, Журнал физич. химии, 8, 486, 1936.
9. J. Horiuti a. G. Okamoto, Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., 28, 231, 1936.
10. Okamoto, Horiuti a. Hirota, Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., 29, 223, 1936.
11. P. Herasymenko u. Slendik, Z. physik. Chem., A 149, 123, 1930.
12. А. Фрумкин, Журнал физич. химии, 10, 568, 1937.
13. F. Bowden, Trans. Farad. Soc., 24, 473, 1928.
14. С. Левина и В. Заринский, Журнал физич. химии, 9, 621, 1937.
15. С. Левина и В. Заринский, Журнал физич. химии, 10, 586, 1937.
16. J. Tafel, Z. physik. Chem., 35, 200, 1900.
17. J. Tafel, Z. physik. Chem., 50, 641, 1905.
18. M. Reader u. J. Brun, Z. physik. Chem., 133, 15, 1928.
19. R. Hood a. Kranskopf, J. Phys. Chem., 31, 786, 1931.
20. F. Bowden a. E. Rideal, Proc. Roy. Soc., London, A 120, 86, 1928.
21. A. Frumkin u. A. Gorodetzkaia, Z. physik. Chem., 136, 451, 1928.
22. B. Kabanow u. A. Frumkin, Z. physik. Chem., A 166, 316, 1933.
23. G. Okamoto, J. Fac. Sc., Hokkaido University, (3), 2, 115, 1937.
24. Horiuti a. G. Okamoto, Bull. Chem. Japan, 13, 216, 1938.