

УДК 541.138.2:546

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ПЛАТИНЕ

В. В. Соболев, А. А. Дмитриева, А. Н. Фрумкин

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

Исследовалась кинетика электрохимического окисления молекулярного водорода на гладкой платине в растворах 1 N HCl и 1 N HBr. Методом вращающегося дискового электрода, а также методом изменения парциального давления водорода над раствором показано, что в зависимости от предварительной обработки поверхности платины наблюдается нулевой или первый порядок реакции.

Исследование процесса электрохимического окисления водорода на платине проводилось уже в течение длительного времени [1–5]. Детальное изучение кинетики этой реакции было проведено в работах Айказяна и Фрумкина [6–8]. Методом вращающегося дискового электрода на основе анализа зависимости максимального тока от корня квадратного из числа оборотов в секунду (i_m от $\sqrt{\omega}$) было показано, что реакция ионизации молекулярного водорода в растворах серной, соляной и бромистоводородной кислот протекает по нулевому порядку, причем предельный кинетический ток сильно зависит от природы анионов. В работах [7] предложен механизм протекания исследованной реакции.

Однако в работах Хайтца и Егера и Маковски, Хайтца и Егера [9], Феттера и Отто [10], а также Красильщикова с сотр. [11] был получен первый порядок реакции ионизации водорода. Определение порядка реакции проводилось как на основе метода вращающегося дискового электрода [9], так и из прямых измерений зависимости предельного тока от парциального давления водорода над раствором [9–11].

В связи с расхождениями в экспериментальных данных различных авторов представляет интерес выяснить причины и условия протекания реакции ионизации водорода по первому и нулевому порядку двумя независимыми методами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Скорость вращения электрода менялась от 300 до 10 000 об/мин. В качестве рабочего электрода служил дисковый электрод из гладкой платины марки «Хильгер» с площадью поверхности 0,196 см². Растворы 1 N HCl и 1 N HBr очищались предварительной катодной поляризацией на платиновой проволоке в течение суток, а затем 3–4 ч адсорбционным методом на платинированной платиновой сетке в атмосфере водорода. В нашей работе проводились измерения при различных концентрациях молекулярного водорода в растворе. Изменение концентрации водорода осуществлялось путем насыщения раствора азотоводородной смесью с различными парциальными давлениями водорода от 0,21 до 1 атм. Перед началом опыта поверхность электрода подверглась следующей обработке. Сначала электрод стачивался мелкой наждачной бумагой и выдерживался в течение 15 мин в концентрированной соляной кислоте. Затем промытый бидистиллированной водой электрод переносился в ячейку и после заполнения ее рабочим раствором подвергался многократной анодно-катодной поляризации так называемой активации. Анодной — при потенциале 1,2 в в 1 N HCl и 0,8 в — в 1 N HBr в течение 30 сек, катодной — током 3 ма/см² в течение 1 мин. Такая предварительная активация электрода проводилась перед снятием каждой поляризационной кривой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В растворе 1 N HCl при парциальном давлении водорода $P_{H_2} = 1$ атм после обычной обработки и активации электрода были получены поляризационные кривые, одна из которых представлена на рис. 1 (кривая 1). Из рис. 1 видно, что при потенциалах * 0,05—0,07 в на поляризационной кривой наблюдается максимальный ток, в дальнейшем обозначенный как i_m . Зависимость i_m от $\sqrt{t}$ приводится на рис. 2, а (кривая 1). Определение порядка реакции из этой зависимости по методу, предложенному в [7, 12], дает значение 0,85, т. е. порядок реакции близок к первому. Экстраполяцией на бесконечно большую скорость вращения в координатах $1/i_m - 1/\sqrt{t}$ можно определить величину кинетического тока реакции, которая оказывается равной 10,0 ма/см^2 , т. е. в 4,5 раза больше, чем в работе [7]. Таким образом, использованный нами электрод обладает значительно большей электрохимической активностью, чем в [7], и приближается по своим свойствам к электродам, применявшимся в работе Хайтца и Егера [9]. Как показано Айказяном и Фрумкиным [7], спад тока ионизации при потенциалах положительнее 0,07 в происходит вследствие

адсорбции поверхностно-активных анионов, а значение кинетического тока оказывается тем меньше, чем больше адсорбируемость анионов. На этом основании можно предположить, что уменьшение адсорбции анионов на

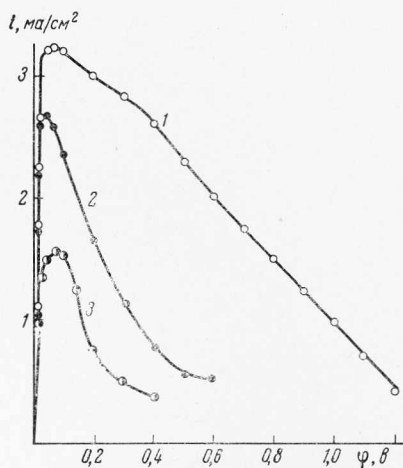


Рис. 1. Поляризационные кривые ионизации водорода: 1 — на невосстановленном электроде в 1 N HCl; 2 — на восстановленном электроде в 1 N HCl; 3 — на восстановленном электроде в 1 N HBr при скорости вращения 50 об/сек

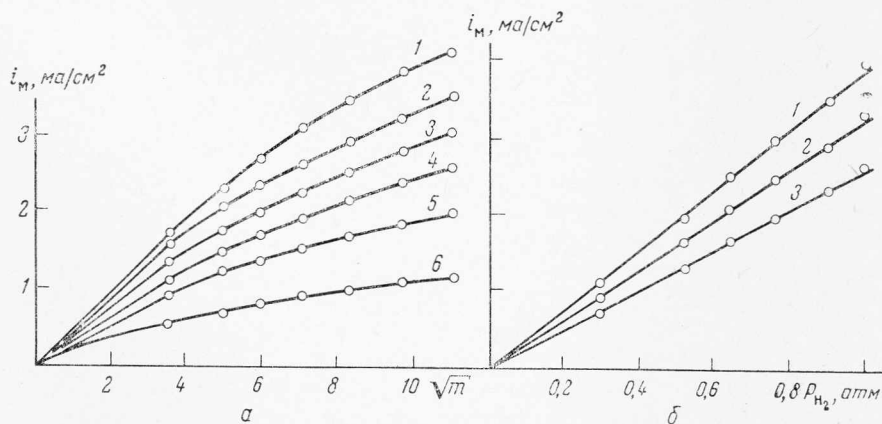


Рис. 2. а — Зависимость $i_m - \sqrt{t}$ при различных P_{H_2} (атм) в 1 N HCl на невосстановленном электроде: 1 — 1,0; 2 — 0,9; 3 — 0,77; 4 — 0,65; 5 — 0,52; 6 — 0,29. б — Зависимость максимального тока от P_{H_2} при различных скоростях вращения ($\sqrt{t}$): 1 — 11,1; 2 — 8,3; 3 — 6,0

поверхности электрода, наоборот, приводит к повышению тока ионизации молекулярного водорода, что, по-видимому, и наблюдалось в нашем случае, а также в ряде других работ [9, 10, 11]. Этим же, вероятно, объясняется более медленное, по сравнению с данными Айказяна и Фрумкина [7], паде-

* Все потенциалы измерены относительно н.в.э.

ние тока на поляризационных кривых по мере сдвига потенциала в анодную сторону. Такое уменьшение адсорбции анионов, возможно, связано с наличием на поверхности электрода прочных окислов платины, которые не могут быть восстановлены без достаточно длительной катодной поляризации.

В этом случае восстановление поверхности электрода должно было бы привести к улучшению ее адсорбционных свойств. На рис. 3 изображены зависимости i_M от $\sqrt{t}$ для четырех последовательно поставленных опытов, перед каждым из которых проводилось катодное восстановление поверхности электрода в 1 N HCl током 3 ма/см^2 в течение 2 ч. Из рисунка видно, что по мере восстановления электрода максимальный ток понижается, а порядок реакции, определенный из зависимости i_M от $\sqrt{t}$ для последнего четвертого опыта весьма близок к нулю ($n = 0,01$), кинетический ток в этих условиях оказывается равным $2,7 \text{ ма/см}^2$, его величина близка к значению, указанному в [7]. Одна из поляризационных кривых, измеренных на таком электроде, представлена на рис. 1 (кривая 2). В дальнейших опытах для воспроизведения нулевого порядка уже не было необходимости восстанавливать электрод в течение длительного времени, и проводилась только обычная активация электрода. В дальнейшем полученные указанным методом электроды назывались восстановленными.

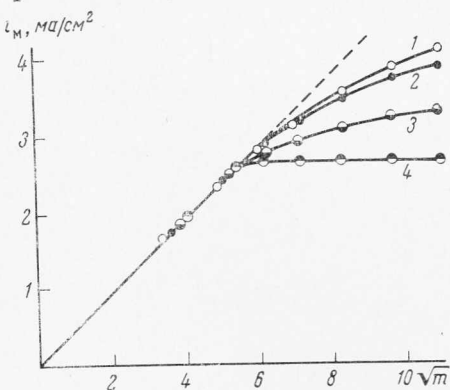


Рис. 3. Изменение зависимости $i_M - \sqrt{t}$ по мере восстановления поверхности электрода

Большое влияние окисленности электрода на его активность и порядок реакции подтверждается также тем обстоятельством, что при окислении электрода порядок реакции снова изменяется от нулевого к первому. Такое окисление электрода может быть проведено как электрохимическим методом — анодной поляризацией в серной кислоте при потенциале начала выделения кислорода, так и химически — погружением электрода на 5—10 мин в концентрированную азотную кислоту.

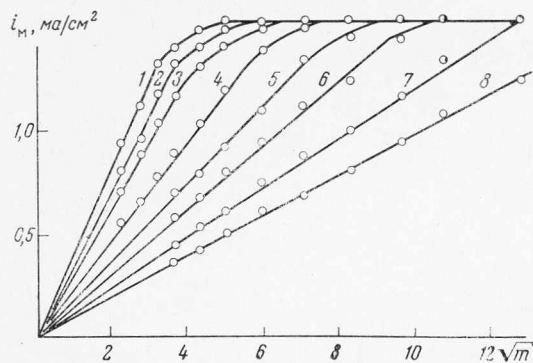


Рис. 4. Зависимость $i_M - \sqrt{t}$ в 1 N HCl на восстановленном электроде при P_{H_2} (атм): 1—1,0; 2—0,8; 3—0,7; 4—0,58; 5—0,41

Исследование процесса ионизации молекулярного водорода проводилось также в растворе 1 N HBr при $P_{H_2} = 1,0 \text{ атм}$ на восстановленном электроде. Как и в 1 N HCl, порядок реакции, определенный из зависимости i_M от $\sqrt{t}$, представленной на рис. 4 (кривая 1), близок к нулю ($n = 0,03$). Предельный кинетический ток равен $1,55 \text{ ма/см}^2$, что согласуется с данными, полученными в [7]. Поляризационная кривая электрохимического окисления водорода в 1 N HBr приведена на рис. 1 (кривая 3).

Порядок реакции ионизации молекулярного водорода определялся также по зависимости предельного тока от концентрации молекулярного водорода, иначе говоря, от парциального давления водорода над раствором. Зависимость i_M от $\sqrt{t}$ для невосстановленного электрода в растворе 1 N HCl при парциальных давлениях водорода от 0,3 до 1,0 атм изображе-

на на рис. 2, а. Для всех парциальных давлений водорода при достаточно больших скоростях вращения эта зависимость отклоняется от диффузионной прямой, что свидетельствует о том, что реакция протекает в области смешанной кинетики. На рис. 2, б изображены зависимости максимального тока при различных скоростях вращения от парциального давления водорода. Из этого рисунка следует, что при всех рассмот-

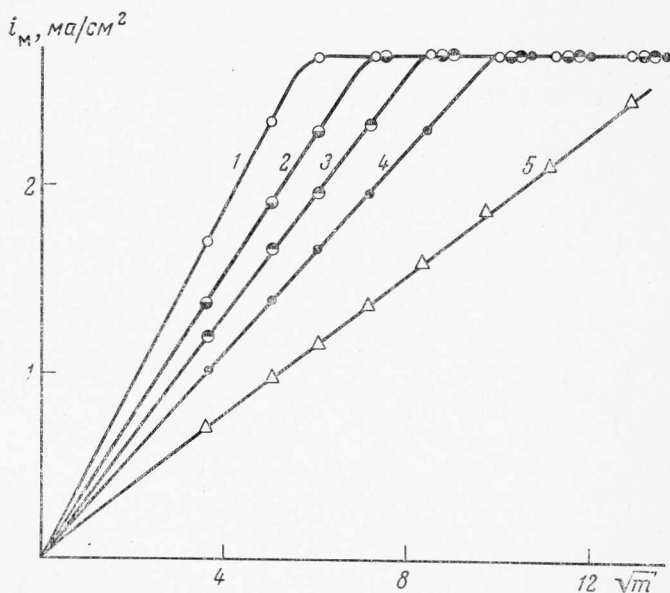


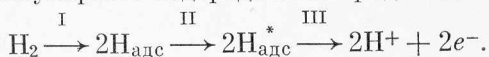
Рис. 5. Зависимость $i_m - \sqrt{m}$ в 1 N HBr на восстановленном электроде при P_{H_2} (атм): 1 — 1,0; 2 — 0,88; 3 — 0,77; 4 — 0,59; 5 — 0,45; 6 — 0,37; 7 — 0,29; 8 — 0,21

ренных скоростях вращения максимальные токи пропорциональны давлению водорода, что указывает на первый порядок реакции. На рис. 5 представлены зависимости i_m от $\sqrt{m}$, полученные в растворе 1 N HCl при различных парциальных давлениях водорода на восстановленном электроде. Как видно из рисунка, при понижении парциального давления требуется более высокая скорость вращения для достижения кинетической области. Тем не менее величина кинетического тока не зависит от концентрации водорода в растворе, что соответствует нулевому порядку реакции. При $P_{H_2} = 0,41$ атм из-за невозможности далее увеличить скорость вращения электрода не удалось достигнуть кинетического тока.

Аналогичная зависимость скорости реакции от давления была получена также в растворе 1 N HBr для восстановленного электрода. На рис. 4 изображены зависимости i_m от $\sqrt{m}$ при парциальных давлениях водорода от 0,21 до 1,0 атм. В связи с тем, что кинетический ток в 1 N HBr ниже, чем в 1 N HCl, измерения удалось провести вплоть до давления 0,21 атм, ниже которого в наших условиях кинетический ток уже не достигается. Из приведенных выше данных можно сделать вывод, что определение порядка реакции методом вращающегося дискового электрода и методом изменения парциального давления водорода дает одинаковые результаты.

Таким образом, нами могут быть получены поляризационные кривые и зависимости $i_m - \sqrt{m}$, близкие по форме к приведенным [7]. Однако остается не совсем ясным, почему нулевой порядок осуществлялся в [7] и в нашей работе при различных условиях подготовки электрода, хотя следует отметить, что воспроизводимость нулевого и первого порядка реакции в наших опытах была вполне удовлетворительной. Согласно [7], реак-

ция окисления молекулярного водорода имеет ряд стадий.



Первая стадия соответствует процессу адсорбции водорода из раствора, вторая стадия — миграция адсорбированных атомов на поверхности к центрам, на которых может протекать третья стадия — ионизация адсорбированного водорода с образованием ионов H^+ . В том случае, когда самой медленной стадией является процесс адсорбции водорода из раствора, заполнение активной по отношению к процессу хемосорбции водорода части поверхности адсорбированным водородом в стационарных условиях должно быть мало, скорость реакции пропорциональна концентрации молекулярного водорода у поверхности электрода, т. е. реакция протекает по первому порядку, а зависимость i_m от $\sqrt{m}$ представляет собой плавную линию. Для осуществления нулевого порядка необходимы два условия: во-первых, замедленность одной из стадий, следующих за адсорбцией, т. е. ионизации или миграции; во-вторых, степень заполнения активной части поверхности должна быть близка к единице. Таким образом, порядок реакции электрохимического окисления водорода зависит в основном от соотношения между скоростями различных стадий процесса.

В том случае, когда в растворе 1N HCl наблюдался первый порядок реакции, это указывало на то, что скорость стадии миграции и ионизации значительно выше, чем скорость адсорбции водорода из раствора, а следовательно, суммарная скорость процесса определяется этой последней. При переходе от первого порядка к нулевому кинетический ток уменьшается. Это, вероятно, связано с уменьшением скорости стадии, следующей за стадией адсорбции, так как если бы заметно затормозилась первая стадия, то несмотря на уменьшение кинетического тока порядок реакции остался бы прежним, т. е. близким к первому. С другой стороны, известно, что скорость ионизации достаточно велика [5, 13], поэтому наиболее вероятно, что лимитирующей стадией процесса является стадия миграции адсорбированного атома водорода к активному центру ионизации — вторая стадия. Вероятно, на стадию миграции оказывает большое влияние адсорбция анионов. По мере восстановления электрода и адсорбции анионов процесс миграции атомов водорода по поверхности может значительно замедляться, в результате чего наблюдается изменение порядка реакции. Кроме того, как указано в [7], по мере увеличения адсорбируемости аниона величина активной поверхности уменьшается, что приводит к уменьшению кинетического тока. Вопрос о том, какая часть поверхности является активной по отношению к процессу адсорбции молекулярного водорода, пока остается открытым.

Поступила
15 апреля 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Sackur, Z. phys. Chem., 65, 647 (1906).
2. M. Tahlinger, M. Volmer, Z. phys. Chem., A150, 401 (1930).
3. В. А. Ройтер, Е. С. Полуян, Ж. физ. химии, 7, 775 (1936).
4. M. Volmer, H. Wick, Z. phys. Chem., A172, 429 (1935).
5. П. И. Долин, Б. В. Эршлер, Ж. физ. химии, 14, 886 (1940); П. И. Долин, Б. В. Эршлер, А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 14, 907, (1940).
6. Э. А. Айказян, А. И. Федорова, Докл. АН СССР, 86, 1137 (1952).
7. Э. А. Айказян, А. Н. Фрумкин, Докл. АН СССР, 100, 315 (1955); А. Н. Фрумкин, Э. А. Айказян, Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 202 (1959).
8. Э. А. Айказян, Ж. физ. химии, 33, 1016 (1959).
9. E. Heitz, E. Yeager, J. Electrochem. Soc., 109, 85C (1962); M. Makowsky, E. Hetz, E. Yeager, J. Electrochem. Soc., 113, 204 (1966).
10. K. J. Vetter, D. Otto, Z. Elektrochem., 60, 1072 (1956).
11. А. И. Красильщиков, Э. В. Николаева, Ж. физ. химии, 32, 1845 (1958).
12. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Физматгиз, М., 1959; Г. А. Тедорадзе, А. Н. Фрумкин, Докл. АН СССР, 118, 530 (1958).
13. R. Parsons, Trans. Faraday Soc., 56, 1340 (1960).