

БРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.13

О ТЕРМОЭМИССИИ ЭЛЕКТРОНОВ КАК ПРОМЕЖУТОЧНОЙ СТАДИИ
ПРИ КАТОДНОМ ВЫДЕЛЕНИИ ВОДОРОДА
ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ

А. М. Бродский, А. Н. Фрумкин

Институт электрохимии Академии наук СССР, Москва

Изучение кинетики реакций выделения водорода из щелочных растворов на металлах с высоким перенапряжением и разложения амальгам щелочных металлов привело к выводу, согласно которому процессы эти могут идти по двум механизмам: электрохимическому, т. е. путем присоединения электрона к адсорбированной молекуле воды, и химическому, путем взаимодействия образующейся при катодной поляризации амальгамы щелочного металла с водой без разделения катодного и анодного процесса [1-5]. На ртути при $pH > 10$ наблюдается химический механизм, на галлии — электрохимический [6]. Амальгамы индия являются промежуточным случаем: наблюдающийся при не слишком отрицательных потенциалах электрохимический механизм переходит в химический при повышении поляризации [7]. В последнее время в связи с обнаружением сольватированных электронов при радиоллизе водных растворов высказывались предположения о том, что первичным процессом при катодной поляризации является термоземиссия электронов в объем раствора [8, 10]. Образующиеся сольватированные электроны реагируют затем с водой с выделением водорода. Развитая недавно и получившая опытное подтверждение количественная теория фотоэмиссии электронов в растворы электролитов [11-13] позволяет оценить, насколько такое истолкование находится в соответствии с опытными данными, так как из наблюдений над фотоэффектом может быть найдена работа выхода (эмиссии) электрона из металла в водный раствор. При потенциале нулевого заряда ртути последняя величина равна $3,2 \pm 0,1$ в, а при потенциале ϕ_0 относительно н.н.з. ртути $(3,2 + \phi_0)$ в. Существенно, что эта величина при заданном потенциале относительно постоянного электрода сравнения не зависит от природы металла [12-15]* и поэтому не может измениться в случае образования амальгамы щелочного металла при катодной поляризации. Из полученного значения работы выхода следует, что ток термоэмиссии из металла в электролит равен

$$i_e = k_e 10^{-(3,4 \pm 0,1 + \phi)F / (2,3 RT)}, \quad (1)$$

где потенциал ϕ отнеси к н.в.э. Верхняя оценка постоянной k_e , выраженной в единицах плотности тока, может быть приравнена (умноженной на квадрат абсолютной температуры) эмиссионной постоянной Зоммерфельда, условно задаваемой числом соударений электронов со стенкой в модели металла-ящика. Соответствующая величина должна, однако, быть увеличена примерно на порядок из-за особых условий поведения электронов на границе металл — электролит [11]. В результате для верхнего предела мы получаем значение $(10^2 \div 10^3) T^2 a / \text{см}^2$.

Максимальное значение логарифма плотности тока электрохимического процесса, в котором термоэмиссия электронов в водный раствор является промежуточной стадией, определяется неравенством

$$\lg i_e < 3 + 2 \lg T - (3,4 \pm 0,1 + \phi)F / (2,3 RT) \quad (2)$$

* Мы здесь не останавливаемся на тех оговорках, которые следует делать в случае разбавленных растворов электролитов [13] и существенно несферической поверхности Ферми.

или при 20°C (φ в в, i_e в a/cm^2)

$$\lg i_e < -51 \mp 1 - \varphi / 0,058. \quad (2a)$$

Из (2a) следует, что токи i_e на много порядков меньше наблюдаемых на опыте. Так, в случае выделения водорода из щелочных растворов по электрохимическому механизму на ртути постоянная a в уравнении Тафеля равнялась бы 1,7 в и, следовательно,

$$\varphi = -1,7 - 0,82 - 0,116 \lg i = -2,52 - 0,116 \lg i, \quad (3)$$

откуда $\varphi = -2,52$ в при $i = 1 \text{ a/cm}^2$. Согласно (2a), при этом значении потенциала $i_c < 10^{-8,5}$, т. е. почти на 9 порядков меньше. Из-за различия в коэффициентах перед $\lg i$ и $\lg i_e$ (соответственно 0,116 и 0,058) расхождение еще увеличится, если производить сравнение при менее отрицательных φ . Наиболее высокое перенапряжение при выделении водорода на ртути наблюдалось в растворе $0,1 \text{ N N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{OH}$ [16]. Реакция протекает по электрохимическому механизму, коэффициент переноса $\alpha \sim 0,43$, что несовместимо с предположением о термоэмиссии электронов, как промежуточной стадии. Величина a в этом случае равна 2,27 в, откуда для φ находим значение $-3,03$ в при $i = 1 \text{ a/cm}^2$. Согласно (2a), ток термоэмиссии электронов при приведенной величине φ мог бы приближаться к указанному значению. При этом, однако, величина, получающаяся из (2a) для тока термоэмиссии, вероятно, должна быть снижена из-за наличия на поверхности углеводородной пленки, образующейся в присутствии катионов $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ [17]. Во всяком случае, ток термоэмиссии принципиально мог бы достигать наблюдаемой величины только для (предельной в случае водных растворов по величине перенапряжения) указанной выше реакции.

Термоэмиссия электронов и выделение водорода по электрохимическому механизму подчиняются существенно различным закономерностям. В первом случае при сдвиге потенциала в катодную сторону на $|\Delta\varphi|$ энергия активации снижается на $F|\Delta\varphi|$, во втором на $\alpha F|\Delta\varphi|$, где $\alpha \sim 1/2$. При этом скорость разряда молекул воды существенно зависит от природы металла, и, например, для жидкого галлия, для которого эта величина надежно определена [6], она на четыре порядка превышает соответствующую величину, вычисленную для ртути. Таким образом, термоэмиссия электронов не является промежуточной стадией выделения водорода из щелочных растворов, когда это выделение протекает по электрохимическому механизму.

В действительности, как было указано выше, выделение водорода из щелочных растворов на ртутном электроде идет, очевидно, не по электрохимическому, а по химическому механизму. Закономерности выделения водорода по химическому механизму на первый взгляд обнаруживают некоторое сходство с закономерностями термоэлектронной эмиссии. Так, скорость этого процесса при заданном φ в ряде случаев мало зависит от природы металла. Скорость выделения водорода на тройных амальгамах, содержащих индий и щелочной металл, не зависит от концентрации индия и почти не зависит от природы щелочного металла [4]. Скорость разложения амальгам щелочных металлов, не содержащих индия, при заданном потенциале также относительно мало зависит от природы щелочного металла. При сдвиге потенциала в катодную сторону на $|\Delta\varphi|$, если он вызван изменением концентрации щелочного металла, энергия активации процесса, как и процесса термоэмиссии электронов, снижается на величину, близкую к $F|\Delta\varphi|$. Однако параллелизм этот дальше не идет. Если изменение потенциала на границе амальгама — раствор происходит не за счет изменения концентрации щелочного металла на ртути, а за счет изменения концентрации ионов Me^+ в растворе, то оно не влияет на кинетику разложения амальгамы. Иначе говоря, скорость выделения водорода при химическом разложении амальгам в отличие от термоэмиссии электронов определяется не разностью потенциалов на границе амальгама — раствор,

а активностью растворенного в ртути металла. Различие между обоими механизмами наиболее однозначно выявляется при сопоставлении значений скоростей обеих реакций. В наиболее широком интервале плотностей тока количественные данные по химическому механизму были получены из поляризационных измерений в растворах LiOH, NaOH, KOH на амальгамах индия [4, 5]. Они выражаются соотношением

$$\varphi = a - b \lg i, \quad (4)$$

где величина $a \simeq -2,5$ в (н.к.э.), а b равно или немного больше $2,30 RT/F$. Для растворов LiOH — $a = -2,50$ в и $b = 0,059$ в. В это же соотношение приближенно укладываются данные по кинетике разложения амальгам лития, не содержащих индия. После пересчета на н.в.э. получаем

$$\lg i = (-2,22 - \varphi) / 0,059, \quad (4a)$$

откуда, например, при $\varphi = -2,252$ в имеем $\lg i = 5,1$. Таким образом, скорость разложения амальгамы по химическому механизму примерно на 15 порядков превышает значение, которое могло бы быть реализовано за счет промежуточной термоэмиссии электронов.

В принципе можно представить себе еще один возможный механизм перехода электрона из металла в раствор, при котором непосредственно образуется сольватированный электрон, т. е. электрон в ловушке, образованной соответственно ориентированными молекулами воды. Относящихся к этому механизму опытных данных пока нет. Ориентировочный расчет, основанный на значении полной энергии гидратации электрона, данной Баксендэлем 1,75 в [18], приводит в этом случае к значению работы выхода, равному 2,5 в при потенциале нулевого заряда [14]. Однако увеличение скорости процесса, вызванное снижением работы выхода, в значительной мере компенсируется снижением предэкспоненциального фактора в отношении 10^{3n} , где множитель $10^3 \sim M/m_e$ (m_e/M — отношение массы электрона к массе протона) берется в степени $n \geq 3$, соответствующей степени неадиабатичности электронного перехода непосредственно в сольватированное состояние. Во всяком случае, механизм с подобным прямым образованием сольватированного электрона в качестве промежуточного этапа не может конкурировать при отсутствии каких-либо специальных дополнительных ограничений с непосредственной электрохимической реакцией, отвечающей как большему значению предэкспоненциального фактора, так и меньшему энергетическому барьеру.

Этот вывод подкрепляется тем обстоятельством, что подобное прямое образование сольватированного электрона не наблюдается при проведении опытов по фотоэмиссии [12] и, так как скорость этого процесса при переходе к более отрицательным потенциалам должна возрастать медленнее, чем по уравнению (1) (коэффициент переноса $\alpha \sim 1/2$), нет оснований предполагать, что такой процесс может конкурировать в рассматриваемом случае с термоэмиссией электронов и тем более с электрохимическими или химическими реакциями при возрастании катодной поляризации. Подводя итог, мы приходим к выводу, что образование сольватированного электрона не является промежуточной стадией при выделении водорода из водных щелочных растворов. Сделанное заключение, однако, было бы неправильно распространить без соответствующего сопоставления констант и учета изменения параметров на неводные растворы, в частности, на растворы в аммиаке.

Поступила
11 сентября 1969 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Иофа, З. А. Печковская, Докл. АН СССР, **59**, 265 (1948); С. Капцан, З. А. Иофа, Ж. физ. химии, **26**, 193, 201 (1952).
2. J. O'M. Bockris, R. Watson, J. chim. phys., **49**, 670 (1952).
3. В. Н. Коршунов, З. А. Иофа, Докл. АН СССР, **141**, 143 (1961).

4. А. И. Фрумкин, В. Н. Коршунов, Э. А. Иофа, Докл. АН СССР, **141**, 413 (1961).
5. А. Фрумкин, В. Коршунов, И. Багоцкая, Electrochim. Acta, **15**, № 3 (1970).
6. К. Сабо, И. А. Багоцкая, Докл. АН СССР, **156**, 420 (1964); И. А. Багоцкая, Н. М. Генкина, В. Бойцов, Электрохимия, **5**, 132 (1969); И. А. Багоцкая, Е. Н. Потапова, Электрохимия, **5**, 488 (1969).
7. В. Н. Коршунов, А. Н. Фрумкин и Т. В. Иванова, Электрохимия, **4**, 1120 (1968).
8. G. Hughes, R. Roach, Chem. Commun., 600 (1965).
9. D. Walker, Canad. J. Chem., **44**, 2226 (1966); Quart. Rev (London), **21**, 79 (1967).
10. F. Dainton, Fast Reactions and Primary Processes in Chemical Kinetics, Proceed of the Fifth Nobel Symposium. Ed. Classon. Interscience, London, 1968.
11. А. М. Бродский, Ю. Я. Гуревич, Ж. эксперим. и теор. физ., **54**, 213 (1968); Изв. АН СССР. Сер. физ., **33**, 388 (1969).
12. Э. А. Ротенберг, Ю. В. Плесков, Электрохимия, **4**, 826 (1968).
13. Э. А. Ротенберг, Ю. В. Плесков, В. И. Лакомов, Электрохимия, **4**, 1022 (1968).
14. А. Н. Фрумкин, Электрохимия, **1**, 394 (1965).
15. R. Parsons, Surface Sci., **2**, 418 (1964).
16. Э. А. Иофа, А. Н. Фрумкин, Э. А. Мазниченко, Ж. физ. химии, **31**, 2042 (1957).
17. Э. А. Ротенберг, Ю. В. Плесков, Электрохимия, **5**, 982 (1969).
18. J. Vaxendele, Radiation Res. Suppl., **4**, 439 (1964).