

1947. С. 241-244.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ СООБЩЕНИЯ И ДИСКУССИЯ

ПИСЬМО В РЕДАКЦИЮ

ПО ПОВОДУ СТАТЬИ Н. И. КОБОЗЕВА, В. В. МОНБЛАНОВОЙ И
С. В. КИРИЛЛОВОЙ «О ВОЗБУЖДЕННОЙ ФОРМЕ КАТОДНОГО ВОДОРОДА»

(Журнал физической химии 20, 653, 1946)

В. С. Багоцкий, З. А. Иофа и А. Н. Фрумкин

В статье Кобозева, Монблановой и Кирилловой выдвигается представление об эмиссии с поверхности катодно поляризуемых электродов колебательно-возбужденных молекул водорода; как указывается самими авторами, это представление является дальнейшим развитием идей, высказанных в более ранней работе Кобозева и Некрасова [1] о появлении свободного атомарного водорода при катодной поляризации металлов.

Экспериментальным доказательством возникновения при электролизе возбужденных молекул служит, по мнению авторов, явление восстановления суспензии платинированного вольфрамового ангидрида на металлах с низким перенапряжением; согласно данным работы Кобозева и Некрасова, на таких электродах неплатинированный WO_3 не восстанавливается, что указывает на отсутствие свободных атомов водорода.

Недавно нами было показано [2], что реакция восстановления WO_3 у поляризуемых катодов является электрохимической реакцией, происходящей при непосредственном контакте крупинки нерастворимого ангидрида с поверхностью металлического электрода и распространяющейся дальше благодаря электронной проводимости WO_3 . Реакция эта не связана с появлением свободного атомарного водорода, который в условиях таких опытов не может образоваться в количествах, достаточных для того, чтобы участвовать в реакции восстановления в качестве промежуточного продукта. Расчеты процентного содержания атомов в выделяющемся при электролизе водороде, приведенные в разбираемой работе, не обоснованы. Мнение Кобозева и сотрудников, что в области перенапряжения от 0,7 до 1,2 В «полной энергии перенапряжения отвечает выход атомарного водорода от $\frac{0,7}{2,05} \cdot 100\%$ до $\frac{1,2}{2,05} \cdot 100\%$, т. е. в круглых числах 35—60% (2,06 eV—это половина свободной энергии диссоциации водорода в электрон-вольтах при комнатной температуре)», противоречит закону Нернста, согласно которому концентрация или давление потенциалопределяющего вещества является экспоненциальной функцией электродного потенциала. Как видно из цитированной работы Багоцкого и Иофа, расчеты, проведенные в соответствии с формулой Нернста, приводят к столь малым концентрациям атомарного водорода, что они уже не имеют физического значения. Можно было бы, правда, объяснить некоторое увеличение выхода атомарного водорода, если допустить, что реакция происходит по цепному механизму, при котором энергия нескольких элементарных актов разряда ионов аккумулируется в одном из атомов. Однако нет никаких данных в пользу такого предположения, и Кобозевым и сотрудниками оно не выдвигается (не говоря уже о том, что такое представление противоречило бы принятой авторами трактовке механизма водородного перенапряжения).

С другой стороны, протекание электродной реакции на границе крупинка—раствор возможно благодаря наличию у WO_3 заметной электронной проводимости, повышающейся по мере восстановления. Катодный процесс связан с некоторой кинетической задержкой, которая частично может быть обусловлена плохими условиями контакта отдельных крупинок между собой и с поверхностью металлического электрода. Заметим, что весьма сходные представления об электродном процессе на полупроводниках были уже использованы ранее Е. М. Кучинским и Б. В. Эршлером [3] при объяснении механизма действия окисноникелевого электрода. В этом случае, однако, электропроводность растет при переходе к высшей, а не к низшей степени окисления.

Представление, развитое Кобозевым и сотрудниками о появлении на металлах с низким перенапряжением возбужденных молекул водорода и о их восстановительном действии на WO_3 в присутствии платинового катализатора, неприемлемо по следующим причинам:

(а) Равновесная доля возбужденных молекул водорода, находящихся в равновесии с электродом, несоизмеримо меньше той доли, которая потребовалась бы для объяснения экспериментальных выходов по току реакции восстановления (это соображение было нам любезно сообщено М. И. Темкиным). Из величины энергии первого колебательного уровня молекулы водорода, равной $11\,800$ кал/моль*, находим для обратимого водородного электрода в равновесии с возбужденными молекулами при давлении в 1 атм значение перенапряжения, равное $0,258$ В; отсюда, перенапряжению $0,06$ В (наблюдаемому Кобозевым на платине) соответствует, согласно формуле Нернста, давление возбужденного водорода, равное приблизительно 10^{-7} атм, или, другими словами, при указанном перенапряжении только 1 из $10\,000\,000$ молекул может покинуть электрод в возбужденном состоянии. Согласно Кобозеву, при этом значении перенапряжения выход по току достигает 30 %, что означало бы, что, по крайней мере, одна треть всех молекул возбуждена*.

(б) Согласно основным предпосылкам кинетической теории, молекула водорода, у которой возбуждена единственная колебательная степень свободы, рассеивает свою энергию возбуждения при первом же столкновении с молекулой растворителя, обладающей большим числом внутренних степеней свободы. Поэтому не оправдано допущение, что молекула способна пройти макроскопическое расстояние от поверхности электрода до платиновых центров на всей поверхности частицы WO_3 , не теряя при этом своего колебательного возбуждения.

Неясно, каким образом можно вообще сравнивать кинетическое действие водорода, пропускаемого в виде пузырьков под атмосферным давлением, с действием водорода, выделяющегося на катоде, поскольку, как это было показано Кнорром и сотрудниками [5], концентрация растворенного водорода вблизи поляризованного катода значительно превышает равновесную концентрацию из-за медленности выделения пузырьков газа.

Рассматривая причины восстановления платинированного WO_3 на поверхности металлов с низким перенапряжением, необходимо отметить следующие, вытекающие из проделанных нами опытов, выводы:

Опыт 1. Платинирование WO_3 сильно облегчает его восстановление обычным, молекулярным водородом. В то время как чистый WO_3 восстанавливается в струе водорода лишь при температуре выше 100°C , платинированный WO_3 восстанавливается как в сухом состоянии, так и в виде суспензии уже при комнатной температуре; получающийся при этом продукт восстановления обладает такой же интенсивно синей окраской, как и при сильном катодном восстановлении.

Опыт 2. Электрохимическое восстановление WO_3 происходит также при потенциале обратимого водородного электрода. Некоторое количество чистого, неплатинированного WO_3 прижималось платиновой сеткой к электроду из платинированной платины, находящемуся в растворе электролита. Пропуская в течение нескольких часов газообразный водород без всякой внешней поляризации электрода, можно было наблюдать восстановление WO_3 до синего оксида.

Опыт 3. Присутствие платины значительно ускоряет описанное нами [2] распространение зеленых зон в стеклянных трубочках, в которых послойно спрессованы желтый и синий оксиды вольфрама, смоченные электролитом. Это распространение зон происходит в отсутствие водорода или внешней поляризации и связано с протекающими между оксидами нижней и высшей валентности электрохимическими реакциями окисления—восстановления.

Как явствует из первых двух опытов, восстановление WO_3 молекулярным водородом при комнатной температуре термодинамически возможно, хотя и протекает без катализатора неизмеримо медленно. Это значит, что восстановительный потенциал водорода больше восстановительного потенциала синей окиси вольфрама. К такому же выводу мы пришли раньше на основании приблизительного измерения электродных потенциалов [2]. Восстановление WO_3 в этих опытах не может быть приписано возбужденному водороду, так как в данных условиях он не может появляться в количествах, превышающих количества, допускаемые максвелл-болцмановским распределением.

Поэтому нам кажется, что восстановление WO_3 на металлах с низким перенапряжением протекает также электрохимическим путем. Как следует из опыта 2, платиновые центры на поверхности частицы WO_3 могут играть роль водородных микроэлектродов и вызывать восстановление WO_3 в результате работы локальных элементов типа $\text{WO}_3\text{—Pt(H)}$: аналогичное влияние оказывает, в частности, введение платины на поверхность активированного угля, что видно из изменения его адсорбционных свойств [6]. При этом потенциал платиновых микроэлектродов в условиях электролиза может устанавливаться не только за счет насыщения молекулярным водородом, но и непосредственно за счет токопроводящего контакта с поверхностью поляризованного электрода. Далее, благодаря улучшению условий контакта между отдельными частицами WO_3 и повышению их электропроводности, присутствие платины облегчает передачу

* Из спектроскопических данных для частоты колебания и фактора ангармоничности молекулы водорода [4].

** В разбираемой работе приводится ничем не обоснованное значение энергии возбуждения водорода, равное $0,2$ эВ на одну молекулу. Но даже это значение энергии не может оправдать наличие 30 % возбужденных молекул.

реакции восстановления от одной частицы к другой, как это видно из опыта 3. Наконец, и чисто каталитическое влияние платины на восстановление непосредственно прилегающих к платиновым центрам молекул WO_3 в условиях электролиза может быть усилено, так как концентрация растворенного водорода, как уже было указано, превышает равновесную, соответствующую атмосферному давлению.

Заслуживают внимание описываемые в разбираемой статье опыты по катодному восстановлению коричневой кислоты в присутствии палладия, нанесенного на BaSO_4 в качестве носителя. Возможно, что на ускоряющее действие палладия, приводящее на свинцовом электроде к почти 100 %-ному выходу реакции восстановления по току, влияют, помимо каталитических, также и электрохимические причины. Палладирированные частички носителя, находящиеся в контакте с поверхностью электрода, как бы увеличивают его истинную поверхность. Отрываясь от электрода они не мгновенно теряют свой более отрицательный потенциал и тем самым могут еще некоторое время оказывать восстановительное действие. Более детальное изучение такого рода электрохимического действия катализатора представляло бы значительный интерес.

В общем доводы, приводимые Кобозевым, Монблановой и Кирилловой в пользу существования в растворе молекулярного колебательно-возбужденного водорода, еще менее убедительны, чем те, которые были приведены в работе Кобозева и Некрасова в пользу существования свободного атомарного водорода.

В конце разбираемой работы имеются критические высказывания по поводу теории замедленного разряда, а также по поводу утверждения одного из нас о том, что на ртутном электроде не удастся обнаружить адсорбированного водорода.

Утверждение это основано на сравнении электрокапиллярных кривых в растворах с различным рН [7] и на измерениях кривых заряжения ртутного электрода [8]. Отсутствие измеримых концентраций адсорбированного водорода на ртутном электроде подтверждается также последними измерениями емкости ртутного электрода переменным током, обнаружившим полное постоянство емкости в широком интервале частот [9]. На основании этих данных можно сделать вывод, что концентрация адсорбированного водорода на поверхности поляризованного ртутного электрода в области средних перенапряжений не превышает нескольких десятитысячных от того количества, которое было бы необходимо для заполнения поверхности электродов, т. е. по крайней мере в сто раз меньше концентрации ионов в двойном слое. Наконец, анализ кривых спада перенапряжения после выключения поляризующего тока показывает, что и при больших перенапряжениях не наблюдается возрастания емкости ртутного катода, которое должно было бы иметь место при наличии адсорбированных атомов водорода [10]. С другой стороны, в случае платиновых и никелевых электродов применение электрохимических методов позволяет не только обнаружить адсорбированный водород, но и исследовать его свойства, как это следует из многочисленных работ советских и английских электрохимиков, что доказывает пригодность электрохимических методов для решения этой задачи.

Констатация малости возможной концентрации адсорбированного водорода на ртутном катоде имеет существенное значение для теории перенапряжения, так как это обстоятельство позволяет для ртути сделать однозначный выбор между различными теориями перенапряжения. Однако никак, кажется, не высказывалось предположение, что на ртутном электроде адсорбированные атомы водорода при разряде иона водорода не появляются в виде промежуточной формы, исчезающей затем тем или другим путем (например, благодаря реакции $\text{H} + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{H}_2$ или рекомбинации, или присоединению к другому акцептору), не накапливаясь до измеримых концентраций. Поэтому непонятны слова Н. И. Кобозева «... с этой точки зрения невозможно объяснить исключительную электрокаталитическую активность катодов с высоким перенапряжением, так как эта активность, очевидно, не может быть приписана ни Н-ионам, ни нормальным молекулам H_2 ». Не отрицая возможности участия адсорбированных атомов водорода (но не свободных, как у Кобозева и соавторов) в качестве промежуточного продукта в процессах электровосстановления, необходимо, однако, указать, что такие процессы могут идти и без участия атомов водорода, как это видно, скажем, на примере часто упоминаемой в современной литературе схемы первой стадии восстановления молекулы кислорода: $\text{O}_2 + e^- \rightarrow \text{O}_2^-$; $\text{O}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2$. Возможно и присоединение Н-иона и электрона к акцептору в одном акте. В этих условиях фактором, непосредственно контролирующим кинетику реакции, является электрическое поле двойного слоя, действие которого в общем случае не может быть сведено к созданию некоторой концентрации адсорбированного водорода.

Заслуживающий внимания вопрос о механизме электровосстановления не может быть решен на основании соображений общего характера и полукачественных опытов, а требует детального изучения кинетики электрохимической реакции, в частности, — влияния концентраций всех компонентов на ее скорость; накопление такого материала — задача дальнейшего исследования.

В заключение Н. И. Кобозев приписывает сторонникам теории замедленного разряда, в том числе одному из нас, взгляд, согласно которому энергия перенапряжения полностью теряется с актом разряда. Это означало бы, что образующийся при разряде адсорбированный водород находится в равновесии с молекулярным водородом при атмосферном давлении. Такой взгляд неверен, но в наших работах никогда не выска-

звался. Напротив, в ряде публикаций [11], в том числе в цитируемой Кобозевым, Монблановой и Кирилловой работе Фрумкина и Аладжаловой, подробно разбиралась роль замедленности стадии удаления продуктов разряда с поверхности электрода в кинетике всего процесса катодного выделения водорода; в частности, было экспериментально показано, что не вся величина перенапряжения может быть отнесена за счет стадии разряда иона водорода. Этот вопрос был особенно детально теоретически и экспериментально разобран П. Д. Луковцевым на примере никелевого электрода [12]. Опубликование работы Луковцева задержалось по обстоятельствам военного времени, но последует в ближайшем будущем:

Московский Гос. университет
им. Ломоносова
Лаборатория электрохимии

Поступила
29. XI. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Кобозев и Н. Некрасов, *Z. Elektroch.* **36**, 529, 1930.
2. В. Багоцкий и З. Иофа, Докл. Ак. Наук СССР **53**, 443, 1946.
3. Е. Кучинский и Б. Эршлер, *Журн. физ. хим.* **20**, 539, 1946.
4. Herzberg, *Molekülspektren und Molekülstruktur*, 1939;
Я. Сыркин и М. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, 178, 1946.
5. Kandler, Knorr und Schwitzer, *Z. physik. Chemie (A)* **180**, 281, 1937.
6. А. Фрумкин, *Kolloid. Ztschr.* **51**, 123, 1930.
7. А. Фрумкин, *Acta Physicochimica USSR* **18**, 42, 1943.
8. Parcleya. Butler, *Trans. Farad. Soc* **36**, 130, 1940.
9. Grahame, *Am. Chem. Soc* **68**, 301, 1946.
10. А. Фрумкин, *loc. cit.* (7), стр. 32.
11. А. Фрумкин, *Журн. физ. хим.* **10**, 508, 1937.
Н. Долин, Б. Эршлер и А. Фрумкин, *Журн. физ. хим.* **14**, 907, 1940;
А. Фрумкин и Н. Аладжалова, *Журн. физ. хим.* **18**, 493, 1944.
12. П. Луковцев, Диссертация, Физико-химический институт им. Карпова, 1940.