

ОБ ОБРАЗОВАНИИ И УСТОЙЧИВОСТИ β -ФАЗЫ
СИСТЕМЫ ПАЛЛАДИЙ — ВОДОРОД В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

А. И. Федорова и Т. М. Ржищева

Шулдинер с сотрудниками [1] пришли к заключению, что палладиевую фольгу, помещенную в раствор кислоты, нельзя насытить молекулярным водородом до состояния β -фазы, которая находилась бы в равновесии с молекулярным водородом при атмосферном давлении, и что потенциал этого палладиевого электрода по отношению к обратимому водородному платиновому электроду в том же растворе не достигает значения, равного нулю.

Это утверждение находится в противоречии с элементарной термодинамической теорией газового водородного электрода, а также с результатами работ А. Н. Фрумкина, Н. А. Аладжаковой и А. И. Федоровой [2]. Согласно данным [2] потенциал палладиевого электрода, погруженного в раствор кислоты или щелочи, при насыщении его водородом принимает значение, равное нулю по отношению к обратимому водородному платиновому электроду в том же растворе.

Шулдинер и Хор [3] объяснили это различие тем, что в вышеупомянутых работах применялись платиновые контакты, припаянные к палладиевым электродам. Наличие пары Pd/Pt якобы способствовало насыщению электрода водородом в растворе до состояния β -фазы. По мнению авторов, потенциал электрода из чистого палладия в отсутствие платины, погруженного в раствор электролита, при насыщении всегда принимает устойчивое значение, на 0,050 В более положительное, чем потенциал обратимого водородного электрода в том же растворе. Этот потенциал ими определяется как равновесный потенциал α -фазы.

В действительности значение 0,050 В соответствует потенциалу α — β -фазового перехода палладиевого электрода. Палладиевый электрод, погруженный в раствор, через который проходит молекулярный водород, в зависимости от размеров электрода, герметичности ячейки и, главным образом, в зависимости от степени активности электрода может удерживать этот потенциал в течение более или менее длительного времени — от нескольких минут до многих месяцев.

Нами были повторены опыты по насыщению водородом палладиевого электрода, погруженного в раствор. Электроды изготовлялись из фольги из спектрально чистого палладия толщиной 0,05 мм, контакты осуществлялись через палладиевые проволоочки. До опыта электроды обезжиривались нагретой до 60° концентрированной серной кислотой*, затем тщательно отмывались в бидистиллате, поляризовались в течение 1 часа анодно в растворе однонормальной серной кислоты, а затем в свежем растворе кислоты катодно до заметного газовыделения при силе тока, равной 0,002 А. Активность электрода до и после проведения опыта проверялась методом измерения кривых зарядки по величине анодного и катодного перенапряжения, которое не превышало значений 0,12—0,04 В в области фазового перехода при силе тока, равной 0,002 А. Поверхность электрода составляла около 1 см². Ячейка была изготовлена из стекла, особое внимание было обращено на соблюдение герметичности, а также на очистку как сосудов, в которых проводились опыты, так и применявшихся реактивов и газа.

Результаты проведенных опытов подтвердили, что палладиевый электрод, погруженный в раствор однонормальной серной кислоты и в отсутствие контакта с платиной, насыщается молекулярным водородом до состояния β -фазы, находящейся в равновесии с водородом при атмосферном давлении. Это состояние устойчиво во времени, если раствор полностью насыщен водородом, потенциал такого палладиевого электрода равен нулю**.

Из сравнения условий работы Шулдинера с сотрудниками с нашими вытекает, что применяемые ими палладиевые электроды не очень сильно отличались от наших по размерам. Существенным является тот факт, что в указанных работах не контролировалась степень активности исследуемых палладиевых электродов, хотя способ обработки таковых до опыта заставляет предположить, что приготавливались неактивные электроды.

* Обезжиривание электрода можно производить также кратковременным прокаливанием, но для получения активного электрода последний обязательно должен быть подвергнут до опыта длительной катодной поляризации.

** В постоянной работе потенциал всегда измерялся по отношению к обратимому водородному платиновому электроду в том же растворе электролита.

С целью проверки этого предположения нами были поставлены следующие опыты. Электрод из той же самой палладиевой фольги перед проведением исследования предварительно обрабатывался по способу, применявшемуся Шульдинером с сотрудниками. А именно, он промывался в концентрированной азотной кислоте при нагревании, затем промывался в бидистиллате и прокаливался до белого каления на воздухе. После этого электрод погружался в раствор однонормальной серной кислоты, анодно поляризовался при $i = 0,0002$ А до тех пор, пока потенциал его под током принимал значение, близкое к 1 В, и насыщался водородом при одновременном измерении потенциала и времени.

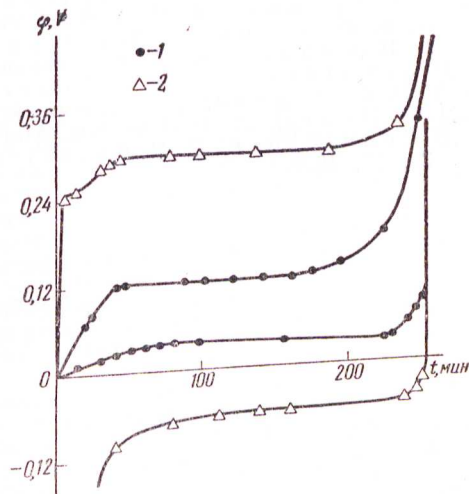
Оказалось, что такой способ предварительной обработки электрода, в котором совершенно исключается катодная поляризация, ведет к получению малоактивных электродов, причем в зависимости от длительности и интенсивности прокаливания электрода степень дезактивации может быть различной. Для сравнения активности электродов может быть использован метод кривых зарядки, результаты применения которого изображены на рисунке. Замечено, что уменьшение активности электрода прогрессирует, если повторять несколько раз последовательно анодную поляризацию электрода, а затем насыщение его молекулярным водородом, не поляризуя его катодно.

В связи с потерей активности электрода увеличивается время, необходимое для насыщения его водородом. Нами наблюдались случаи, когда потенциал электрода удерживал значение в течение 15 суток и не сдвигался в сторону более отрицательных значений при насыщении раствора водородом. Доказательством того, что электрод при этом почти не насыщается водородом, является тот факт, что при последующей анодной поляризации требуется гораздо меньше времени при применении той же плотности тока, чтобы удалить весь водород из палладиевого электрода, чем в случае активного электрода*.

Нами еще в прежней работе было замечено [4], что при обработке азотом при повышенной температуре палладиевого насыщенного водородом электрода последний теряет свою активность к процессу отдачи водорода. Потеря активности выражается появлением задержки на кривой потенциал—время, связанной с нарушением подачи водорода из объема электрода к его поверхности. Тогда же было замечено, что после длительной обработки электрода азотом попеременно с насыщением его водородом, электрод становится неактивным и к процессу поглощения водорода. По-видимому, только применение попеременной анодной и катодной поляризации дает возможность готовить палладиевые электроды в достаточной степени активные к реакции поглощения и отдачи водорода.

Шульдинер, Кастеллан и Хор [6] утверждают, что существует различие в электрохимических свойствах сплава Pd—H атомного отношения H/Pd ~ 0,6, полученного при непосредственном насыщении палладия газообразным водородом (β -фазы), и таким же сплавом, полученным при электролитическом насыщении палладия водородом в растворе (β' -фазы)**. А именно, последний после размыкания тока спонтанно теряет водород до тех пор, пока потенциал электрода сделается равным 0,050 В. Это дало повод авторам считать, что β' -фаза обладает более высоким значением свободной энергии, чем β -фаза.

В связи с этим необходимо указать, что если насыщать палладиевый электрод водородом электролитически в условиях, близких к равновесным, т. е. с применением малой плотности тока и заботясь о том, чтобы весь объем металла успевал полностью насытиться, то после выключения тока электрод в растворе электролита, насыщенном водородом, не теряет свой водород, и потенциал такого электрода сохраняет значение, близкое к нулю. Если же насыщать палладий водородом в неравновесных условиях, с применением большой плотности тока, то может происходить выделение газооб-



1 — кривая зарядки гладкого палладиевого электрода, предварительно обработанного по способу авторов, $r = 2 \cdot 10^{-3}$ А; 2 — кривые зарядки того же электрода, предварительно обработанного по способу Шульдинера $i = 2 \cdot 10^{-3}$ А

* В последней работе Хор [5] указывает, что время насыщения палладия водородом зависит от отношения величины поверхности электрода к его объему, однако в этой статье не учитывается роль активности поверхности электрода.

** Обозначение Шульдинера, Кастеллана и Хора.

разного водорода с поверхности электрода, хотя более глубокие слои последнего и не успевают насытиться водородом. В этом случае после размыкания тока, вследствие перераспределения водорода потенциал электрода, который не был полностью насыщен водородом, может принять более положительное значение. Это, однако, не дает основания делать вывод о неустойчивости полученных электролитически β -фаз в растворе. Выражаем глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину за постоянный интерес, проявляемый к работе и ценные замечания.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
3.VIII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. J. P. Hoare and S. Schuldiner, J. Electrochem. Soc., **102**, 485, 1955.
2. А. Н. Фрумкин и Н. А. Аладжалова, Ж. физ. химии, **18**, 493, 1944;
А. И. Федорова и А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, **27**, 247, 1953;
3. S. Schuldiner and J. P. Hoare, J. Chem. Phys., **23**, 1551, 1955.
4. А. И. Федорова, Диссертация, МГУ, 1948.
5. J. P. Hoare, Electrochem. Soc. Abstracts, Philadelphia Meeting, 1959.
6. S. Schuldiner, G. M. Castellan and J. P. Hoare, J. Chem. Phys., **28**, 17, 1958.