

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА НА СВИНЦЕ

Б. Кабанов, С. Филиппов, Л. Ванюкова, З. Иофа и А. Прокофьева

Старые исследования перенапряжения водорода на свинце¹ не отличаются большой точностью и дают значительное расхождение между результатами, полученными разными авторами.

В более позднее время перенапряжение на свинце измерил Барс²; Эрдей-Груц и Вик³ подтвердили полученные им результаты, согласно которым зависимость перенапряжения водорода от плотности тока на свинце имеет аномальный характер: полулогарифмическая прямая перенапряжения в случае свинца так же, как и в случае тантала, имеет вдвое больший наклон, чем у всех других металлов. Эрдей-Груц и Вик для объяснения этой аномалии высказали предположение, что у свинца и тантала, даже при значительных катодных потенциалах, поверхность покрыта слоем окислов, оказывающих влияние на перенапряжение водорода. Дальнейшему исследованию этот вопрос не подвергался.

Окись свинца или ее соль как отдельная фаза понятно не может находиться в термодинамическом равновесии на поверхности свинцового электрода при потенциалах более отрицательных, чем потенциал $Pb/PbSO_{4\text{нас}}, H_2SO_4$. Наличие адсорбированного сульфата свинца или адсорбированных анионов серной кислоты можно ожидать особенно при тех потенциалах, при которых поверхность металла заряжена положительно.

При потенциалах, при которых поверхность металла заряжена отрицательно, адсорбция анионов уменьшается до нуля, и если выделение водорода действительно может катализироваться адсорбированными ионами SO_4^{--} и этим катализом обусловлен увеличенный наклон кривой при более положительных потенциалах, то при более отрицательных потенциалах кривая перенапряжения должна иметь нормальный наклон 0,12, соответствующий чистой поверхности металла. Кроме того, согласно теории Фрумкина⁴ потенциал выделения водорода φ на чистой отрицательно заряженной поверхности металла должен возрастать на 0,058 V при уменьшении концентрации кислоты в 10 раз:

$$\varphi + \zeta = \frac{2RT}{F} \ln [H^+] + \text{const} = \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \text{const}.$$

Следовательно,

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

где ζ — падение потенциала в диффузной части двойного слоя, $[H^+]$ — концентрация ионов водорода в электролите. Отсюда следует, что перенапряжение на чистой поверхности, по теории Фрумкина, не должно зависеть от концентрации кислоты:

$$\eta = \varphi_p - \varphi = \text{const},$$

где $\varphi_p = \frac{RT}{F} \ln [H^+]$ — равновесный потенциал водородного электрода.

Предварительные наблюдения указали на то, что в пределах практически доступных сил тока мы можем получить потен-

циалы, соответствующие отрицательно заряженной поверхности свинца. Таким образом мы могли рассчитывать получить для свинца зависимость, какой требует теория перенапряжения для чистой металлической поверхности.

Исходя из этих соображений, мы предприняли измерения перенапряжения водорода на поверхности свинца, свободной от адсорбированной соли. Для того чтобы получить сравнимые данные, надо было приготовить свинцовый электрод с возможно гладкой поверхностью.

Методика

Прибор, в котором производилось измерение перенапряжения водорода, состоял целиком из стекла (рис. 1). Шлифы и краны не смазывались, а заливались раствором серной кислоты или ртутью. Анодный сосуд отделялся от катодного при помощи внутренней пришлифованной стеклянной пробки. Для создания водородной атмосферы применялся электролитический водород, очищавшийся пропусканием через печь с палладированным асбестом, раствор плюмбита и в некоторых случаях через змеевик, погруженный в жидкий воздух. Раствор предварительно насыщался водородом и поляризовался для очистки с дополнительным свинцовым катодом в специальном боковом сосуде *a*, соединенном с отдельным анодным сосудиком *b* при помощи сифона с краном. Через несколько часов давлением во-

дорода раствор перекачивался в наполненный водородом основной сосуд *A*, в котором находился исследуемый катод. Электрод подвергался состругиванию верхнего слоя листового свинца при помощи хорошо отточенной стамески из специальной стали. После восстановления током образовавшейся на воздухе пленки окиси электрод становился серебристо-блестящим. После катодной поляризации в течение нескольких часов при плотности тока около 10^{-4} А/см² и при перемешивании раствора пропусканием водорода электрод становился зеркально-блестящим. Измерения емкости двойного слоя⁵ показали, что при этом происходит уменьшение истинной поверхности электрода. Зеркально-блестящий свинцовый электрод имеет емкость двойного слоя около $18 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, т. е. такую же емкость, что и ртутный электрод. Все это заставляет полагать, что подготовленный таким способом электрод имеет истинную поверхность, весьма близкую по величине к видимой.

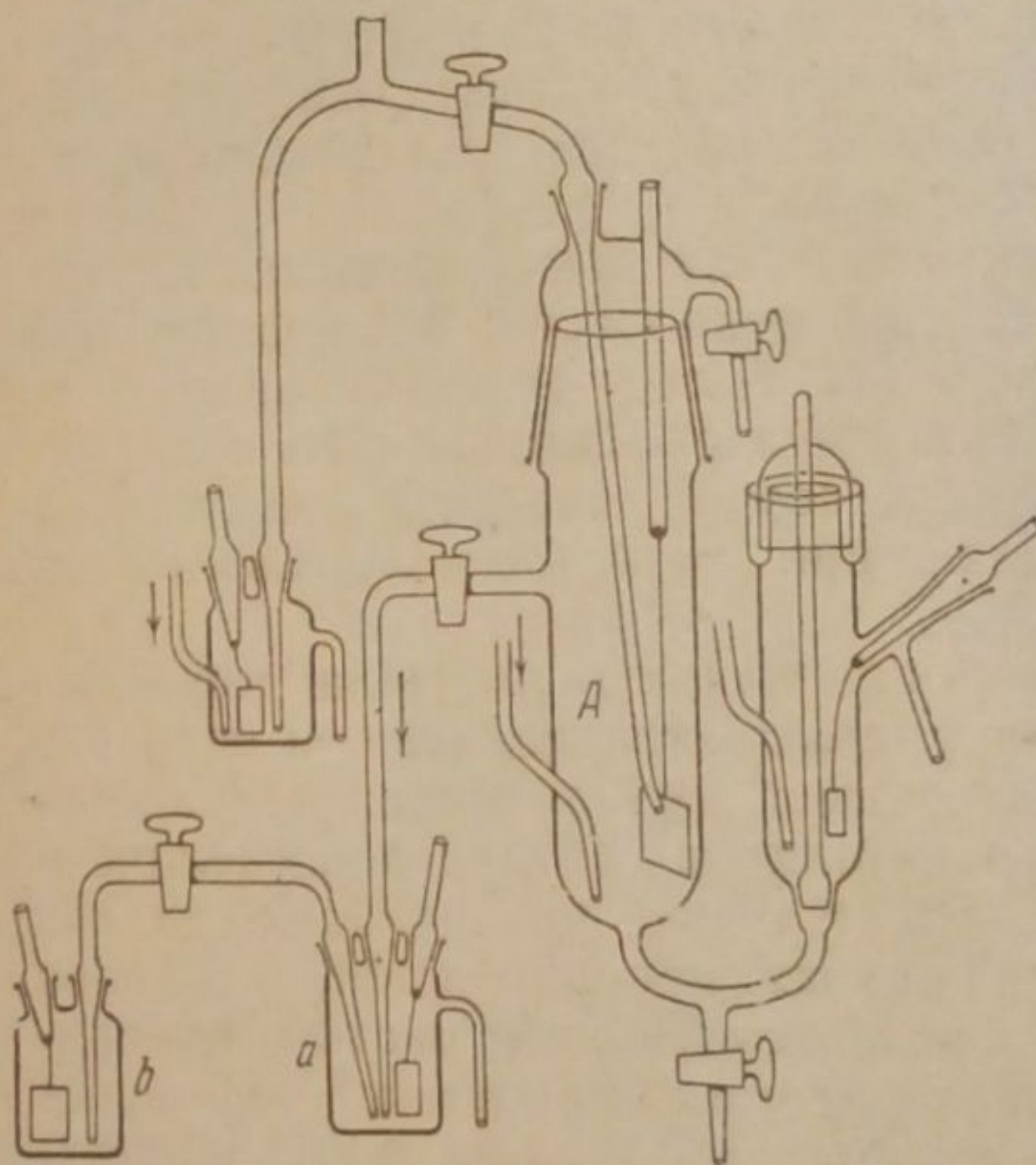


Рис. 1. Схема прибора

Измерения потенциала электрода производились компенсационно против водородного электрода в растворе той же концентрации.

Во время поляризации электрода при плотности тока 10^{-4} А/см² потенциал вначале несколько возрастал и затем оставался неизменным в течение многих часов. При этом, с одной стороны, полностью восстанавливалась и сглаживалась поверхность электрода и, с другой — удалялись из раствора последние следы деполяризатора (кислорода, ионов свинца), что давало возможность производить измерения перенапряжения при малых плотностях тока (до 10^{-7} А/см²). Измерения производились быстро, вначале в области плотностей тока от 10^{-3} до 10^{-7} А/см², а затем от 10^{-1} до 10^{-2} А/см². При больших плотностях тока (от 10^{-3} А/см²) во время измерения производилось перемешивание раствора водородом для избежания концентрационной поляризации. Продолжительное пропускание тока плотностью 10^{-2} А/см² и выше (при потенциале выше 1,2 В против водородного электрода) приводит к потускнению свинцовой пластинки и уменьшению перенапряжения. Это явление, вероятно, обусловлено образованием при высоких потенциалах газообразного гидроксида свинца, который частично улетает с водородом, частично разлагается в серной кислоте с образованием сульфата свинца, который может вновь выделяться на электроде. Некоторые затруднения при измерениях возникали с прилипанием пузырьков водорода к поверхности электрода, особенно в области потенциалов около 0,7 В против водородного электрода.

Результаты эксперимента

На рис. 2 в полулогарифмической шкале дана кривая перенапряжения водорода на спектроскопически чистом свинце в 2N растворе серной кислоты. В согласии с теорией Фольмера наклон полученной нами логарифмической кривой перенапряжения на свинце имеет такое же значение, как и для других металлов, $b=0,125$ (b — константа уравнения Тафеля); это имеет место при условии, что измерения производятся на гладком чистом свинце, в водородной атмосфере; при малых плотностях тока измерения должны производиться достаточно быстро и в области потенциалов, не слишком близких к обратимому потенциалу свинцового электрода. Это значение наклона кривой противоречит прежним экспериментальным данным, согласно которым $b=0,19-0,21$.

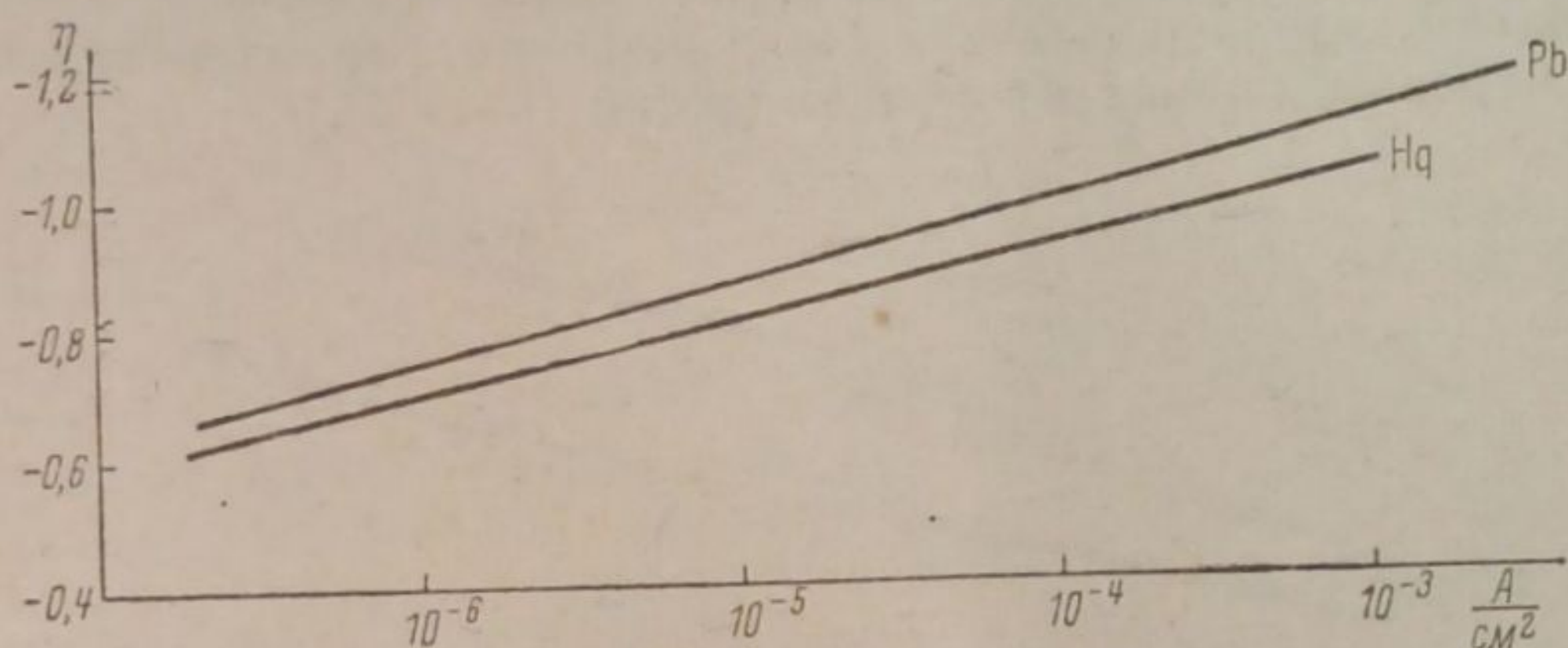


Рис. 2. Перенапряжение водорода на чистом свинце (2N H_2SO_4) и чистой ртути (0,1N HCl).

Из рис. 2 кроме того видно, что перенапряжение на свинце выше, чем на ртути (кривая перенапряжения на ртути взята из работы Левиной и Заринского⁶), т. е. выше, чем на всех других измеренных до сих пор металлах. По прежним данным свинец занимал среднее положение между серебром и медью, т. е. имел перенапряжение на 0,3—0,4 V меньше.

Причины этих расхождений будут обсуждены ниже.

Как и следовало ожидать, большое влияние на перенапряжение водорода на свинце оказывает чистота свинца (рис. 3). Наиболее высокие значения перенапряжения были получены на спектроскопически чистом свинце (фирмы Хильгер).

Перенапряжение водорода на свинце измерялось при разных концентрациях серной кислоты: 0,01; 0,1; 1,0; 2 и 8N. Полученные

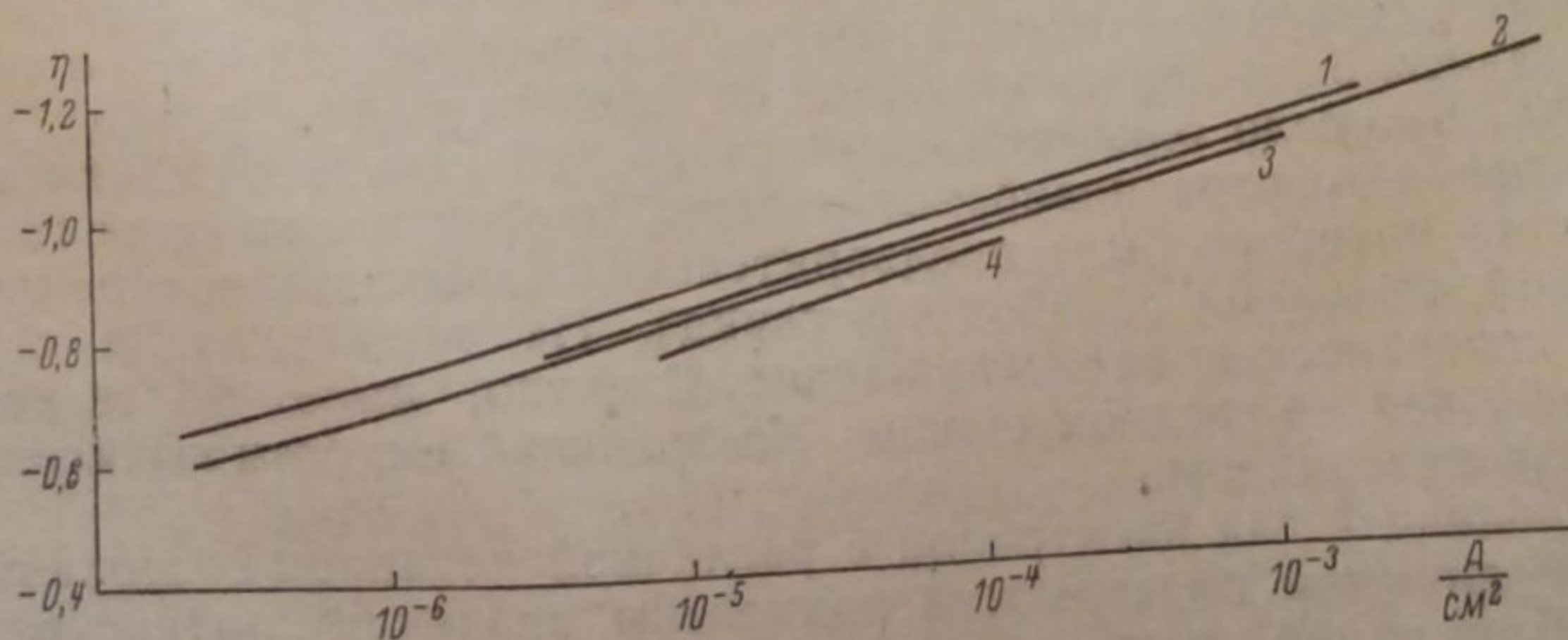


Рис. 3. Зависимость перенапряжения водорода от чистоты свинца: 1 — спектроскопически чистый (Хильгер), 2 и 3 — «чистый для анализа» (Кальбаум), 4 — технический, подвергнутый двойной рафинировке

результаты приведены на рис. 4. Из чертежа видно, что перенапряжение на свинце определенной степени чистоты не зависит от концентрации кислоты. Это согласуется с теорией Фрумкина⁴, которая требует постоянства перенапряжения, по крайней мере до 1N концентрации серной кислоты.

Следует подчеркнуть, что постоянство перенапряжения сохраняется вплоть до значительных концентраций серной кислоты (8N), при которых ζ -потенциал уже становится малым. Это с точки зрения теории не вполне понятно.

Глесстон⁷ также не обнаружил зависимости перенапряжения водорода на свинце от концентрации кислоты. Однако его данные резко отличаются от наших данных по абсолютной величине (примерно на 0,4 V).

Надо заметить, что при работе с менее чистым свинцом («для анализа» фирмы Кальбаум), на котором перенапряжение оказалось более низким, наблюдалась так же, как на чистом свинце, независимость перенапряжения от концентрации (рис. 4).

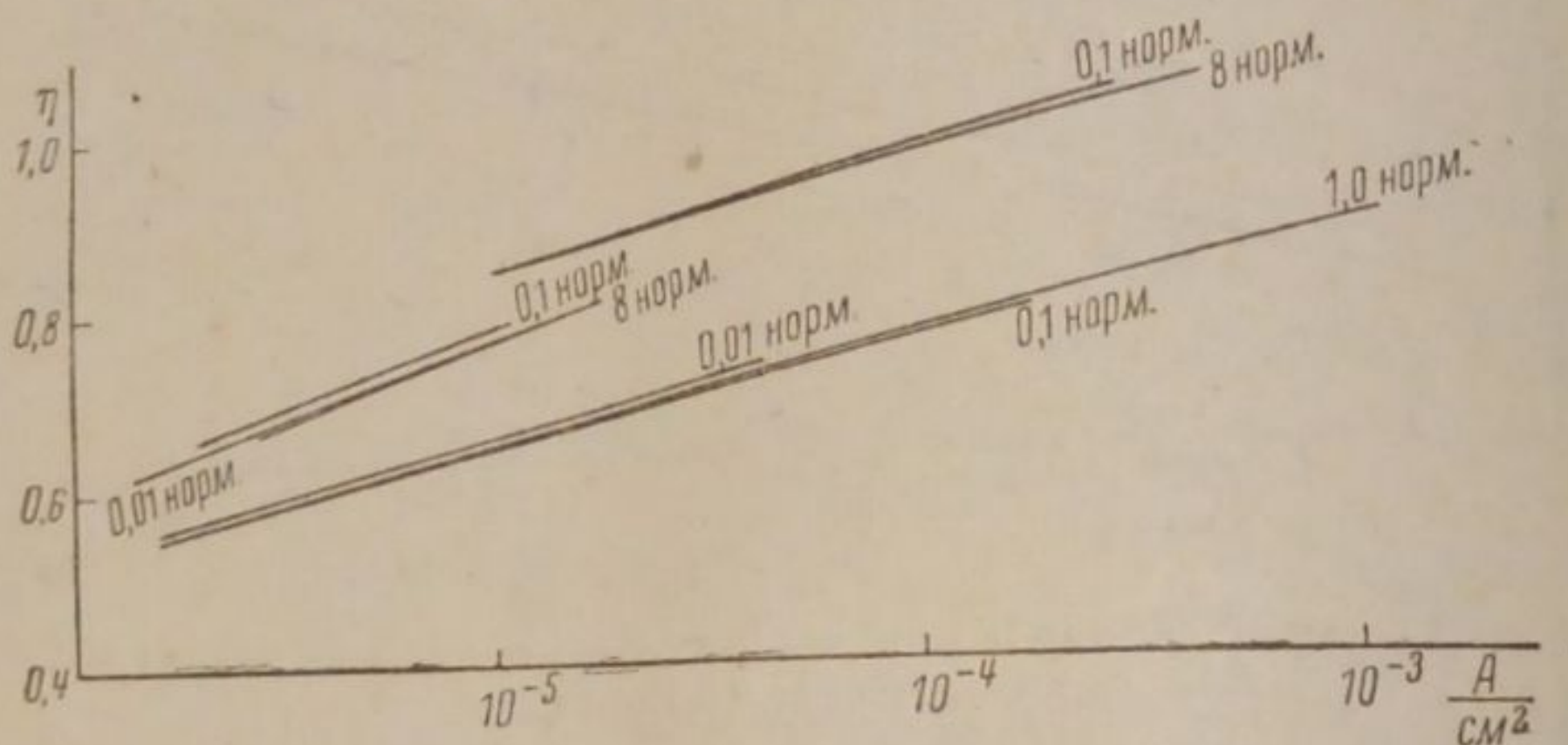


Рис. 4. Зависимость перенапряжения водорода от концентрации кислоты (на трех образцах различной чистоты)

Вопрос о положении потенциала, соответствующего нулевому заряду поверхности свинца, еще окончательно не выяснен, но есть основание полагать, что потенциал, при котором поверхность свинца (в 8N кислоте) не заряжена, равен приблизительно 0,6—0,7V против водородного электрода. В более разбавленных растворах потенциал нулевого заряда (полагая, что специфической адсорбции нет) сдвинут в положительную сторону (соответственно смещению равновесных водородных потенциалов при уменьшении концентрации). Таким образом наши измерения перенапряжения произведены на отрицательно заряженной поверхности свинца и отчасти вблизи потенциала, соответствующего нулевому заряду поверхности. При менее отрицательных потенциалах можно ожидать иной зависимости перенапряжения от концентрации.

Большое число одновременных измерений перенапряжения и емкости двойного слоя поверхности было проведено на свинце, поверхность которого была предварительно разрыхлена попеременной катодной и анодной обработкой свинца. На таком свинце с губчатой поверхностью перенапряжение, понятно, имеет более низкое значение, чем на гладком свинце. Из значений емкости вычислялась истинная поверхность.

В таблице 1 для электродов с различной истинной поверхностью на 1 см² видимой поверхности приведены значения плотности тока на 1 см² видимой и истинной поверхности при одном и том же перенапряжении (0,7V). Кроме того, приведены значения перенапряжения при определенной плотности тока для отравленного и неотрав-

ленного электродов. Для тех же электродов на рис. 5 приведены кривые перенапряжения.

Наши опыты показали, что если разрыхление поверхности велось в чистых условиях (электрод *c*, табл. 1, рис. 5), то понижение перенапряжения при одной и той же силе тока на единицу видимой (кажущейся) поверхности однозначно определяется увеличением истинной поверхности. Если сравнивать силу тока на свинце с гладкой и с губчатой поверхностью при одном и том же перенапряжении в чистых условиях, то увеличение силы тока на единицу видимой поверхности оказывается приблизительно равным увеличению истинной поверхности¹⁾. Таким образом на чистом свинце при постоянном перенапряжении истинная плотность тока почти не зависит от строения поверхности. Повидимому, выделение водорода происходит не на каких-либо особых точках, связанных со структурой поверхности, а почти равномерно на всей поверхности металла. Комбинированное измерение емкости двойного слоя и перенапряжения

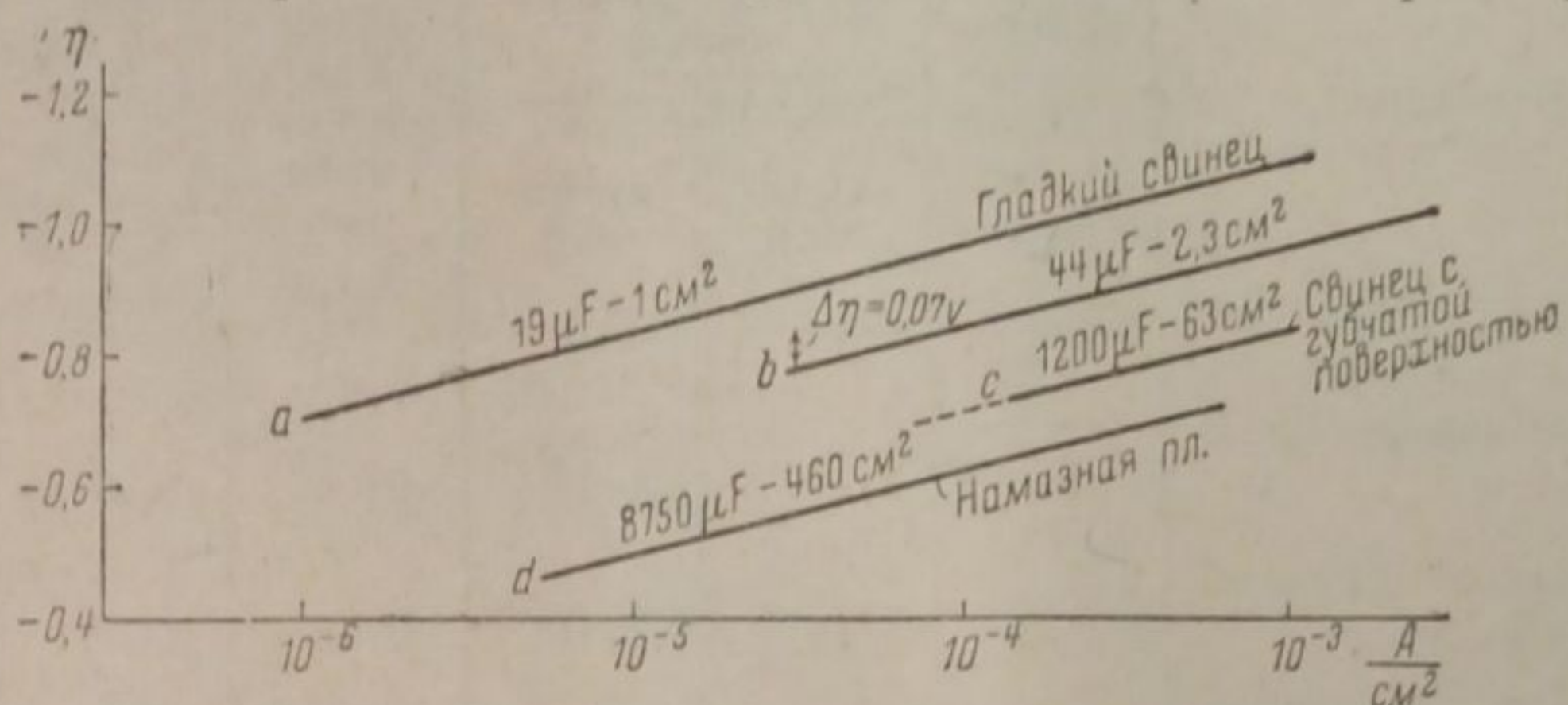


Рис. 5. Перенапряжение в зависимости от силы тока (в амперах на 1 см² кажущейся поверхности) при различной истинной поверхности свинца (в см² истинной поверхности на 1 см² кажущейся поверхности)

дает возможность сравнивать перенапряжение на электродах с различной микроструктурой поверхности. Например, кривая *b* (рис. 5) соответствует электроду с перенапряжением, пониженным на 0,07 В по сравнению с электродами *a* и *c*, если сравнивать перенапряжение при одинаковой истинной плотности тока; это объясняется тем, что поверхность электрода *b* была отравлена.

При катодной поляризации гладкий свинцовый электрод в большей или меньшей степени покрывается пузырьками водорода. При потенциале —0,9 В и отрицательнее пузырьки держатся на электроде заметно слабее, чем при менее отрицательных потенциалах: при потенциале —1,076 В отрываются от электрода пузырьки диаметром 0,1 мм, при потенциале —0,96 В — диаметром 0,2 мм, при —0,89 В — диаметром 0,7—0,8 мм. Сравнение с опытами, произведенными на ртути, платине и других металлах⁸, дает основание полагать, что максимум кривой краевых углов, соответствующий нулевому значению заряда двойного слоя, в случае свинца в 8 N растворе серной кислоты лежит при менее отрицательных потенциалах, чем —0,8 В.

Частичное покрытие поверхности электрода пузырьками вызывает при постоянной силе тока увеличение истинной плотности

¹⁾ Аналогичный расчет был проделан Боуденом и Райдилем, которые нашли, что расхождения силы тока на единицу истинной поверхности разных электродов из никеля, подвергавшихся различной обработке, доходят до 5-кратных. Авторы, вероятно, не обращали достаточного внимания на возможность отравления и окисления поверхности электродов.

тока, что может иногда давать значения перенапряжения, повышенные на 0,01—0,02 V в области потенциалов — 0,7—0,8 V. Принимая соответствующие предосторожности, можно сделать ошибку меньше 0,005 V.

Высоколежащая кривая перенапряжения с малым наклоном получается лишь при полном восстановлении свинца и при условии, что измерения не спускаются ниже — 0,65 V или в области малых перенапряжений производятся быстро. В противном случае ниже этого потенциала наклон кривой оказывается больше, принимая в зависимости от условий значения от 0,13 до 0,22. Изгиб кривой перенапряжения имеет место в чистых условиях в 8 N кислоте между потенциалами — 0,6—0,7 V.

Таблица 1

Кривая	Электрод	Истинная поверхность в см^2 на 1 см^2 видимой	Плотность тока на 1 см^2 поверхности		Перенапряжен. измер. при плотн. тока 10^{-4} A/ см^2	Перенапряжен. рассчитанное по плотн. тока для чистой поверхн.	Разность
			видимой	истинной			
a	Гладкий свинец Кальбаум	1	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	0,965	(0,955)	—
b	Отравление следами платины	2,3	$8 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	0,84	0,91	—0,07
c	Электрод с губчатой поверхностью	63	$80 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	0,71	0,72	—0,01

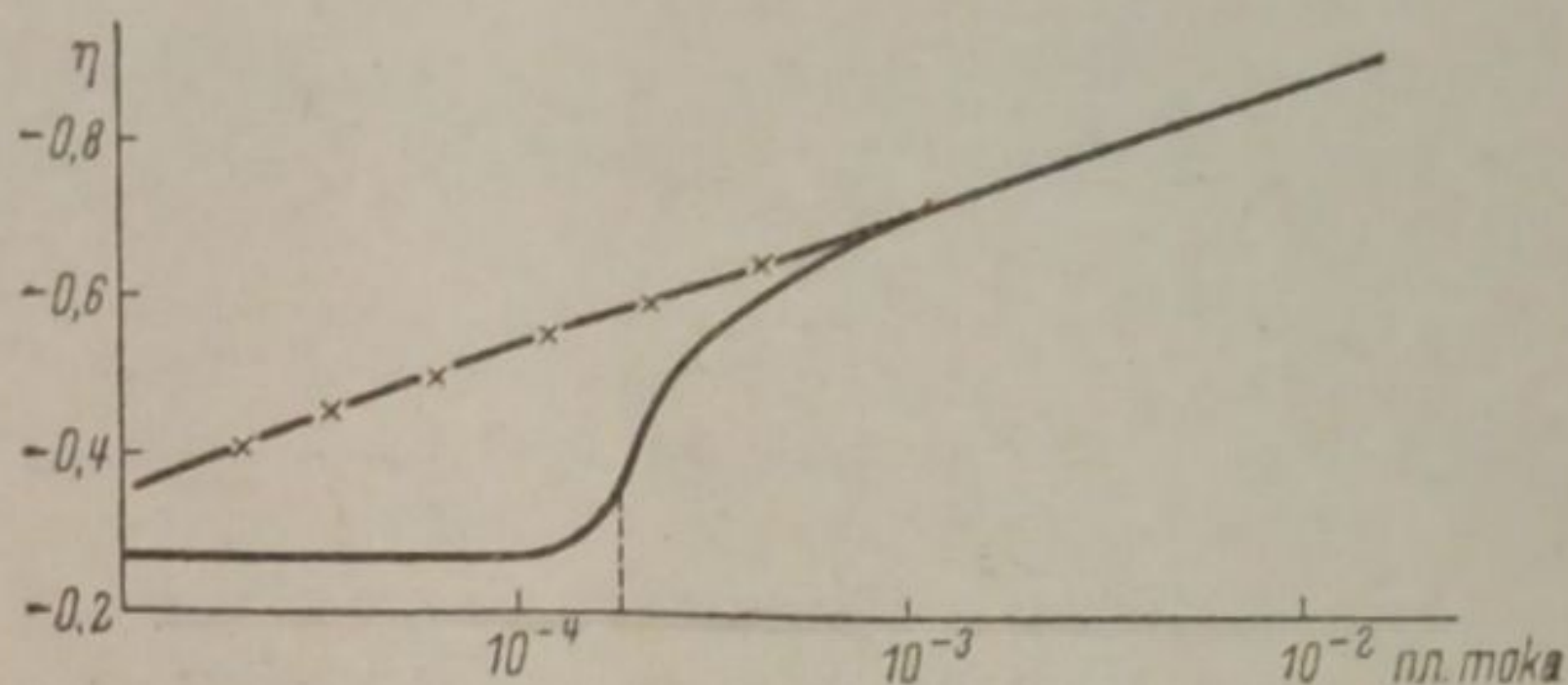
Полное восстановление поверхности свинца, приводящее к уменьшению наклона кривой перенапряжения, происходит при потенциале более отрицательном, чем потенциал изгиба кривой. При потенциале на 0,2 V отрицательнее потенциала изгиба восстановление свинцового электрода с гладкой поверхностью происходит более чем через час после начала поляризации, причем изменение наклона кривой происходит не постепенно, а скачком. За это время проходит количество электричества в тысячу раз больше, чем то, которое требуется по эквиваленту на восстановление имеющихся на поверхности следов сульфата. Для выяснения причины изменения хода кривой при низких значениях перенапряжения мы сделали некоторые измерения.

К водороду, которым насыщался раствор при измерении перенапряжения, добавлялся кислород в количестве 0,1; 1,0 и 10%¹⁾. По форме полученных поляризационных кривых (рис. 6) мы вычисляли величины тока насыщения деполяризации (образования молекул воды из разряжающихся ионов водорода и молекул кислорода). Вычисление это основывалось на следующих соображениях. Точка перегиба кривой логарифм плотности тока — перенапряжение соответствует такому потенциалу, при котором уже заметная часть тока идет на выделение газообразного водорода. Точка, соответствующая току насыщения, должна, следовательно, лежать ниже точки перегиба, но, очевидно, выше области максимального изгиба кривой, где деполяризационный ток приближается к насыщению. Найденное таким путем значение тока насыщения (пунктир на рис. 6)

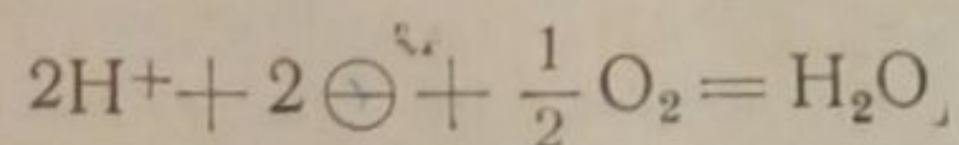
¹⁾ Эти измерения выполнены Е. Файнгуз.

дает при вычислении наиболее простую форму кривой перенапряжения в области деполяризации. Для вычисления этой кривой надо вычесть величину тока насыщения из величины измеренной силы тока. Полученные значения отмечены на рис. 6 крестиками. Сплошная прямая линия дает зависимость перенапряжения от логарифма плотности тока в отсутствие кислорода, но без продолжительной поляризации при высоких потенциалах, т. е. в присутствии адсорбционного слоя сульфата свинца на поверхности. Оказалось, что все

Рис. 6. Влияние кислорода (10%) на перенапряжение. Крестики — значения перенапряжения, вычисленные с учетом тока насыщения, пунктир — деполяризационный ток насыщения



такие исправленные кривые перенапряжения водорода имеют большой наклон, но совпадают с соответствующими кривыми, полученными в отсутствие значительного количества кислорода. Отсюда можно сделать вывод, что сам процесс



не катализирует выделения водорода, так как увеличение концентрации кислорода более чем в 100 раз не повлияло на перенапряжение. С другой стороны, количество кислорода не должно влиять на количество адсорбированного сульфата свинца; таким образом эти опыты не противоречат предположению о каталитическом влиянии адсорбционного слоя.

Здесь следует подчеркнуть, что увеличение наклона кривой, которое мы связываем с адсорбцией ионов SO_4 , принципиально отличается от постепенного загиба кривой, происходящего вследствие деполяризации (рис. 6).

В других опытах¹⁾ в результате продолжительной поляризации при потенциале отрицательнее $-0,7\text{ V}$ мы получали кривую перенапряжения с малым наклоном до потенциала $-0,5\text{ V}$; затем на короткое время давали электроду потенциал, близкий к потенциалу обратимого свинцового электрода (прерывая ток), после чего в области потенциалов $-0,55$ — $-0,75\text{ V}$ получалась кривая перенапряжения с увеличенным наклоном (рис. 7). За время перерыва на поверхности электрода мог образоваться мономолекулярный адсорбционный слой сульфата свинца. Можно предполагать, что увеличенный наклон кривой перенапряжения вызывается адсорбцией сульфата свинца на поверхности свинцового электрода и что эта адсорбция проходит не мгновенно.

Измерения емкости двойного электрического слоя свинцовых электродов (как с гладкой, так и с губчатой поверхностью) показали⁵, что, начиная с потенциала $-0,6\text{ V}$ в сторону менее отрицательных потенциалов, емкость двойного слоя увеличивается, сперва медленно, а при приближении к потенциалу обратимого свинцового электрода все быстрее (рис. 8). Это означает, что с этого потенциала начинается деформация адсорбированных ионов SO_4 . Следо-

¹⁾ Выполненных Я. Колотыркиным.

вательно, адсорбция анионов начинается с этого или с еще более отрицательного потенциала, например с $-0,65$ V. Таким образом примерно с этого потенциала надо было ожидать начала каталитического действия адсорбированного слоя сульфата свинца. Так приблизительно и было найдено на опыте.

Возможность после полного освобождения поверхности свинца от сульфата при быстром измерении получить кривую перенапря-

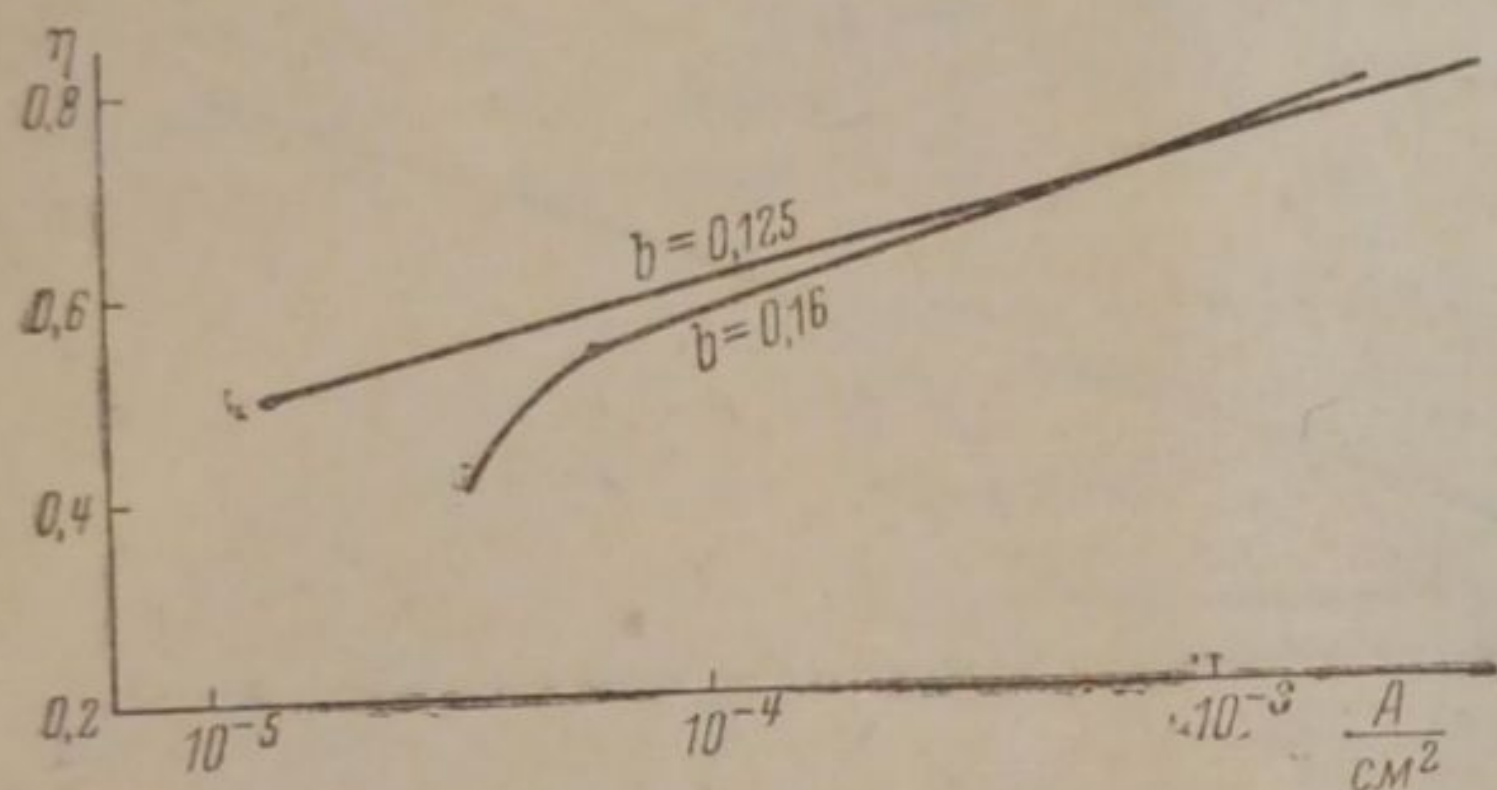


Рис. 7. Увеличение наклона кривой перенапряжения при образовании следов сульфата свинца на электроде

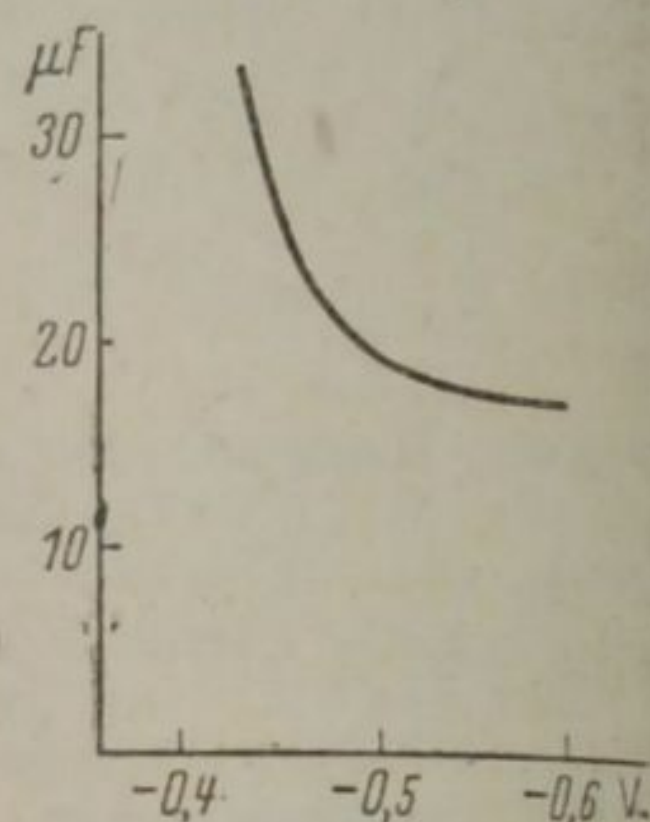


Рис. 8. Емкость двойного слоя гладкого свинцового электрода при разных потенциалах

жения с малым наклоном вплоть до потенциала $-0,5$ V и даже до $-0,45$ V и возможность получить на окисленной поверхности кривую с большим наклоном вплоть до потенциала $-0,8$ V указывает на то, что процесс адсорбции требует некоторой энергии активации.

По аналогии со свинцом можно предположить, что второй металл, дающий аномальный ход кривой перенапряжения водорода, тантал, также имеет на поверхности прочно адсорбированный слой анионов или окислов.

На основании изложенного можно объяснить расхождения результатов наших измерений перенапряжения на чистом свинце с результатами работ других авторов, частично цитированных выше (рис. 9).

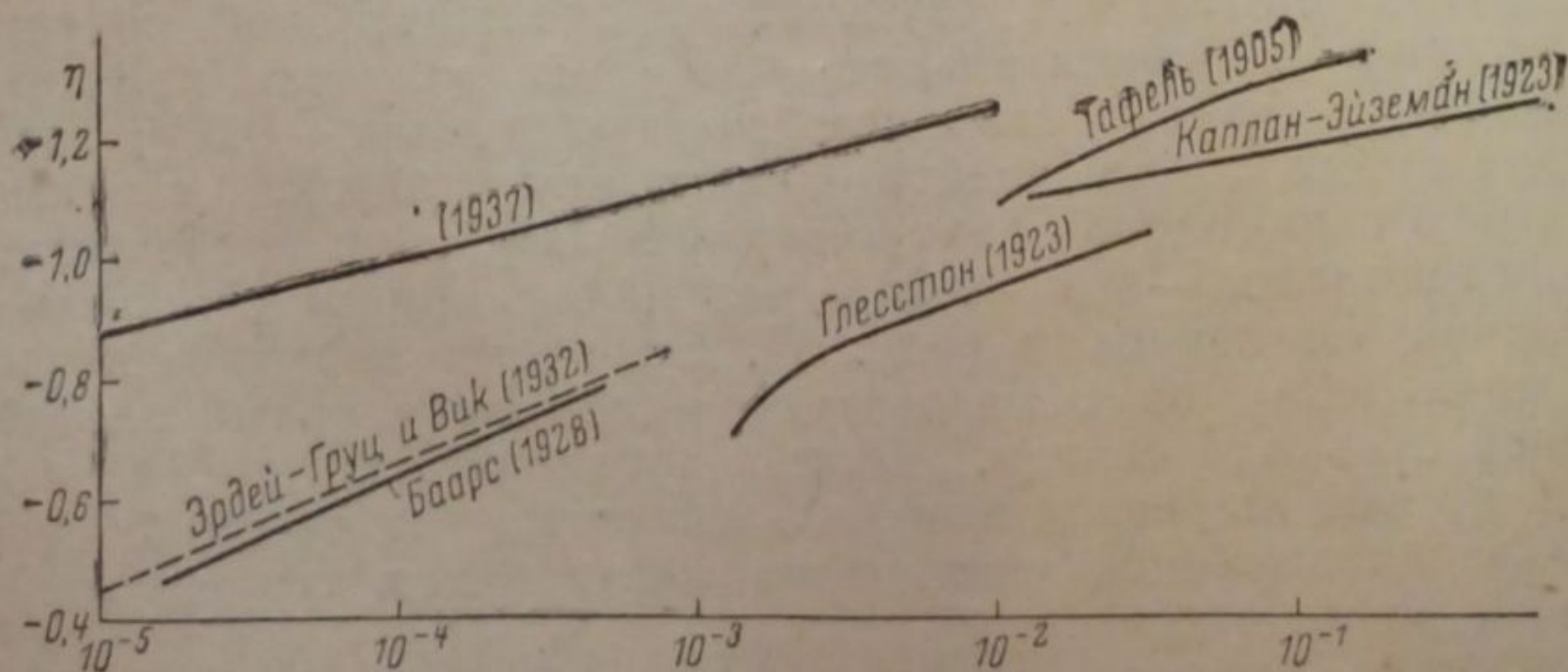


Рис. 9. Сравнение полученной нами кривой перенапряжения с литературными данными

В предыдущих работах не обращалось достаточного внимания на гладкость поверхности свинца. В результате получились пониженные кривые перенапряжения, почти целиком лежащие ниже потенциала, при котором в данном растворе происходит изгиб кривой (Барс, Эрдей-Груц и Вик). Кроме того, повидимому, измерения

производились на недостаточно чистом свинце и в недостаточно чистых растворах; растворы не подвергались предварительной очистке электролизом. Загрязнения также могут понижать перенапряжения водорода и увеличивать наклон кривой. Только в работе Тафеля были получены данные, которые (в узком интервале больших плотностей тока от 0,05 до 0,1 А/см²) образуют кривую с наклоном, близким к 0,12 и по абсолютной величине лежащую лишь на 0,1 V ниже кривой, полученной нами. При меньших плотностях тока у Тафеля и у некоторых других авторов имела место деполяризация электрода.

В заключение считаем долгом выразить благодарность А. Н. Фрумкину за ценные советы, способствовавшие выполнению данной работы.

Выводы

1. Измерено перенапряжение водорода на чистом свинце с гладкой поверхностью. Полученные данные резко отличаются от данных, имеющихся в литературе. Расхождение это объяснено различием состояния поверхности свинцового электрода. Перенапряжение на чистом свинце оказалось выше, чем на всех измеренных до сих пор металлах, в частности выше, чем на ртути.

2. Найдено, что перенапряжение не зависит от концентрации серной кислоты (измерения производились в интервале концентрации от 0,01 до 8 N).

3. Указан способ получения гладкой поверхности свинца.

4. Приведены данные, указывающие на влияние адсорбированного сульфата свинца на перенапряжение водорода на свинце.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило в редакцию
21 июля 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Tafel, Z. phys. Chem., **50**, 641, 1905; Glasston, J. Chem. Soc. (London), **123**, 2926, 1923; **125**, 250, 2414, 1924; Caplan a. Eisemann, 1923 и др.
2. Baars, Handb. all. ch., **8**, 109, 1931.
3. Erdey-Gruz u. Wick, Z. phys. Chem., **162**, 53, 1932.
4. Frumkin, Z. phys. Chem., **16**, 121, 1933; Фрумкин, Журн. физич. химии, **10**, 568, 1937; Левина и Заринский, Acta Physicochimica, **6**, 502, 1937.
5. Кабанов и Юдкевич, Журн. физич. химии (в печати).
6. Lewina u. Sarinsky, Acta Physicochimica, **6**, 491, 1937.
7. Glasston, J. Chem. Soc., **125**, 2414, 1924.
8. Городецкая и Кабанов, Журн. физич. химии, **4**, 529, 1933.