

УДК 541.138.3:546.11

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА НА АЛЮМИНИИ И ВНЕДРЕНИЕ ЩЕЛОЧНОГО МЕТАЛЛА

А. И. Зак, Б. Н. Кабанов

Особенности перенапряжения водорода на алюминии в щелочах — изменение перенапряжения во времени, увеличенный коэффициент наклона кривых перенапряжения — объяснены при помощи представления о внедрении щелочных металлов в металл электрода и образовании интерметаллических соединений, в данном случае алюминия с калием.

Кинетика катодного выделения водорода на алюминии в щелочах исследовалась мало [1, 2]. Необычный ход кривых перенапряжения водорода в этом случае до сих пор не получил удовлетворительного объяснения. Найденное в последнее время объяснение особенностей перенапряжения водорода в щелочах на Ag, Cd, Zn и Pb [3], а также данное нами ранее объяснение явления сверхактивации алюминия [2], позволяют понять и особенности перенапряжения водорода на алюминии. Поэтому мы сообщаем теперь о неопубликованных нами раньше результатах опытов по измерению перенапряжения водорода на алюминии в щелочах [4].

Методика измерений. Электродом служил алюминий (содержание чистого металла 99,9945%, примеси: Mg 0,002%, Si 0,0015%, Fe и Cu по 0,0005%) в виде проволоки с диаметрами, равными 0,81 мм и 1,62 мм. Алюминиевая проволока предварительно отжигалась при температуре 250°С, в течение 1 час в закрытом сосуде, через который пропускаться электролитический водород, проходивший обычную очистку. Растворы щелочей готовились растворением химически чистой щелочи фирмы Беккер (Fe 0,0002%) или Шеринг в дважды дистиллированной воде. Щелочной раствор бромистого тетраметиламмония готовился длительной катодной поляризацией раствора химически чистого бромида тетраметиламмония с разделением катодного и анодного пространства, с алюминиевым катодом; анод — платина. Все измерения, кроме измерений, связанных с определением газовыделения, производились в обычной закрытой электролитической ячейке из стекла пирекс. Раствор перемешивался водородом. При больших плотностях тока раствор перемешивался сильной струей азота, очищавшегося пропусканием через стеклянный фильтр и змеевик, погруженный в жидкий воздух. При этой очистке азот охлаждался, что компенсировало разогревание раствора проходящим током. Схема поляризационной цепи позволяла изменять плотность тока в заданное число раз в 0,1 сек. В качестве электродов сравнения использовались окисно-ртутные электроды в тех же растворах, где производились измерения. При пересчете на н. в. э. в случае 2,6 М раствора КОН вычиталось 0,07 в. При измерениях емкости и сопротивления реакции на алюминиевом электроде для пропуска переменного тока служил платинированный платиновый цилиндр. Измерения емкости и сопротивления алюминиевого электрода проводились с помощью импедансного моста на разных частотах. Скорость

само растворения определялась волюмометрически в обычном стеклянном приборе с бюреткой.

Результаты опытов. При пропускании постоянного тока через предварительно зачищенный на воздухе алюминиевый электрод, так же как и в отсутствие тока, потенциал электрода изменяется во времени (рис. 1). Зачищенный на воздухе электрод быстро погружался в раствор при одновременном наложении на электрод соответствующей катодной поляризации. При анодном токе потенциал алюминия сдвигался во времени в

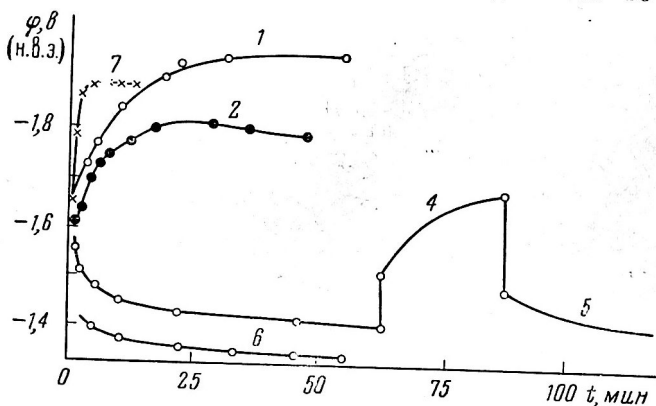


Рис. 1. Изменение потенциала алюминиевого электрода во времени в 2,6 М КОН: 1 — катодный ток 0,5 а/см²; 2 — без тока (КОН фирмы Беккер); 3 — без тока (КОН меньшей чистоты); 4 — катодный ток 0,12 а/см²; 5 — без тока; 6 — анодный ток 0,02 а/см²; 7 — в 10,4 М КОН 0,24 а/см² катодный ток

положительную сторону (кривая 6) *. Одновременно емкость двойного слоя (измеренная при 10 000 гц) снижалась с 20 до 10 мкф/см². По-видимому, и то и другое связано с окислением поверхности алюминиевого электрода и означает его пассивацию.

Перенапряжение на чистой поверхности алюминия лучше всего выражается кривой 1 (рис. 2), точки которой сняты в первый момент после погружения в раствор только что зачищенного электрода. Кислород, адсорбирующийся на алюминии из воздуха, по-видимому, еще не успевает связаться с поверхностью настолько прочно, чтобы сильно повысить перенапряжение водорода [6]. Действительно, предварительная зачистка поверхности алюминиевого электрода на воздухе и зачистка ее кварцевым скребком под раствором дают приблизительно одинаковый потенциал электрода без тока. Емкость двойного слоя предварительно зачищенного на воздухе электрода по величине соответствует емкости чистой поверхности металла, тогда как через десятки минут она снижается, что указывает на образование адсорбционного слоя. Константа a уравнения Тафеля для такой зачищенной на воздухе поверхности алюминия в 2,6 М КОН равна 0,95 в.

При катодных токах перенапряжение водорода увеличивалось в течение десятков минут примерно на 0,2—0,3 в (рис. 1, кривые 1, 4, 7; рис. 2, стрелки). После сильной катодной поляризации при снижении плотности тока перенапряжение водорода снижалось медленно и наблюдался гистерезис (рис. 2, кривая 6). Чем больше плотность тока, тем быстрее про-

* Сдвиг потенциала в положительную сторону без тока и при малых плотностях катодного тока из-за постепенного снижения перенапряжения водорода может происходить в случае накопления на поверхности электрода в дисперсном виде имеющейся в металле и в растворе небольшой примеси железа [7]. Это наблюдалось (кривая 3, рис. 1), когда примесь железа в щелочи существенно (в 10 раз) превышала 0,0002%.

исходит рост перенапряжения во времени. При плотностях тока выше 1 а/см^2 значительный подъем потенциала происходит уже в течение секунд и долей секунды.

Учитывая результаты работ [2, 3, 7], можно объяснить медленный рост перенапряжения алюминия в щелочи медленным образованием на поверхности электрода интерметаллических соединений алюминия со щелочными металлами. Этим же объясняется и большой коэффициент наклона

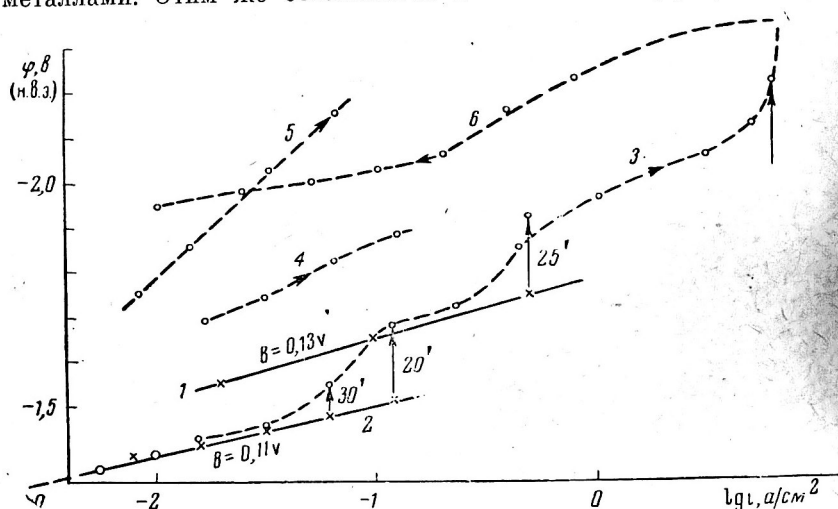


Рис. 2. Потенциал выделения водорода на алюминии: 1 — быстрые измерения, зачищенный электрод (крестики); 2 — быстрые измерения, электрод предварительно находился 1 час без тока в растворе (крестики — измерения по току, светлые кружки — по объему водорода); 3—6 — установившийся во времени потенциал (пунктирные кривые); стрелки — медленные изменения потенциала во времени при постоянной плотности тока; 1—3 и 6 — в 2,6 М КОН; 4 — в 5,2 М LiOH; 5 — в 0,58 М $[(\text{CH}_3)_4\text{NOH} + (\text{CH}_3)_4\text{NBr}]$; 6 — после сильной катодной поляризации (КОН фирмы Беккер)

кривой перенапряжения при больших плотностях тока, а также зависимость этого коэффициента от плотности тока. Подтверждением такого объяснения является то, что предельная (во времени) величина перенапряжения водорода различна в случаях ионов калия и лития, т. е. зависит от природы катиона щелочи (см. рис. 2). Если бы интерметаллические соединения здесь не образовывались, перенапряжение водорода в столь крепких растворах не должно было бы зависеть от природы поверхностно неактивных катионов. Кроме того, в 2,6 М растворе КОН, насыщенном хлористым калием, перенапряжение водорода оказалось на 0,1 в выше, чем в отсутствие соли, чего нельзя было бы ожидать, при учете уменьшения отрицательного значения ψ_1 -потенциала, если бы не было изменения состояния поверхности, вызванного внедрением щелочного металла в поверхность электрода.

В литературе описаны термически полученные соединения алюминия только с литием: AlLi [8] и, может быть, AlLi_2 [9].

Стандартные свободные энергии соединений алюминия с калием, вычисленные исходя из приближенных значений равновесных потенциалов φ , найденных по нашим данным установления потенциала под катодным током*, в расчет на один атом щелочного металла ($F^0_{\text{Al},\text{K}}$) должны

* В этом случае наши измерения емкости (пересчитанные на параллельную схему) при малых частотах (2 кГц) показали, что в интервале потенциалов от $-1,5 \text{ в}$ и выше емкость быстро растет с потенциалом; особенно большой рост емкости наблюдается, начиная от потенциала $-1,65 \text{ в}$ (33 мкф/см^2), достигая при потенциале $-1,95 \text{ в}$ 500 мкф/см^2 . При 10 кГц емкость во всем этом интервале потенциалов не превышает $17,5 \text{ мкф/см}^2$. Увеличение емкости с потенциалом при малой

иметь величины порядка от -22 ккал (исходя из $\varphi_r = -2,0$ в н. в. э.) и до -34 ккал (исходя из $\varphi_r = -1,5$ в н. в. э.) *. Эти свободные энергии по абсолютной величине меньше, чем для изученных соединений кадмия, серебра и свинца [7], но больше, чем для некоторых соединений ртути с натрием. В отношении кинетики образования поверхностного соединения с калием алюминий тоже занимает промежуточное место.

Большая скорость внедрения щелочного металла в алюминий при больших плотностях катодного тока делает необходимым использование весьма быстрых (осциллографических) методов, если желательно измерить перенапряжение водорода собственно на поверхности алюминия. Впрочем, получить поверхность чистого алюминия, полностью свободную от адсорбированных веществ, в щелочах невозможно, так как кислород если и может быть полностью восстановлен при катодной поляризации в щелочи, то только после покрытия всей поверхности соединением алюминия со щелочным металлом **. Когда же при помощи сдвига потенциала в положительную сторону удаляется с поверхности щелочной металл, немедленно вновь адсорбируется кислород. За счет существующих кинетических затруднений обоих процессов с помощью механической очистки поверхности алюминиевого электрода можно получить кривую 1 (рис. 2), близкую к кривой на чистом алюминии, и даже еще несколько продолжить ее в сторону больших плотностей тока.

Электрохимическое образование интерметаллических соединений калия с алюминием представляет собой интерес, так как до сих пор считали [3, 9], что К с Al ни твердых соединений, ни твердых растворов не образует. Это показывает, что электрохимический метод получения интерметаллических соединений при определенных условиях более эффективен, чем термический.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступила
15 сентября 1964 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Glasston, J. Chem. Soc., 123, 1747 (1923); М. Д. Жолудев, В. В. Стендер, Ж. прикл. химии, 31, 719 (1958).
2. Б. Н. Кабанов, А. И. Зак, Докл. АН СССР, 72, 531 (1950).
3. Б. Н. Кабанов, Д. И. Лейкис, И. Г. Киселева, И. И. Астахов, Д. П. Александрова, Докл. АН СССР, 144, 1085 (1962); Д. П. Александрова, И. Г. Киселева, Б. Н. Кабанов, Ж. физ. химии, 38, 1490 (1964).
4. А. И. Зак, Растворение алюминия при катодной поляризации, Дисс., М., 1948.
5. M. Streicher, J. Electrochem. Soc., 96, 170 (1949).
6. С. А. Розенцвейг, Б. Н. Кабанов, Ж. физ. химии, 22, 513 (1948); Б. Н. Кабанов, Е. В. Барелко, Ж. физ. химии, 31, 2501 (1957).
7. И. Г. Киселева, Н. Н. Томашова, Б. Н. Кабанов, Ж. физ. химии, 38, 1188 (1964).
8. W. Pearsons, A. Handbook of Lattice Spacing and Structures of Metals and Alloys, Lond., N. Y., 1958.
9. Г. Реми. Курс неорганической химии, I. Изд. иностр. лит., М., 1963, стр. 621 (Leipzig, 1960).

частоте указывает на наличие при высоких потенциалах «псевдоемкости», вероятно, вызванной наличием при этих потенциалах процесса внедрения щелочного металла в электрод [3].

* При расчете свободные энергии ионов и H_2O , а также коэффициент активности щелочи взяты из таблиц Латимера, 1952.

** Интерметаллическое соединение алюминия с калием электроположительнее, чем оба компонента, поэтому окисная пленка может существовать на нем при более отрицательных потенциалах, чем на компонентах. Процессом восстановления поверхностного оксида после покрытия поверхности интерметаллическим соединением, по-видимому, объясняется некоторое снижение кривой (кривые 7 и 2, рис. 1) после достижения максимума.