

СКОРОСТИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ СТАДИЙ И МЕХАНИЗМ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА. II

Д. И. Бришталик

В предыдущей статье [1] мы рассмотрели некоторые возможные механизмы катодного выделения водорода. При этом мы учитывали, что при достаточно больших катодных поляризациях энергия активации разряда благодаря своей конечной величине должна обратиться в нуль, и, следовательно, скорость разряда перестанет зависеть от потенциала ($\alpha = 0$). Следует, однако, учесть также и то обстоятельство, что конечной является и энергия активации обратного процесса — ионизации; следовательно, при достаточно положительном потенциале скорость ионизации от него не зависит ($\beta = 0$). При этом энергия активации разряда совпадает с тепловым эффектом данного процесса, и количественная зависимость скорости разряда от потенциала меняется ($\alpha = 1$). Такой процесс мы будем называть безбарьерным.

Таким образом обычный процесс разряда ($\alpha = 1/2$) может осуществляться лишь в некоторой области потенциалов; в более отрицательной должен иметь место безактивационный разряд (и безбарьерная ионизация, $\alpha = 0$, $\beta = 1$), а в более положительной — безбарьерный разряд (и безактивационная ионизация, $\alpha = 1$, $\beta = 0$).

Аналогичные соображения применимы и к процессам электрохимической десорбции и адсорбции.

Изложенные выше выводы непосредственно вытекают также из обычной схемы потенциальных кривых (рис. 1).

Исходное уравнение для скорости разряда, не зависящее от допущений о величине α , ΔH и ΔS активации, может быть записано в следующем виде:

$$\vec{i}_p = \varepsilon \frac{kT}{h} \times \frac{\gamma_{H_3O^+}^\beta}{\gamma^{\neq}} \cdot 40^{15} \cdot 56^{-\beta} c_{H_3O^+}^\beta a_{H_2O}^\alpha \mu_{H_2}^{\alpha/2} (1 - \theta) \times \\ \times \exp \left\{ -\frac{1}{RT} [G^{\neq 0} - \beta G_1^{00} - \alpha G_2^{00} - \alpha \eta F + \beta \phi_1 F] \right\}. \quad (1)$$

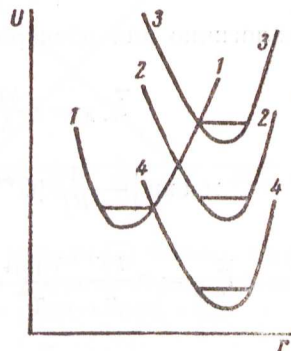


Рис. 1. Схема потенциальных кривых: 1 — адсорбированный атом H; 2 — ион H_3O^+ в области обычного разряда; 3 — ион H_3O^+ (при потенциале более отрицательном имеет место безактивационный разряд); 4 — ион H_3O^+ (при потенциале более положительном имеет место безбарьерный разряд)

Оно вытекает из уравнения (5), (11), (14), (20) и (21) статьи [2]. Обозначения здесь и в дальнейшем аналогичны применявшимся ранее [1,2]. Выражая $G^{\neq 0}$ через энергию и энтропию активации и принимая для энтропии активированного состояния данное М. И. Темкиным [3] соотношение $S = \beta S_{H_3O^+}^{00}$, можно получить выражение для скорости обычного разряда [2].

Для безактивационного разряда $\alpha = 0$, а активированное состояние совпадает с исходным состоянием для элементарного акта реакции, т. е. адсорбированным ионом H_3O^+ и электроном в металле ($G^{*0} = G_1^0 = G_1^{00} + \Delta G_{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}^{00}$). Отсюда

$$\vec{i}_p^* = \varepsilon \frac{kT}{h} \times \frac{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\gamma^*} \cdot 10^{15} \cdot 56^{-1} c_{\text{H}_3\text{O}^+} (1 - \theta) \exp \left[- \frac{\Delta G_{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}^{00} + \phi_1 F}{RT} \right]. \quad (2)$$

Для безбарьерного разряда ($\alpha = 1$) активированное состояние совпадает с конечным, т. е. $G^{*0} = G_{2s}^{00} = G_2^{00} + \Delta G_{a_{\text{H}_2\text{O}}}^{00} + \Delta G_{a_{\text{H}}}^{00}$.

Учитывая, что $S_{\text{H}_2}^{00} \approx 0$, получаем

$$\vec{i}_p^* = \varepsilon \frac{kT}{h} \times \frac{\gamma}{\gamma^*} \cdot 10^{15} a_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2}^{1/2} (1 - \theta) \times \\ \times \exp \left\{ - \frac{1}{RT} \left[\Delta H_{a_{\text{H}_2\text{O}}} + \Delta H_{a_{\text{H}}} + T \left(\frac{1}{2} S_{\text{H}_2}^0 - \Delta S_{a_{\text{H}_2\text{O}}}^{00} \right) - \eta F \right] \right\}. \quad (3)$$

Аналогично для электрохимической десорбции

$$\vec{i}_{\text{д.д}}^* = \varepsilon \frac{kT}{h} \times \frac{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}^\beta}{\gamma^*} \cdot 10^{15} \cdot 56^{-\beta} c_{\text{H}_3\text{O}^+}^\beta a_{\text{H}_2\text{O}}^\alpha p_{\text{H}_2}^{\alpha/2} \theta \times \\ \times \exp \left\{ - \frac{1}{RT} [G^{*0} - \beta G_1^{00} - \Delta G_{a_{\text{H}}}^{00} - \alpha G_2^{00} - \alpha \eta F + \beta \phi_1 F] \right\}; \quad (4)$$

$$\vec{i}_{\text{д.д}}^* = \varepsilon \frac{kT}{h} \times \frac{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\gamma^*} \cdot 10^{15} \cdot 56^{-1} c_{\text{H}_3\text{O}^+} \theta \exp \left[- \frac{\Delta G_{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}^{00} + \phi_1 F}{RT} \right]; \quad (5)$$

$$\vec{i}_{\text{д.д}}^* = \varepsilon \frac{kT}{h} \times \frac{\gamma}{\gamma^*} \cdot 10^{15} a_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2}^{1/2} \theta \times \\ \times \exp \left\{ - \frac{1}{RT} \left[\Delta H_{a_{\text{H}_2\text{O}}} + \Delta H_{a_{\text{H}_2}} - \Delta H_{a_{\text{H}}} + T \left(\frac{1}{2} S_{\text{H}_2}^0 - \Delta S_{a_{\text{H}_2\text{O}}}^{00} - S_{\text{H}_{2s}}^{00} \right) - \eta F \right] \right\}. \quad (6)$$

Уравнения (2) и (5) обсуждались нами ранее [4]*.

Особенностью безбарьерных процессов является независимость их скорости от активности разряжающей частицы — иона H_3O^+ , ибо нормальный рост скорости с повышением $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ полностью компенсируется сдвигом в положительную сторону равновесного скачка потенциала. В уравнения (3) и (6) не входят также $\Delta G_{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}^{00}$ и ϕ_1 -потенциал благодаря компенсации их влияний на поверхностную концентрацию H_3O^+ и энергию активации (тепловой эффект) элементарного акта разряда.

Границы областей разных типов процессов разряда и электрохимической десорбции представлены на рис. 2. Показанные на нем значения перенапряжения найдены как величины, при которых сравниваются значения

* В соответствующих уравнениях в [4] вместо $\Delta G_{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}^{00}$ стоит $\Delta H_{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}^1$, так как при выводе было принято $S^{*0} = \beta S_{\text{H}_3\text{O}^+}^{00} = S_{\text{H}_3\text{O}^+}^{00}$ (поскольку $\beta = 1$) вместо правильного $S^{*0} = S_{\text{H}_3\text{O}^+}^{00}$. Правильные значения K_p^* на порядок выше приведенных в [4]. Соотношение $S^{*0} = \beta S_{\text{H}_3\text{O}^+}^{00}$ обосновано для обычного разряда [3], но его применение к безактивационным, и особенно безбарьерным, процессам не является справедливым.

чения соответствующих констант скоростей *. Последние взяты из [1], а также рассчитаны по уравнениям (2), (3), (5) и (6). При этом принято, что энтропия адсорбированных молекул H_2 , определяющаяся в основном межмолекулярными колебаниями, составляет ~ 3 э. е. Остальные величины оценены ранее [1,2].

Исходя из уравнений для скоростей разряда, электрохимической и каталитической десорбции и обратных им реакций, можно рассчитать стационарные степени заполнения поверхности и плотности поляризующего тока и токов отдельных электродных реакций. В [1] такой расчет был осуществлен в предположении простой адсорбции атомов водорода. В данной работе мы будем учитывать взаимодействие адсорбированных атомов, пользуясь предложенной М. И. Темкиным [4] моделью поверхностного элек-

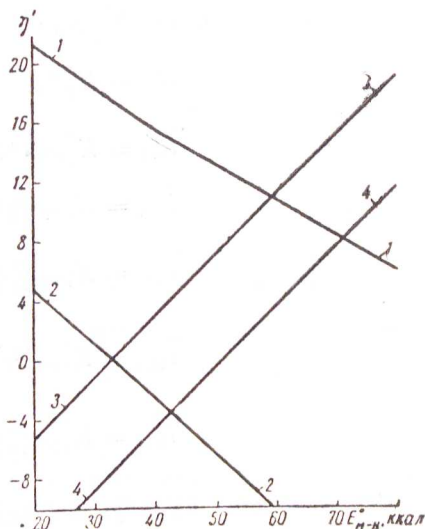


Рис. 2. Границы областей 2 — безбарьерного, 1 — безактивационного и разряда, 4 — безбарьерной и 3 — безактивационной электрохимической десорбции. Катодная поляризация считается положительной.

$$\eta' = \eta F / 2RT = \eta / 0,118$$

тронного газа. Кинетические уравнения для этой модели [5] близки к уравнениям для неоднородной поверхности или для других вариантов взаимодействия адсорбированных атомов [6] и имеют следующий вид:

$$\vec{i}_p^{\#} = K_{p0}^{\#} \cdot 10^{2\eta'} (1 - \theta) e^{-f\theta}, \quad (a)$$

$$\leftarrow i_p^{\#} = (K_{p0}^{\#} / q_0) \theta;$$

$$\vec{i}_p = K_{p0} \cdot 10^{\eta'} (1 - \theta) e^{-\alpha f \theta}, \quad (б)$$

$$\leftarrow i_p = (K_{p0} / q_0) \cdot 10^{-\eta'} \theta e^{+\beta f \theta};$$

$$\vec{i}_p^* = K_{p0}^* (1 - \theta), \quad (в)$$

$$\leftarrow i_p^* = (K_{p0}^* / q_0) \cdot 10^{-2\eta'} \theta e^{+f\theta};$$

(7) **

* Более точно определить граничные значения η как такие, при которых достигается определенное расположение потенциальных кривых (рис. 1). Рассчитанные таким образом величины не совпадают с данными рис. 2, что обусловлено различным значением предэкспоненциального множителя для безбарьерного, обычного и безактивационного процессов. Вероятно, что переход от одного значения α к другому происходит постепенно, и кривые $\lg i$ (при $\theta = \text{const}$) — η представляют собой не две пересекающиеся прямые, а обладают более сложной формой. В рамках нашего приближенного расчета мы остановились на упрощенной прямолинейной зависимости, поскольку она наиболее простым путем дает приемлемые значения плотностей тока, соответствующих переходу от одного процесса к другому.

** При расчетах в уравнения (7) и (8) вносилась небольшая поправка, учитывающая изменение $\Delta H_{H_2O}^{\#}$ при изменении энергии связи М — Н [2].

$$\begin{aligned}
 \vec{i}_{\text{в.д}}^{\#} &= K_{\text{в.д}0}^{\#} \cdot 10^{2\eta'} \theta e^{+f\theta}, \\
 \overleftarrow{i}_{\text{в.д}}^{\#} &= K_{\text{в.д}0}^{\#} q_0 (1 - \theta); \\
 \vec{i}_{\text{в.д}} &= K_{\text{в.д}0} \cdot 10^{\eta'} \theta e^{+\alpha f\theta}, \\
 \overleftarrow{i}_{\text{в.д}} &= K_{\text{в.д}0} q_0 \cdot 10^{-\eta'} (1 - \theta) e^{-\beta f\theta}, \\
 \vec{i}_{\text{в.д}}^{\#} &= K_{\text{р}0}^* \theta, \\
 \overleftarrow{i}_{\text{в.д}}^* &= K_{\text{р}0}^* q_0 \cdot 10^{-2\eta'} (1 - \theta) e^{-f\theta}; \\
 \vec{i}_{\text{кат}} &= K_{\text{кат}0} \theta^2 e^{2f\theta}, \\
 \overleftarrow{i}_{\text{кат}} &= K_{\text{кат}0} q_0^2 (1 - \theta)^2; \\
 \vec{i}_{\text{кат}} &= K'_{\text{кат}0} \theta^2 e^{\frac{1}{4} f\theta}, \\
 \overleftarrow{i}_{\text{кат}} &= K'_{\text{кат}0} q_0^2 (1 - \theta)^2 e^{-\frac{7}{4} f\theta}.
 \end{aligned}
 \tag{a} \tag{б} \tag{в} \tag{а} \tag{б}$$

Здесь индекс нуль указывает, что соответствующие значения относятся к нулевому заполнению поверхности, $q_0 = \theta_0 / 1 - \theta_0$, где θ_0 — равновесное заполнение поверхности без учета взаимодействия адсорбированных атомов, $f = C / RT$, где C — величина, определяющая снижение энергии связи по мере заполнения поверхности ($E_{\text{М-Н}} = E_{\text{М-Н}}^0 - C\theta$). По смыслу гипотезы М. И. Темкина [4], величина C должна быть практически одинакова для всех металлов. В дальнейших расчетах принято $C = 10$ ккал (экспериментальные данные колеблются в пределах 7—16 ккал [4,7]).

Расчет проведен в двух вариантах. В первом из них $\vec{i}_{\text{кат}}$ определяется по уравнениям, выведенным в предположении совершенно беспорядочного распределения атомов Н на поверхности металла [уравнения (7), статьи [1] и (9а) настоящей работы]. Во втором варианте это предположение сохранялось для металлов с большей теплотой адсорбции водорода (см. [1]), а для низкой $E_{\text{М-Н}}$ принималось, что скорость рекомбинации определяется скоростью поверхностной миграции атомов водорода [уравнения (12) [1] и (9б); энергия активации миграции $\approx \frac{1}{4} E_{\text{М-Н}}$].

Поскольку процессы разряда и электрохимической десорбции нарушают упорядоченное расположение атомов на поверхности, первый вариант расчета может давать правильные результаты даже при низких $E_{\text{М-Н}}$. В некоторых случаях, особенно в области перехода от одного механизма к другому, следует ожидать соотношений, промежуточных между результатами обоих вариантов расчета. Следует отметить, что в рамках модели поверхностного электронного газа вероятность процесса разряда (или электрохимической десорбции) для данной точки поверхности зависит в основном от суммарной степени заполнения, а не от характерного расположения ближайших адсорбированных атомов.

На рис. 3 и 4 показаны границы областей с различным механизмом выделения водорода для первого варианта расчета и на рис. 5 и 6 для второго. Значения равновесных токов обмена разряда, электрохимической и каталитической десорбции нанесены на рис. 7.

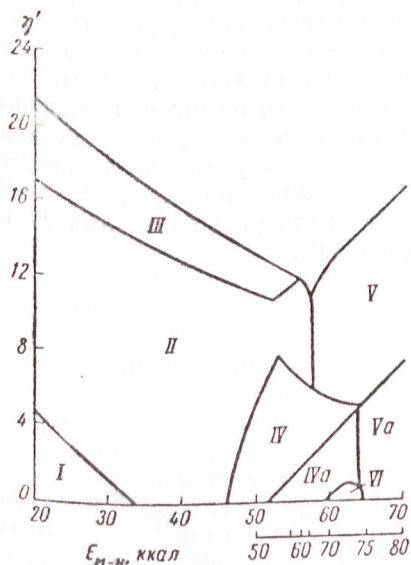


Рис. 3

Рис. 3. Области с различным механизмом выделения водорода. Первый вариант расчета. По абсциссе верхняя шкала соответствует значениям энергии связи при равновесном, а нижняя — при нулевом заполнении поверхности водородом. Обозначения см. в тексте

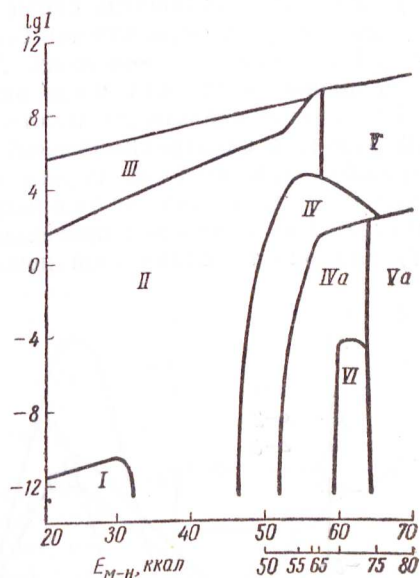


Рис. 4

Рис. 4. Области с различным механизмом выделения водорода. Первый вариант расчета

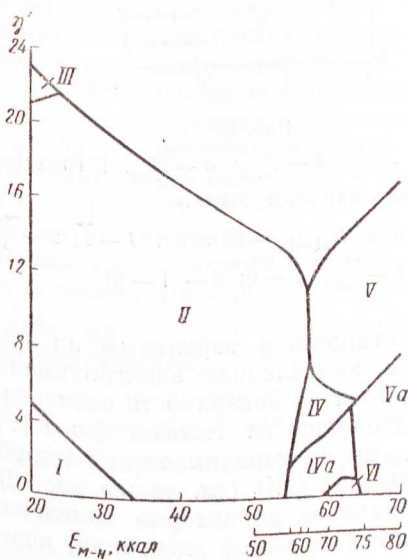


Рис. 5

Рис. 5. Области с различным механизмом выделения водорода. Второй вариант расчета

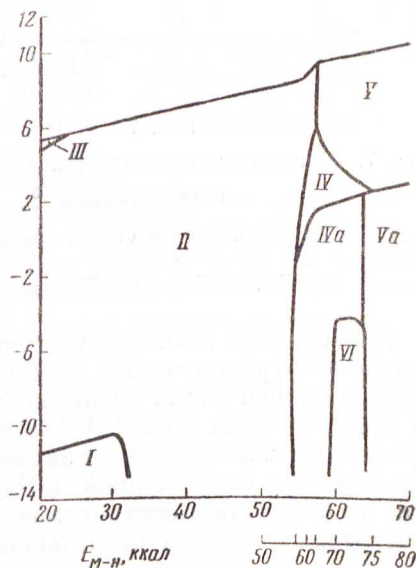


Рис. 6

Рис. 6. Области с различным механизмом выделения водорода. Второй вариант расчета

Для небольших энергий связи при малых поляризациях скорость выделения водорода определяется безактивационным разрядом ($b = 0,06$ V, $\partial\eta/\partial pH = \partial\eta/\partial\phi_1 = 0$) — область I на рис. 3—6. Соответствующие ей очень низкие плотности тока экспериментально еще не изучены.

В широкой области плотностей тока имеет место обычный замедленный разряд с электрохимической десорбцией II (безактивационной или обычной). При высоких перенапряжениях заметно удаление водорода путем каталитической рекомбинации (III). Верхние кривые рис. 3—6 указывают на появление предельного тока разряда (над областями II и III) или электрохимической десорбции (над IV).

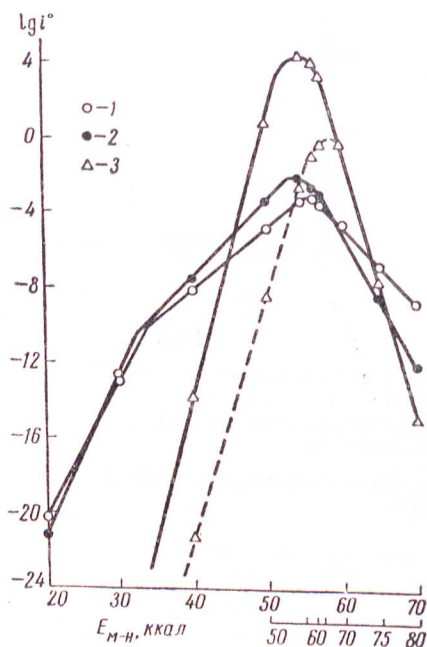


Рис. 7

Рис. 7. Равновесные значения токов обмена: 1 — i_p^0 ; 2 — $i_{\text{в.д.}}^0$; 3 — $i_{\text{кат}}^0$. Штриховой линией показан $i_{\text{кат}}^0$ для второго варианта расчета

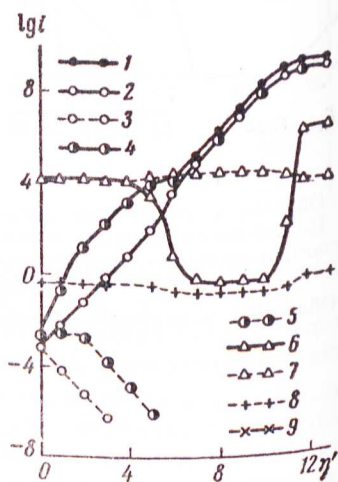


Рис. 8

Рис. 8. Плотности тока и степени заполнения при $E_{M-H} = 60$ ккал: 1 — $\vec{i}$; 2 — $\vec{i}_p$; 3 — $\vec{i}_p$; 4 — $\vec{i}_{\text{в.д.}}$; 5 — $\vec{i}_{\text{в.д.}}$; 6 — $\vec{i}_{\text{кат}}$; 7 — $\vec{i}_{\text{кат}}$; 8 — 0; 9 — $(1 - \theta)$

Для средних значений энергии связи становится вероятным адсорбционно-электрохимический механизм, т. е. замедленная электрохимическая десорбция атома водорода, появившегося на поверхности электрода не путем разряда иона H_3O^+ , а путем адсорбции из газовой фазы [1]. При этом в зависимости от значения E_{M-H} и η электрохимическая десорбция является безбарьерной (IVa) или обычной (IV) (см. также рис. 8). Для адсорбционно-электрохимического механизма характерно появление в некоторых случаях предельного тока каталитической адсорбции, переходящего для высоких E_{M-H} в перегиб кривой. Области ниже предельного тока адсорбции отвечают степени заполнения поверхности, близкие к равновесным. При повышении поляризации адсорбционно-электрохимический механизм сменяется замедленным разрядом (II) или замедленной электрохимической десорбцией (IV).

Для высоких значений E_{M-H} вероятен замедленный разряд с каталитическим отводом (VI), причем $\vec{i}_p = \vec{i}_{\text{кат}} - \vec{i}_{\text{кат}}$ при $\vec{i}_{\text{кат}} \approx \vec{i}_{\text{кат}} \gg \vec{i}_p$ и практически равновесной степени заполнения, близкой к единице.

($1 - \theta < 10^{-2}$). Этим область VI отличается от III, для которой $\vec{i}_{\text{кат}} \geq \vec{i}_{\text{кат}}^0$ и $\theta \geq \theta_0$. Верхняя граница области VI определяется тем, что ток безактивационной электрохимической десорбции, значительно быстрее растущий с потенциалом, чем ток разряда, сравнивается с последним по величине.

Близкие величины токов разряда, электрохимической десорбции и обратных им процессов и разная зависимость их от потенциала приводят к тому, что зависимость суммарного тока от потенциала может иметь сложный характер (рис. 9), причем для линейного участка кривых $\lg I - \eta$ значение коэффициента b меняется в пределах области VI от 0,02—0,03 V до 0,11—0,12 V.

Для наиболее высоких значений $E_{\text{М-Н}}$ расчет указывает на механизм замедленной электрохимической десорбции — безбарьерной (Va) или обычной (V).

Следует отметить, что изменение в разумных пределах принятых в расчете значений констант в основном не меняет описанной выше качественной картины (исключения см. ниже). Аналогичный порядок величин получается и без учета взаимодействия атомов, если сравниваемые цифры относить к одинаковым значениям $E_{\text{М-Н}}$ при равновесном, а не нулевом заполнении. Поэтому небольшая неточность в оценке величины C вряд ли имеет существенное значение.

Наш расчет, как и в [1], не выявил области, в которой скорость выделения водорода определялась бы скоростью каталитической рекомбинации. В рамках допущений, принятых в [1], такой механизм не мог осуществиться, ибо во всей области средних и высоких энергий связи ток обмена электрохимической десорбции значительно превышал ток обмена разряда. Учет возможности безбарьерной электрохимической десорбции сравнивает соответствующие токи обмена (рис. 7). Ток разряда может быть больше рассчитанного как из-за неточности в расчете, так и из-за сдвига ϕ_1 -потенциала в отрицательную сторону, что обычно имеет место в чистых растворах кислот. В случае, когда $\vec{i}_p > \vec{i}_{\text{э.д.}}$, отвод водорода происходит по каталитическому механизму.

Скорость каталитической десорбции в данной области $E_{\text{М-Н}}$ рассчитана в предположении, что энергия активации равна теплоте рекомбинации. Это, по-видимому, завышает величину $\vec{i}_{\text{кат}}$, причем ошибка может быть особенно заметной для $E_{\text{М-Н}}$ порядка 50—60 ккал, для которых тепловой эффект мал. Если учесть это обстоятельство, то становится возможным, что $\vec{i}_p^0 > \vec{i}_{\text{кат}}^0 > \vec{i}_{\text{э.д.}}^0$, т. е. становится возможной замедленная каталитическая десорбция. При этом $b = 0,03$ V при неупорядоченном расположении атомов на поверхности и приближается к 0,12 V, если скорость рекомбинации определяется поверхностной миграцией [5]. Указанные соотношения могут наблюдаться лишь при довольно высоких токах обмена, т. е. при значении постоянной a порядка сотых долей вольт. При высоких плотностях тока может проявиться тенденция к предельному току каталитической десорбции с последующим переходом к электрохимическому удалению водорода.

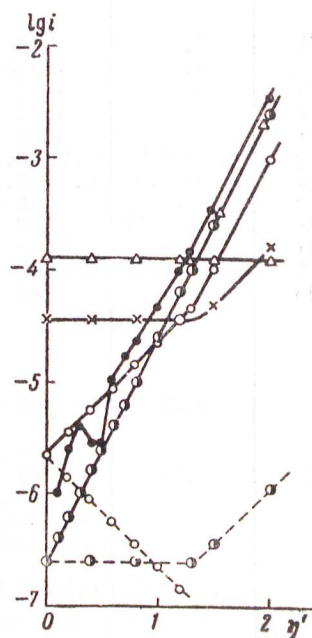


Рис. 9. Плотности тока и степени заполнения при $E_{\text{М-Н}} = 72,5$ ккал. Обозначения см. рис. 8

Материал катода	Экспериментальные значения постоянных		Литература	E°_{M-H} рассчитан.	Предполагаемый механизм выделения водорода	E°_{M-H} эксперим. и литература
	a	b				
Pb	1,56	0,11	[8]	25,5	Замедленный разряд с электр. десорбц. (II)	—
Tl	1,55	0,14	[8]	26	То же	—
Hg	1,415	0,113	[8]	28,5	» »	—
Cd	1,40	0,12	[8]	29	» »	—
Sn	1,24	0,12	[9]	32,5	» »	—
Zn	1,24	0,12	[8]	32,5	» »	—
Ag	0,48—0,95	0,11—0,13	[10—12]	37,5—51	» »	—
Cu	0,77—0,81	0,11—0,12	[8,13,14]	43	» »	—
Au	0,55	0,10	[14]	49	» »	—
Fe	0,70—0,77	0,12	[14,15]	45	» »	68 [7,16,17]
Co	0,6—0,7	0,14—0,15	[18]	45—48	» »	64 [17]
Ni	0,51—0,63	0,09—0,14	[12,19]	47—50	» »	67 [7,16,17]
Mo	0,25	0,04	[9]	~70 или ~75	Безбарьерн. адс.-эл. хим. (IVa) Зам. разр. при $\theta \approx 1$ и электрохим. десорбции Зам. разряд с катализ. удалением (VI)	72 [17]
W	0,67	0,10	[14]	73,5	Безбарьерн. адс.-эл. хим. (IVa) Зам. разр. при $\theta \approx 1$ и электрохим. десорбции Зам. разр. с кат. удалением (VI)	74
	0,23	0,04	[9]	~70 или ~75	Зам. электрохим. десорбции	[7,16,17]
	0,55—0,62	0,10—0,11	[12,25]	73 или 80—83	Зам. разр. с кат. удалением (VI)	
	0,43—0,44	0,06	[25]	73,5	Зам. электрохим. десорбции (V) Безбарьерн. адс.-эл. хим. (IVa) или безбарьерн. электрохим. десорбции (Va)	
Pt	0,25—0,30	0,1—0,14	[12,20]	55—60	Зам. разр. с электрохим. десорбц. (II)	65
	0,07—0,1	0,03	[20]	~60	Зам. катализ. рекомб.	[16,17]
	0,34	0,05	[25]	71,5	Безбарьерн. адс.-эл. хим. (IVa)	65
Pd	0,39	0,10	[14]	53	Зам. разр. с электрохим. десорбц. (II)	[7,17]
	0,16—0,28	0,12	[21]	55—65	Безбарьерн. адс.-электрохим. (IVa)	65
Rh	0,21	0,055	[14]	67		[7,16,17]

Из приведенных соображений вытекает, что путем изменения состава раствора можно было бы, снизив скорость разряда, перейти от замедленной рекомбинации к адсорбционно-электрохимическому механизму.

Оценка возможных значений парциальных токов обмена показывает, что замедленная рекомбинация возможна лишь для катодов с энергией связи с водородом, близкой к 60 ккал. При очень высоких степенях заполнения ($E_{M-H} \geq 70$ ккал) скорость каталитической рекомбинации практически постоянна и, следовательно, не может определять зависимость тока от потенциала.

Адсорбция на электроде различных примесей неодинаково влияет на близкие по величине скорости разряда, безбарьерной электрохимической десорбции и каталитической рекомбинации (рис. 7), благодаря чему механизм выделения водорода на этих электродах может меняться в зависимости от способа подготовки электрода и раствора. Это замечание относится не только к $E_{M-H} \sim 60$ ккал, но и к более высоким энергиям связи. В частности, в отличие от результатов предыдущей статьи, в которой была указана возможность замедленного разряда при очень высоком заполнении поверхности ($b = 0,04$ V, $\partial\eta/\partial p_H = 0,02$ V, $\partial\eta/\partial\phi_1 = 1$), в данном расчете соответствующая область не проявилась. Не исключена, однако, возможность ее появления в результате соответствующего изменения поверхности.

На рис. 10 показаны рассчитанные значения постоянной a для различных механизмов выделения водорода. В таблице представлены экспериментальные значения постоянных a и b . В ряде случаев они относятся к растворам разного состава, причем не имеет места строгое соблюдение условий, принятых нами в расчете. Мы не включили в таблицу часть данных, относящихся к поляризационным кривым неправильной формы, связанной, вероятно, с изменениями ϕ_1 -потенциала.

Плотности тока, соответствующие переходу от одной ветви поляризационной кривой к другой, в ряде случаев сильно отличаются от рассчитанных; последние весьма чувствительны ко всем неточностям расчета. В таблице указаны значения E_{M-H} , при которых наш расчет согласуется с величинами a и b , предполагаемый механизм выделения водорода и экспериментальные значения E_{M-H} .

Для металлов с малой энергией связи нет надежных экспериментальных доказательств адсорбции водорода; E_{M-H} для них, по всей вероятности, ниже 50 ккал [16]. По косвенным данным, адсорбционная способность убывает в порядке $Cu \gtrsim Au > Ag \gtrsim Zn$, Sn , Cd , Pb [16], что согласуется с нашим расчетом. Наиболее вероятным механизмом для этих катодов является замедленный разряд [8, 11, 14].

Для металлов группы железа также наиболее вероятен замедленный разряд с электрохимической десорбцией [22]. Рассчитанные значения E_{M-H} здесь существенно ниже экспериментальных. Это связано, по-видимому, с тем, что экспериментальные значения энергий адсорбции относятся к быстрой адсорбции водорода свежеевозогнанной пленкой металла, не поглотившего водорода [7]. При электролизе же поверхностный слой железа содержит растворенный водород [8], что может привести к снижению энергии связи.

Аналогичные явления наблюдаются на палладиевом электроде. Поляризация активного Pd электрода в кислых растворах обусловлена медленностью диффузии молекул H_2 [23, 24]. Для электрода, предварительно насыщенного водородом, имеет место замедленный разряд [14], причем рассчитанное значение E_{M-H} ниже экспериментального. Без предварительного насыщения металла водородом получают при высоких плотностях тока величины $b \sim 0,12$ V [21], причем соответствующие экспериментальным данным расчетные значения E_{M-H} лежат в широком интервале (возможно, из-за разной степени насыщения катода водородом).

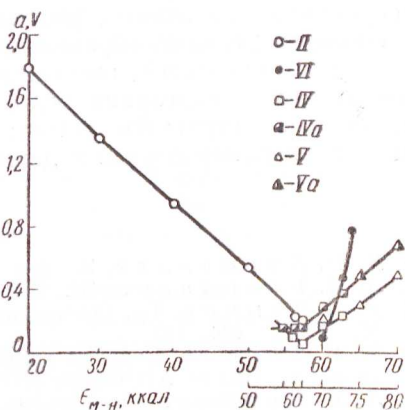


Рис. 10. Значения постоянной a для различных механизмов выделения водорода. Обозначения см. в тексте

Для других металлов согласие рассчитанных и экспериментальных величин E_M —н вполне удовлетворительно, особенно если учесть приближенный характер расчета и сделанные выше замечания о возможном влиянии условий опыта на механизм процесса.

Выводы

Конечная величина энергий активации разряда и ионизации должна приводить к существованию наряду с обычными ($\alpha = 1/2$), безактивационных ($\alpha = 0$) и безбарьерных ($\alpha = 1$) процессов разряда и электрохимической десорбции. С учетом этого обстоятельства, а также взаимодействия адсорбированных атомов, рассчитаны методом активированного комплекса скорости реакций образования и удаления атомов водорода. Соотношение этих скоростей, зависящее от условий опыта, определяет суммарный механизм выделения водорода. Рассмотрены некоторые вероятные механизмы. Результаты расчета находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными.

Поступила
16.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Кришталлик, Ж. физ. химии 33, 1715, 1959.
2. Л. И. Кришталлик, Ж. физ. химии, 31, 2403, 1957.
3. М. И. Темкин, Тр. Совещания по электрохимии, 1950 г. Изд-во АН СССР, М., 1953, стр. 181.
4. М. И. Темкин, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. Изд-во АН СССР, М. 1955, стр. 484.
5. Л. И. Кришталлик, Ж. физ. химии, 33, 2729, 1959.
6. М. И. Темкин, Ж. физ. химии, 15, 296, 1941.
7. О. Веек, *Advances in Catalysis*, 2, 151, 1950; русский перевод: Катализ. Вопросы теории и методы исследования. М., 1955, стр. 198; *Disc. Faraday Soc.*, 8, 118, 1950.
8. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, М., 1952.
9. J. O'M. Bockris, R. Parsons, *Trans. Faraday Soc.*, 44, 860, 1948.
10. Б. Н. Кабанов, Ж. физ. химии, 8, 486, 1936.
11. J. O'M. Bockris, B. Conway, *Trans. Faraday Soc.*, 48, 724, 1952.
12. J. O'M. Bockris, A. Azzam, *Trans. Faraday Soc.*, 48, 145, 1952.
13. J. O'M. Bockris, N. Pentland, *Trans. Faraday Soc.*, 48, 833, 1952.
14. N. Pentland, J. O'M. Bockris, E. Sheldon, *J. Elektrochem. Soc.*, 104, 182, 1957.
15. В. А. Кузнецов, З. А. Иофа, Ж. физ. химии, 21, 201, 1947.
16. B. M. W. Trapnell, *Chemisorption*, L., 1955.
17. D. P. Stevenson, *J. Chem. Phys.*, 23, 203, 1955.
18. А. Муртазев, Ж. физ. химии, 23, 1247, 1949.
19. А. Мерган, С. Левина, Ж. физ. химии 14, 211, 1940.
20. S. Schuldiner, *J. Elektrochem. Soc.*, 101, 426, 1954.
21. S. Schuldiner, J. P. Hoare, *J. Elektrochem. Soc.*, 102, 485, 1955.
22. А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 31, 1875, 1957.
23. А. Н. Фрумкин, Н. А. Аладжалова, Ж. физ. химии, 18, 493, 1944.
24. L. Kandler, C. A. Knorr, C. Schwitzer, *Z. phys. Chem. (A)*, 180, 281, 1937.
25. B. E. Conway, J. O'M. Bockris, *J. Chem. Phys.*, 26, 532, 1957.

THE RATE OF THE ELEMENTARY STAGES AND THE MECHANISM OF THE CATHODIC EVOLUTION OF HYDROGEN

L. I. Krishtalik (Moscow)

Summary

The finite value of the activation energies of discharge and ionization should lead to the existence of barrierless ($\alpha=1$) and activationless ($\alpha=0$) processes of discharge and electrochemical desorption, alongside the ordinary quantities ($\alpha=1/2$). Taking into account this fact and also the interaction of adsorbed atoms, the rate of formation and of removal of these atoms has been calculated with the aid of the activated complex method. The ratios of these rates, depending upon the experimental conditions, determine the over-all mechanism of hydrogen evolution. A number of possible mechanisms has been discussed. The calculated results are in satisfactory agreement with experimental data.