ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА НА НИКЕЛЕ В РАСТВОРАХ КИСЛОТ

А. Легран и С. Левина

Луковцев, Левина и Фрумкин [1], исследуя перенапряжение на никеле, пришли к выводу, что в зависимости от pH раствора может иметь место различный механизм перенапряжения. Так, в кислых растворах показана применимость теории замедленного разряда ионов водорода, а в щелочных — водорода, входящего в состав молекулы воды.

Целью настоящей работы являлось изучение механизма перенапряжения на никелевом электроде в растворах кислот в широком интервале концентраций, поскольку в цитированной работе этот интервал был ограничен, а также выяснение зависимости перенапряжения от природы анионов и строения двойного слоя.

Экспериментальная часть

При обработке никеля и приготовлении растворов особое внимание было уделено очистке их от загрязняющих примесей, влиянием которых объясняется противоречивость и плохая воспроизводимость результатов в большинстве работ по перенапряжению на никеле. Соляная кислота приготовлялась растворением газообразного HCl в дважды дестиллированной воде. Растворы HBr готовились из перегнанной в атмосфере водорода х. ч. концентрированной бромистоводородной кислоты. Средняя фракция постоянно кипящей смеси запаивалась в ампулу и, по мере надобности, использовалась для приготовления желаемой концентрации. Очистка растворов серной кислоты производилась только длительным электролизом в атмосфере водорода. Для приготовления растворов применялась гарантированная х. ч. кислота Кальбаума. Растворы HCl в этиловом спирте готовились по методу, описанному в работе Левиной и Зильберфарб [2].

Никелевый катод (пластинка из никеля Кальбаума размером в 15 $см^2$) промывался горячим раствором KOH, затем водой и, наконец, перед опытом прокаливался при 420—450° С в атмосфере водорода для удаления поверхностных окислов.

В настоящей работе методика измерения перенапряжения в основном аналогична описанной у Луковцева, Левиной и Фрумкина [1]. В отличие от последней, нагревание катода в атмосфере водорода производилось без поднятия электрода вверх, что в значительной мере упростило конструкцию прибора и работу с ним. Кроме того, расположение частей в приборе было видоизменено таким образом, что катод из платинированной платины, служивший для предварительной очистки раствора электролизом, применялся в качестве анода при поляризационных измерениях; последнее видоизменение также упрощало конструкцию прибора.

Результаты измерений и их обсуждение

В соответствии с поставленной в настоящей работе задачей в первую очередь было изучено перенапряжение в растворах, охватывающих концентрации от $1N$ до $5 \cdot 10^{-5}$ N в интервале плотностей тока от $1 \cdot 10^{-6}$ $А/см^2$ до $1 \cdot 10^{-2}$ $А/см^2$. Результаты этих измерений приведены на рис. 1.

Ход кривых $\eta - \lg i$ имеет такой же характер, как в работах Боудена и Райдила [3], а также Луковцева, Левиной и Фрумкина [1]. При очень низких плотностях тока перенапряжение практически не изменяется с увеличением плотности тока, и кривая $\eta - \lg i$ в этой части почти горизонтальна. При более высоких плотностях тока между перенапряжением и логарифмом плотности тока существует линейная зависимость.

Scanned by TapScanner

Кривые подчиняются уравнению Тафеля $\eta = a + b \lg i$ с коэффициентом b, равным 0,093—0,103. При этом, чем концентрированнее раствор, тем больше значение b. Так например, в 0,0015 N HCl $b = 0{,}093$, а в 1 N $b = 0{,}103$.

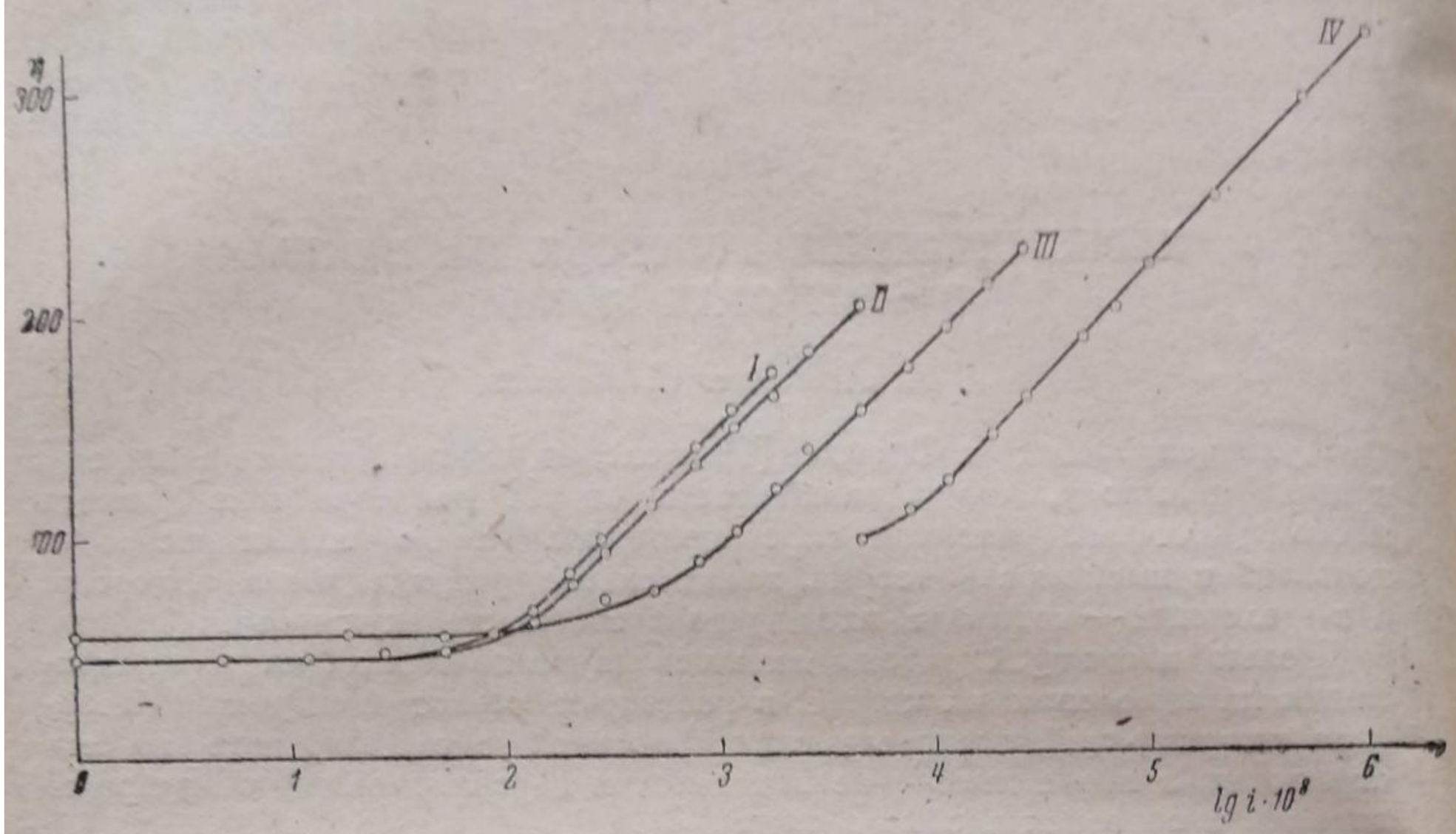

Рис. 1. Растворы HCl: I — 0,0015 N; II — 0,012 N; III — 0,085 N; IV — 0,90 N.
Перенапряжение η дано в mV

Рассмотрение полученных кривых показывает, что в 0,0015 N HCl и более разбавленных растворах кривые $\eta - \lg i$ совпадают, т. е. перенапряжение не меняется с концентрацией. В пределах концентраций от 0,01 N до 1 N перенапряжение растет примерно на 58 mV при десятикратном разбавлении. Разница перенапряжения в 0,012 N и 0,0015 N растворе составляет 11 mV.

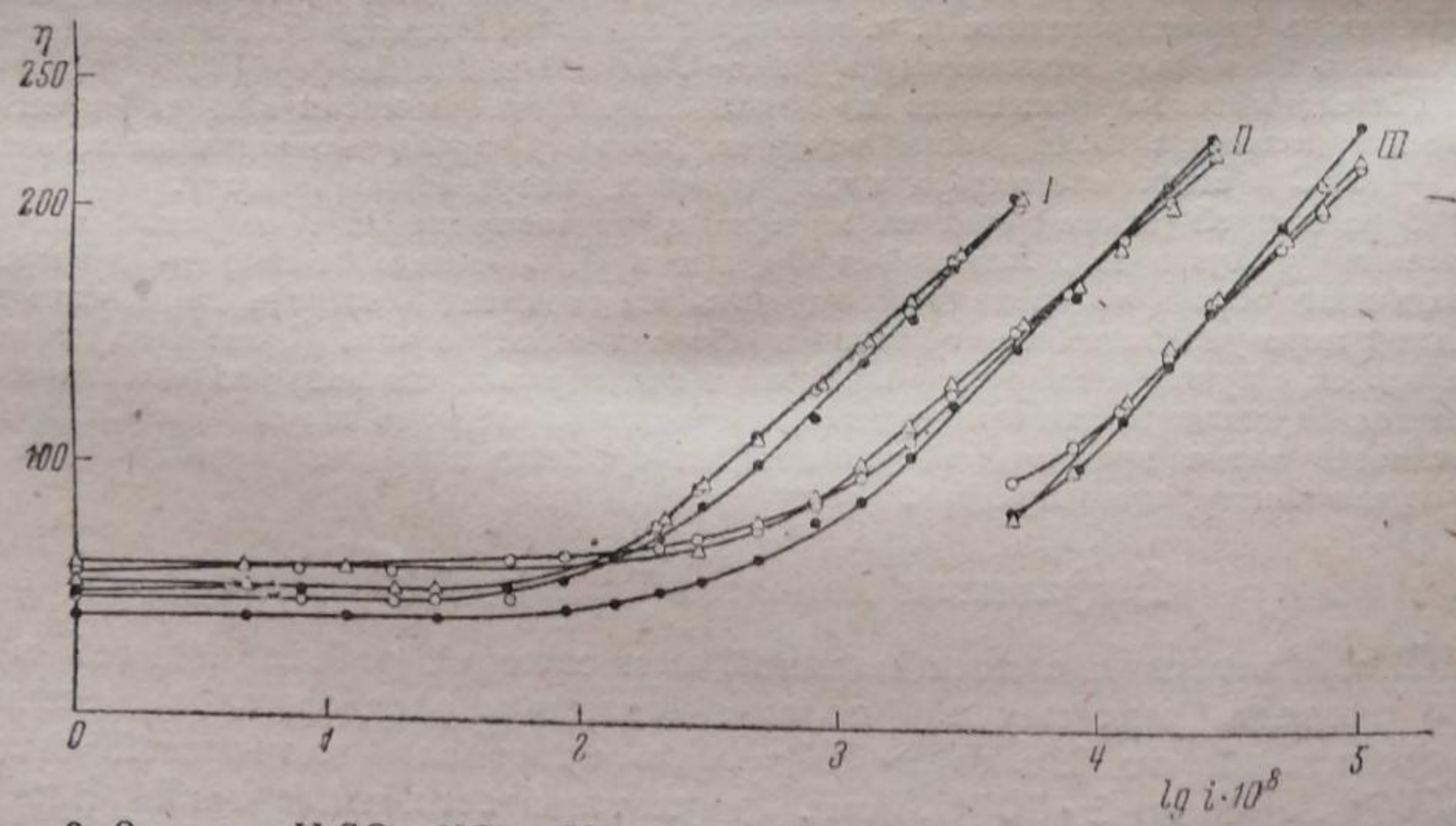

Рис. 2. Растворы H_2SO_4, HCl и HBr: o — HCl; Δ — HBr; • — H_2SO_4; I — 0,012 N; II — 0,09 N; III — 0,9 N

На рис. 2 сопоставлены результаты измерений в растворах H_2SO_4, HCl и HBr для разных концентраций. Как видно из чертежа, кривые $\eta - \lg i$ в различных кислотах при одинаковых концентрациях практически совпадают. Кривые в H_2SO_4 имеют несколько более крутой наклон по сравнению с кривыми в HCl и HBr.

Scanned by TapScanner

Для выяснения зависимости между строением двойного слоя и перенапряжением было изучено влияние нейтральных солей. К растворам H_2SO_4, HCl, HBr добавлялись соответственно $La_2(SO_4)_3$, $LaCl_3$ и $LaBr_3$. Как видно из рис. 3, в верхней части кривых наблюдается рост перенапряжения и тем сильнее, чем более разведен раствор; в начальной части кривых добавление солей вызывает снижение перенапряжения. Кривые в чистой кислоте и в кислоте с солью пересекаются (рис. 3). Кривые с добавлением солей, как и в растворах чистых кислот H_2SO_4, HCl, HBr, практически совпадают друг с другом.

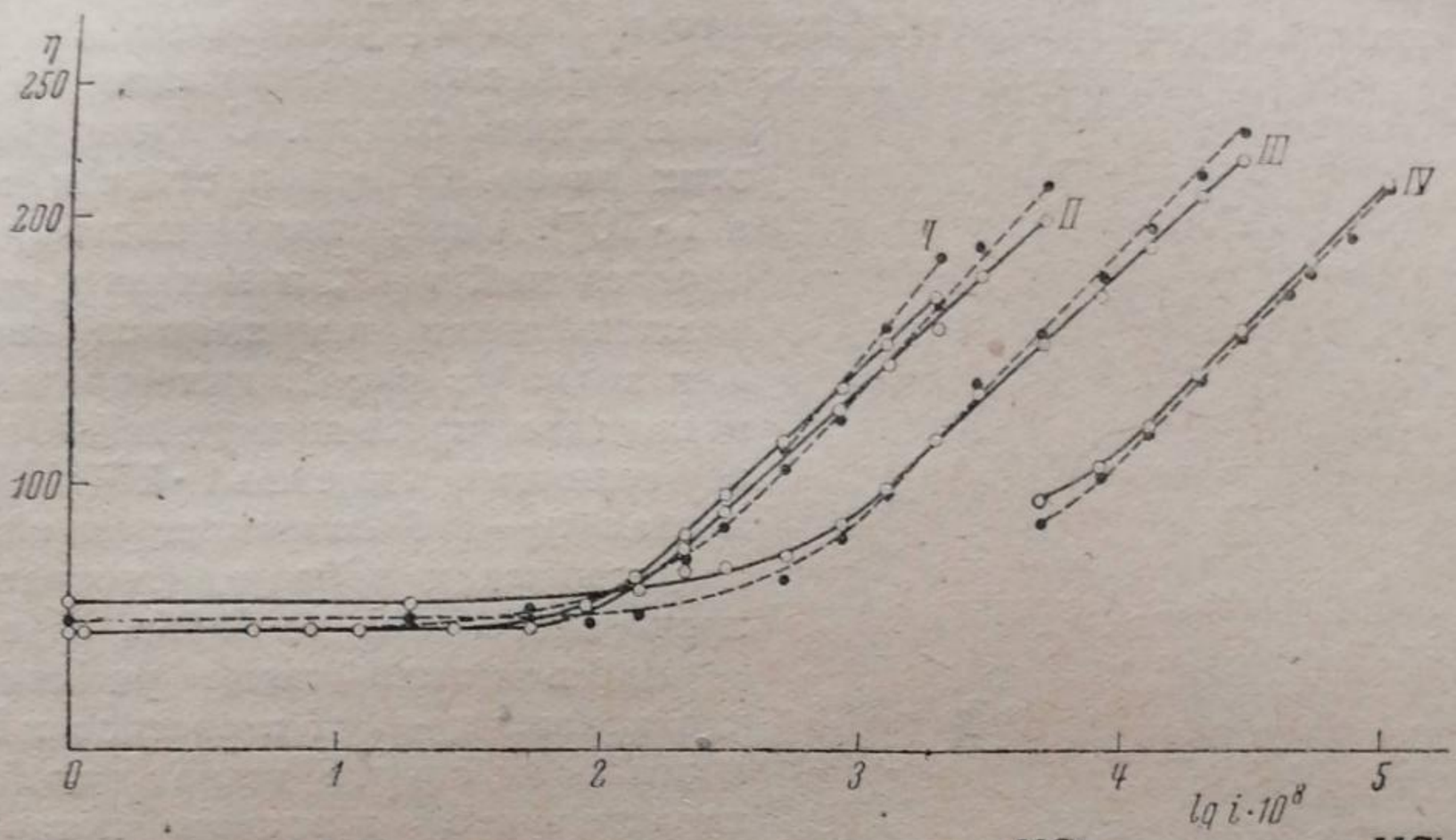

Рис. 3. Влияние $LaCl_3$ на перенапряжение в растворах HCl: o — растворы HCl; • — растворы HCl, с добавлением $1 \cdot 10^{-3}$ N $LaCl_3$; I — 0,0015 N HCl; II — 0,0012 N HCl; III — 0,085 N HCl; IV — 0,90 N HCl

Анализируя полученные экспериментальные данные, можно сделать следующие выводы. Перенапряжение на никеле в кислотах для широкого интервала концентраций не может быть, очевидно, объяснено одним каким-либо механизмом. В области концентраций от 0,01 N до 1 N, где при десятикратном разбавлении перенапряжение увеличивается, примерно, на 58 mV, имеет место электрохимический механизм перенапряжения, связанный с кинетикой разряда ионов водорода в первой или же во второй стадии разряда [1]. В пользу этого предположения говорит не только характер зависимости от концентрации, но и ряд других факторов. Так, более крутой наклон кривых с повышением концентрации (b меняется от 0,093 до 0,103 при переходе от $1 \cdot 10^{-3}$ N раствора HCl к 1 N) обусловлен зависимостью перенапряжения от величины диффузной части двойного слоя или, соответственно, ζ-потенциала.

Из уравнения [4]

$$\eta = \zeta + \frac{2RT}{F} \ln i - \text{const}$$

получается

$$\frac{\partial \eta}{\partial \ln i} = \frac{\partial \zeta}{\partial \ln i} + \frac{2RT}{F},$$

где $\frac{\partial \zeta}{\partial \ln i} < 0$ и, следовательно, наклон кривой меньше, чем $2{,}3\frac{2RT}{F}$. С повышением концентрации эта поправка уменьшается и наклон кривой стремится к $2{,}3\frac{2RT}{F}$. Влияние ζ-потенциала сказывается также на росте перенапряжения в присутствии нейтральных солей [4]. Величина этого эффекта, наблюдаемого на опыте, сравнивалась с рассчитанной по теории Штерна [5]. В 0,001 N HCl при плотности тока $1{,}89 \cdot 10^{-5}$ А/см^2 ζ-потенциал из опытных данных равен 14 mV, а рассчитанный по Штерну — 25 mV.

Scanned by TapScanner

Здесь, как и на ртути, полученная из опыта величина ζ-потенциала ниже рассчитанной по Штерну [4]. Это расхождение было подробно рассмотренно в работе Левиной и Заринского [6], где оно объяснялось схематичностью теории Штерна.

Таким образом для области концентрации от 0,01 N до 1 N в пользу электрохимического механизма перенапряжения говорит как концентрационная зависимость, так и уменьшение коэффициента b с ростом концентрации, а также изменение перенапряжения в присутствии нейтральных солей. Все эти явления не могут быть объяснены рекомбинационной теорией.

В последнее время Гориути, Окамото и Хирота [7], пользуясь методом переходного состояния, дали новое теоретическое обоснование рекомбинационной теории. С точки зрения этих авторов, при плотности тока в $1 \cdot 10^{-5}$ А/см^2, должен иметь место „предельный ток“, и кривая $\eta - \lg i$ должна резко подниматься вверх. Как видно из рис. 1, даже при плотности тока, превышающей в 1000 раз эту величину, а именно $1 \cdot 10^{-2}$ А/см^2, кривая $\eta - \lg i$ сохраняет линейный ход и никаких признаков появления предельного тока не наблюдается.

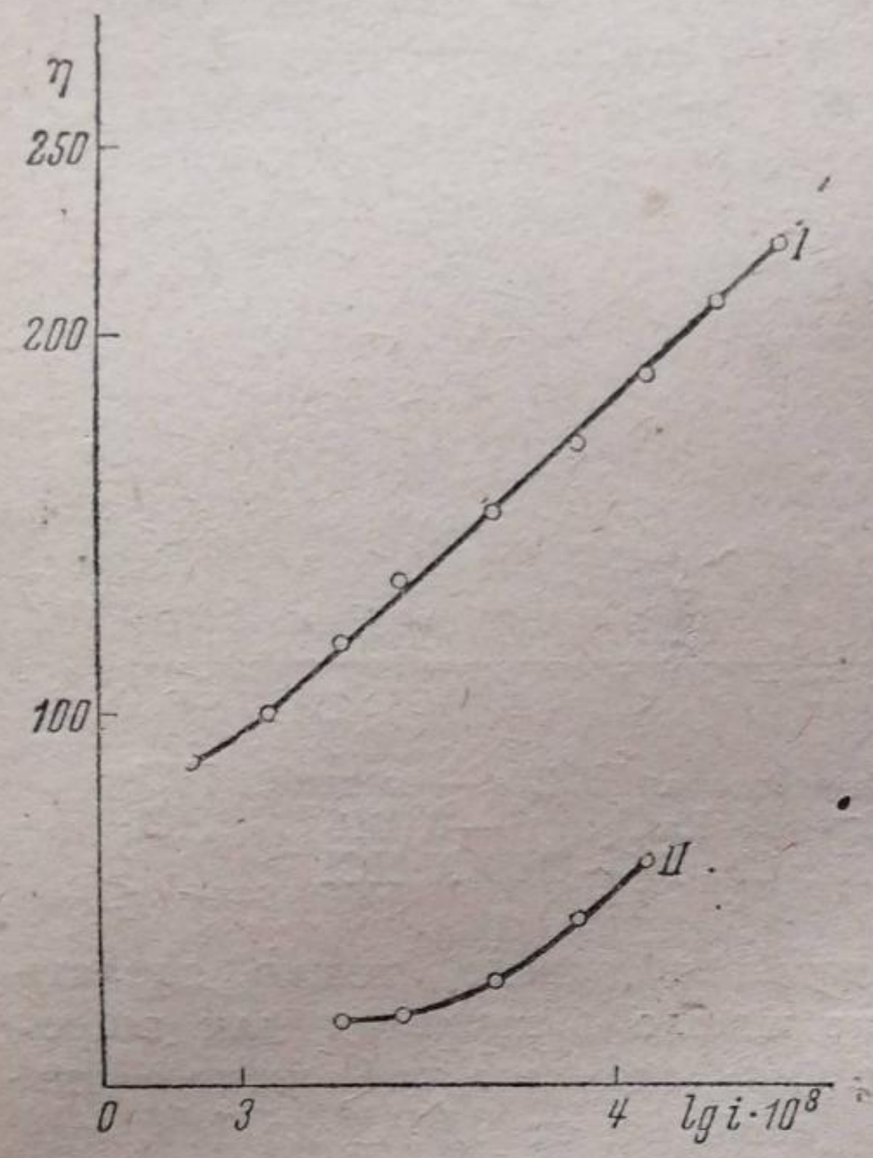

Рис. 4. *I* — водный раствор 0,085 *N* HCl; *II* — раствор 0,08 *N* HCl в этиловом спирте

Здесь можно также упомянуть, что кривые $\eta - \lg i$ в растворах HCl в этиловом спирте имеют такой же характер, что и в водных растворах, но лежат на 128 mV ниже (рис. 4). Как показали Левина и Зильберфарб [2], на ртути снижение перенапряжения в этих условиях такого же порядка; оно составляет 160 mV.

Что касается разбавленных растворов, начиная с 0,001 N и выше, то наблюдаемая на опыте независимость перенапряжения от концентрации сама по себе не является достаточным признаком для установления механизма перенапряжения. Независимость перенапряжения от pH раствора находится в согласии с рекомбинационным механизмом. Однако в этом случае, по расчетам Гориути и Окамото [7], следовало бы ожидать при $1 \cdot 10^{-5}$ А/см^2 появления „предельного тока“.

С другой стороны, если бы имел место электрохимический механизм, то независимость перенапряжения от концентрации могла бы наблюдаться только в растворах чистых кислот; в присутствии же избытка нейтральной соли перенапряжение уже не должно оставаться неизменным, а при разбавлении в десять раз должно возрасти на 58 mV, как это было показано на ртутном катоде Левиной и Заринским [6]. Наши данные для концентраций ниже 0,01 N не подтверждают этого вывода. К сожалению, в растворах более разбавленных, чем 0,001 N, т. е. в области, где наблюдается независимость перенапряжения от концентрации, в растворах чистой кислоты не удалось изучить влияния солей, а также выяснить вопрос о „предельном токе“. Вследствие низкой электропроводности растворов в этом интервале концентрации, сужается область изучаемых плотностей тока, и поэтому не удавалось дойти до точек пересечения кривых $\eta - \lg i$ в чистой кислоте и с добавлением соли, а также произвести измерения при высоких плотностях тока, при которых можно было ожидать появления „предельного тока“.

Scanned by TapScanner

В силу этих соображений вопрос о механизме перенапряжения в области растворов от 0,001 N и более разбавленных остается пока открытым. Выяснение его предполагается вести путем изучения кинетики обмена дейтерия на никеле в разбавленных растворах.

В заключение остановимся на вопросе влияния природы анионов на перенапряжение.

Как показали Иофа, Кабанов, Кучинский, Чистяков [8], а также Иофа [9], в случае ртутного катода специфическая адсорбция Cl' и Br' ионов сильно понижает величину перенапряжения, в особенности в области слабых токов. В нормальных растворах HCl и HBr этот эффект сказывается очень сильно, а для HBr он заметен даже в 0,1 N растворе.

Таким образом естественно ожидать, что из хода кривых $\eta - \lg i$ можно делать заключения о капиллярно-активных свойствах различных анионов. Это представляется особенно интересным по отношению к никелю, так как в литературе такие сведения отсутствуют в силу трудности непосредственных измерений. Как показывает рис. 2, кривые в H_2SO_4, HCl и HBr совпадают, что свидетельствует о том, что на никеле, в противоположность ртути, специфическая адсорбция Cl' и Br' ионов отсутствует. Здесь уместно будет остановиться еще подробнее на выяснении характера влияния нейтральных солей на перенапряжение. Как отмечалось выше, кривые $\eta - \lg i$ в чистой кислоте и с добавлением солей пересекаются. В области сравнительно высоких значений плотностей тока перенапряжение выше, чем в чистой кислоте, в области же малых значений — ниже. Подобный факт можно было бы объяснить тем, что точка нуля заряда никеля лежит в области перенапряжения и соответствует пересечению кривых в чистой кислоте и с солью. Факт совпадения этих точек (рис. 3) в H_2SO_4, HCl и HBr в свою очередь свидетельствует об отсутствии специфической адсорбции ионов Cl' и Br' на никеле. Определение положения точки нуля заряда на никеле из кривых $\eta - \lg i$ представляет существенный интерес, поскольку непосредственных измерений этой величины нет [1].

Однако следует отметить, что определение точки нуля при одной концентрации не вполне хорошо согласуется с данными, получаемыми при других концентрациях. Так, если для 0,0015 N раствора HCl значение потенциала точки нуля равно $-0{,}163 - 0{,}118 = -0{,}281$ V (0,118 V — значение перенапряжения в точке пересечения кривых в чистой кислоте и с солью; $-0{,}163$ V — потенциал водородного электрода в 0,0015 N HCl по отношению к нормальному водородному электроду), то при отсутствии специфической адсорбции для 0,012 N HCl потенциал точки нуля должен равняться $-0{,}281$ V, т. е. кривые в чистой кислоте и в кислоте с солью должны пересекаться при величине перенапряжения $-0{,}111 - (-0{,}281) = 0{,}170$ V ($-0{,}111$ V потенциал водородного электрода в 0,012 N HCl по отношению к нормальному водородному электроду). В действительности точка пересечения лежит при $\eta = 0{,}143$ V, т. е. при значении потенциала на 27 mV более положительном, чем это следовало ожидать. Собственно определение точки нуля из пересечения кривых в чистой кислоте и с солью, в иных случаях, недостаточно точно и ее приходится брать как среднюю из близко лежащих точек, примерно в пределах 30 mV. Это расхождение делается более заметным при переходе в область более концентрированных растворов. Так, уже в 0,085 N HCl потенциал точки нуля, найденный из опыта, оказывается смещенным на 90 mV в положительную сторону по сравнению со значением, которое получено, если принять за точку нуля пересечение кривых в 0,001 N HCl. Причины этого расхождения остаются неясными.

---

[1] Попытка Меллера [10] определить ее измерением величины краевого угла не дала надежных результатов.

Scanned by TapScanner

Выводы

1. Измерено перенапряжение водорода на никеле в растворах H_2SO_4, HCl и HBr, в интервале концентраций от 1 N до $5 \cdot 10^{-5}$ N и в области плотностей тока от $1 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ А/см^2.

2. Начальные части кривых $\eta - \lg i$ имеют почти горизонтальный ход; в области более высоких плотностей тока кривые подчиняются уравнению Тафеля $\eta = a + b \lg i$ (с коэффициентом b, равным 0,093—0,103) и сохраняют линейный ход во всем измеренном интервале. По-явление „предельного тока“ не наблюдается.

3. Для концентраций от 0,01 N до 1 N наблюдаемая зависимость перенапряжения от концентрации свидетельствует о наличии электро-химического механизма перенапряжения, связанного с кинетикой раз-ряда ионов водорода. В области более разбавленных растворов пере-напряжение не изменяется с концентрацией.

4. Показано, что перенапряжение водорода на никеле имеет одина-ковое значение в растворах H_2SO_4, HCl и HBr. В пределах изученных концентраций специфическая адсорбция Cl' и Br' ионов на никеле не наблюдается.

Выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за предложение темы и внимательное отношение к работе.

Москва
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Отдел поверхностных явлений

Поступило в редакцию
29 октября 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. П. Луковцев, С. Левина и А. Фрумкин, Журнал физич. химии, **13**, 916, 1939.
2. S. Lewina a. M. Silberfarb, Acta Physicohimica URSS, **4**, 275, 1936.
3. F. Bowden a. E. Rideal, Proc. Roy. Soc., London, **A 120**, 86, 1928.
4. A. Frumkin, Z. physik. Chem., **A 164**, 121, 1933.
5. O. Stern, Z. Elektrochem., **30**, 508, 1924.
6. С. Левина и В. Заринский, Журнал физич. химии, **10**, 586, 1937.
7. G. Okamoto, J. Horiuti a. K. Hirota, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., **29**, 223, 1936.
8. З. Иофа, Б. Кабанов, Е. Кучинский, Ф. Чистяков, Журнал физич. химии, **13**, 1105, 1939.
9. З. Иофа, Журнал физич. химии, **13**, 1435, 1939.
10. H. Möller, Z. physik. Chem., **65**, 226, 1908.

Scanned by TapScanner