

И. П. ТВЕРДОВСКИЙ и Ж. Л. ВЕРТ

**АДСОРБЦИЯ И РАСТВОРЕНИЕ ВОДОРОДА ДИСПЕРСНЫМИ
НИКЕЛЬ-ПАЛЛАДИЕВЫМИ СПЛАВАМИ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 12 XI 1952)

Сорбция водорода никель-палладиевыми сплавами в дисперсном виде при обычной температуре не исследована. Имеется лишь указание Грэма (1) для случая компактных образцов Pd — Ni, что введение 50% Ni в сплав уменьшает растворимость водорода в нем почти в 7 раз.

В настоящей работе методом кривых заряжения исследовались адсорбция и растворение водорода Ni — Pd электродами различного состава, полученными электрохимическим путем в дисперсном виде. Применявшаяся нами методика измерения описана ранее (2).

Химически чистые исходные соли дополнительно очищались двойной перекристаллизацией, а раствор КОН готовился разложением бидистиллятом амальгамы калия. Покрытие электрода чернью, состоящей из сплава Ni — Pd, производилось электролитическим путем при плотности тока 70 ма/см² из ванны, содержащей PdCl₂ · 2H₂O и NaNO₂ в смеси с NiSO₄ · 7H₂O и (NH₄)₂SO₄ и подкисленной H₂SO₄.

Никелирование производилось при плотности тока 1 а/см². Вес осадка определялся по разности веса электрода до и после осаждения. Каждый раз после снятия кривой заряжения чернь растворялась в царской водке и Pd осаждался диметилглиоксимом, а никель определялся по Чугаеву. Состав сплавов везде выражен в атомных процентах. Опыты производились в термостате при температуре 20,0 ± 0,2°. Плотность поляризующего тока при измерении кривых заряжения составляла 1,5 · 10⁻⁴ а/см². Для электродов, содержащих > 20% Ni в сплаве, поляризация производилась при D_к = 5,0 · 10⁻⁵ а/см².

На рис. 1 изображена полная кривая заряжения черного никелевого электрода, измеренная в 0,8 N КОН. На оси абсцисс отложено количество электричества Q в кулонах, на ординате — потенциал электрода φ в вольтах. На всех последующих рисунках φ выражен в милливольтках.

После пологой задержки, доходящей до 0,3 в, начинается крутой подъем, который при 0,6 в немного изменяет наклон. При 1,3 в на кривой появляется горизонтальный участок, соответствующий, по видимому, фазовому образованию Ni₂O₃, и затем участок выделения кислорода. Если принять, что первая задержка на кривой обусловлена только десорбцией водорода, то количество поглощаемого газа для активных образцов никелевых электродов составляет 0,09—0,10 $\frac{\text{г-ат. H}}{\text{г-ат. Ni}}$. Предположе-

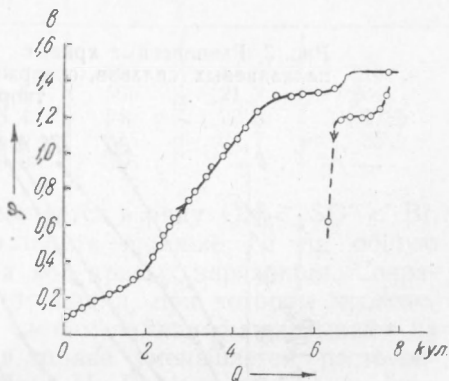


Рис. 1. Кривая заряжения черного Ni-электрода в 0,8 N растворе КОН

ние об исключительно адсорбционном характере связывания водорода на никеле, исходя из соотношения 1 атом Н на 4 атома Ni ⁽³⁾, приводит к расчетной величине, которая в 250 раз меньше опытной. Размер ребра монокристалла активной никелевой черни, согласно данным рентгено-анализа, принимался равным 310 Å ⁽⁴⁾.

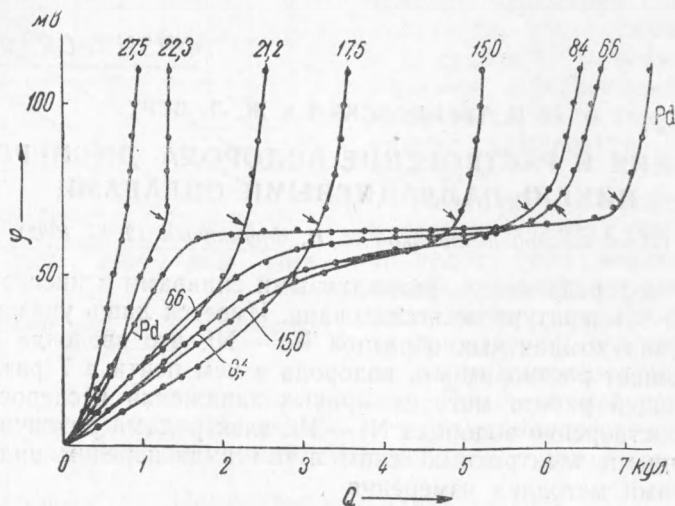


Рис. 2. Равновесные кривые заряжения палладия и никель-палладиевых сплавов, содержащих < 27% Ni в 0,8 N растворе KOH

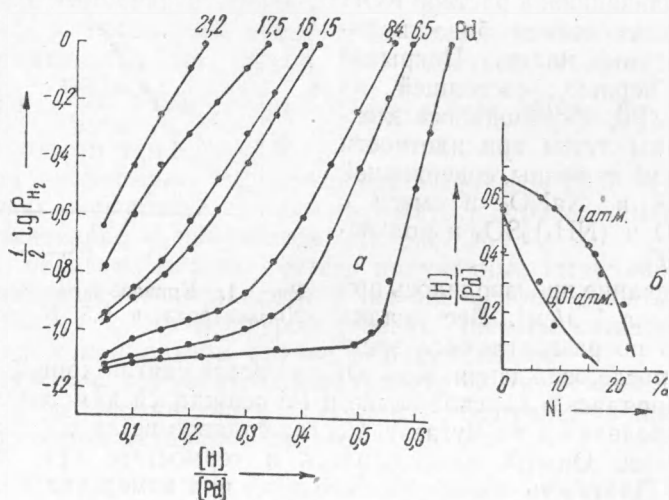


Рис. 3. Изотермы и изобары растворения водорода в палладий-никелевых сплавах

Следует отметить, что кривая заряжения дает суммарный заряд, расходуемый на удаление водородной пленки и окисление электрода. В работах по исследованию никелевого электрода методом кривых заряжения ⁽⁵⁻⁷⁾ уже отмечалось, что в области потенциалов, близких к обратимому водородному, на $\varphi - Q$ -кривых, имеет место наличие водородной задержки. Однако все же твердо не установлено, имеем ли мы в этом случае поверхность, совершенно свободную от адсорбированного кислорода.

Результаты наших исследований показывают, что при анодной поляризации посадка кислорода на никеле начинается уже при потенциале, приблизительно на 30 мв более анодном, чем обратимый водородный по-

тенциал; введенный анодной поляризацией сравнительно небольшой положительный заряд полностью не удаляется с поверхности электрода при катодной поляризации, аналогично тому, как это наблюдалось на гладком Ni-электроде (7). Этот факт свидетельствует о том, что разграничение катодной и анодной областей на кривых заряжения Ni и сплавов Ni—Pd (по крайней мере, богатых содержанием Ni) не может быть осуществлено с той однозначностью, какая обычно реализуется на Pt и Rh и их сплавах с палладием (2, 8).

Влияние никеля на растворимость водорода в сплавах Pd—Ni представлено на рис. 2 семейством равновесных кривых, измеренных в 0,8 M растворе KOH. Эти кривые относятся к сплавам различного состава и приведены к навеске 0,01 г Pd. Здесь, как и на всех последующих рисунках, цифры над кривыми указывают количество Ni в сплаве, выраженное в атомных процентах. Стрелки на кривых показывают приблизительное положение границы, разделяющей области растворения и адсорбции водорода. Как и в случае Pd—Rh-сплавов (8), кривые заряжения смешанных палладиево-никелевых осадков до определенного потенциала совпадают друг с другом в равновесных условиях, отличаясь только

Таблица 1

Ni в сплаве в ат. %	H ₂ в мг в 100 г сплава	Ni в сплаве в ат. %	H ₂ в мг в 100 г сплава
0	663	17,5	278
6,6	569	21,2	204
8,4	544	22,3	97,5
15,0	375	24,7	35,0
16,0	356	—	—

на величину перенапряжения, а начиная с $\varphi = 65—75$ мв расходятся, т. е. появляются участки, зависящие и не зависящие от природы электролита. Кривые, измеренные в растворах KOH и подщелоченных растворах K₂SO₄ и KBr, позволили произвести разграничение областей адсорбции и растворения. Специфическая адсорбция анионов на Ni—Pd-электроде меняется в ряду: OH < SO²⁻ < Br.

На равновесных кривых можно проследить влияние Ni на общую растворимость водорода в сплавах и на ход кривых заряжения. Сокращение кривых по длине и снижение потенциала, при котором происходит удаление водорода, по сравнению с чистым палладием указывают на то, что с увеличением содержания Ni в сплаве уменьшается растворимость водорода и ослабляется связь Me—H. Горизонтальные участки на кривых сохраняются с несколько иными наклонами для сплавов, содержащих 6,6; 8,4 и 15% Ni; для 16% Ni заметен только небольшой изгиб, который полностью исчезает в сплаве, содержащем более 17%. Петля гистерезиса, указывающая на двухфазное растворение водорода, наблюдается в сплавах, содержащих до 22% Ni. На рис. 2 приведена кривая для чистого Pd. Ход этой кривой является типичным для такого электрода и связан с фазовым $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращением (9).

В табл. 1 приведено количество водорода, поглощенного Ni—Pd-сплавами при 20°.

Из кривых заряжения по формуле Нернста вычислены изотермы растворения водорода в сплавах при 20° (см. рис. 3 а). На рис. 3 б приведены изобары растворения водорода для 0,01 и 1 атм. Данные измерений магнитной восприимчивости показывают, что Pd снижает свой парамагнетизм до нуля при прибавлении к нему 0,55 г-ат. водорода на 1 г-ат. Pd (10). Следовательно, можно предположить, что в чистом Pd содержится $\approx 45\%$ нейтральных атомов и 55% ионов Pd⁺, которые нейтрализуются при введении в Pd водорода с одновременным образованием протонов H⁺. Тот же эффект снижения парамагнетизма достигается при введении в Pd до 60% серебра, меди или золота (11, 12).

В случае чистого Pd при [H]/[Pd] = 0,55 в системе Pd—H почти полностью исчезает α -фаза. Однако после этого растворяется еще довольно значительное количество водорода, соответствующее линейному

участку на кривой заряжения. Обозначим это дополнительное количество растворенного водорода в β -фазе через $[H]_1/[Pd]$. Если учесть, что

Таблица 2

Ni в ат. %	$[Ni]/[Pd]$	$[H]/[Pd]$	$[H]_1/[Pd]$	$[H]_2/[Pd]$	$[H]_2 + 1,74 [Ni]/[Pd]$
0	—	0,661	0,123	0,538	0,538
6,6	0,071	0,595	0,177	0,418	0,546
8,4	0,093	0,561	0,175	0,376	0,539
13,6	0,158	(0,353)	(0,102)	0,251	0,528
15,0	0,178	0,422	0,191	0,231	0,543
16,0	0,190	0,399	0,198	0,201	0,534
17,5	0,215	0,333	0,163	0,170	0,546
21,2	0,269	0,226	0,146	0,080	0,551
22,3	0,287	0,073	0,038	0,035	0,537

вводимые добавки в Pd сказываются и на составе β -фазы, то при выяснении роли Ni, растворенного в Pd, целесообразно учитывать не весь

водород, поглощенный сплавом, а лишь то количество, которое десорбируется на участке кривой заряжения, расположенном между ее начальной прямолинейной частью (область β -фазы) и вертикальным загибом, обозначенным стрелками на кривых. Обозначим количество водорода, соответствующего этому участку кривой заряжения, через $[H]_2/[Pd]$.

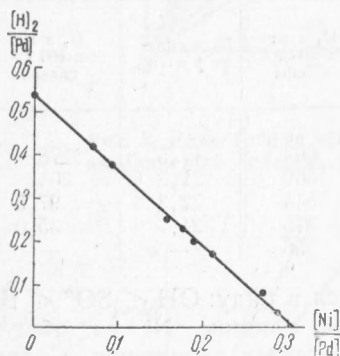


Рис. 4. Кривая зависимости $[H]_2/[Pd]$ от $[Ni]/[Pd]$

Соответствующие данные о распределении сорбированного водорода на различных участках кривых заряжения в зависимости от содержания Ni в сплаве приведены в табл. 2, а на рис. 4 показана зависимость $[H]_2/[Pd]$ от $[Ni]/[Pd]$. Полученные значения хорошо укладываются на прямую линию; при этом оказывается, что 0,307 г-ат. Ni эквивалентны 0,535 г-ат. H и в пределах

двухфазной области сумма $\frac{[H]_2}{[Pd]} + \frac{0,535 [Ni]}{0,307 [Pd]}$ остается постоянной, давая среднее значение 0,54.

Полученный результат указывает на то, что в сплавах Pd — Ni, содержащих >23% Ni, должен исчезнуть второй участок $[H]_2/[Pd]$ на кривой и вся водородная задержка выродится в почти прямую линию, что в действительности и наблюдается на кривых заряжения.

Таким образом, показано, что, аналогично водороду, введение Ni в Pd (в расчете на г-ат. Pd) линейно уменьшает количество Pd⁺-ионов в последнем.

Государственный институт
прикладной химии

Поступило
23 X 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. Грахам, *Ann. Chem.*, **152**, 168 (1869). ² А. Стеценко, И. Твердовский, *ЖФХ*, **26**, 647 (1952). ³ С. Davisson, L. Germer, *Phys. Rev.*, **30**, 705 (1927). ⁴ Ю. Кондрашев, И. Твердовский, *Ж. Верт, ДАН*, **78**, 729 (1951). ⁵ Г. Деборин, Диссерт., Физ.-хим. ин-т им. Карпова, 1941. ⁶ А. Волчкова, Л. Антонов, А. Красильщиков, *ЖФХ*, **23**, 714 (1949). ⁷ А. Раков, Т. Борисова, Б. Эршлер, *ЖФХ*, **22**, 1390 (1948). ⁸ И. Твердовский, А. Стеценко, *ДАН*, **84**, 997 (1952). ⁹ А. Фрумкин, Н. Аладжалова, *ЖФХ*, **18**, 493 (1944). ¹⁰ B. Svenssen, *Ann. Phys.*, (5) **18**, 209 (1933). ¹¹ E. Vogt, *Ann. Phys.*, (5), **14**, 1 (1932). ¹² B. Svenssen, *ibid.*, (5), **14**, 699 (1932).