

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Я. БУНЭ и Я. М. КОЛОТЫРКИН

**ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ АНИОНОВ НА КИНЕТИКУ ВЫДЕЛЕНИЯ
ВОДОРОДА НА СВИНЦОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ**

(Представлено академиком В. А. Каргиным 2 VIII 1954)

При исследовании кинетики выделения водорода на свинце нами было установлено ⁽¹⁾, что в некоторой области потенциалов, близкой к точке нулевого заряда электродного металла, наблюдается значительное изменение зависимости скорости этой реакции от потенциала. Переход из области высоких катодных поляризаций, соответствующей отрицательному заряду поверхности электрода, в область поляризаций, соответствующую положительному заряду, сопровождается снижением перенапряжения. При потенциалах, лежащих отрицательнее и положительнее области спада, зависимость между перенапряжением и плотностью поляризующего тока соответствует тафелевскому уравнению с различными, однако, значениями постоянной a .

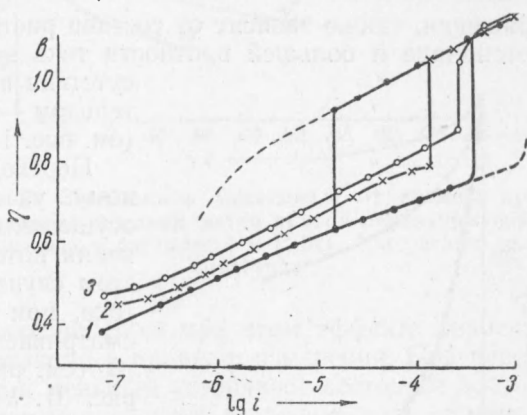


Рис. 1.

В дальнейшем аналогичные результаты были получены также на кадмиевом и таллиевом электродах ^(2, 3).

Было высказано предположение, что наблюдаемое снижение перенапряжения является следствием изменения строения границы раздела металл — раствор в результате адсорбционно-химического взаимодействия поверхностных атомов металла с анионами раствора. Это предположение, однако, нуждалось в дополнительном экспериментальном подтверждении.

В настоящей работе исследовалось влияние анионного состава раствора на кинетику выделения водорода в широкой области потенциалов и кинетику изменения перенапряжения во времени. Изучалось также влияние температуры на скорость снижения перенапряжения при переходе из области высоких в область низких поляризаций.

Примененная в настоящей работе методика исследования не отличалась от описанной ранее ^(1, 2). Измерения проводились с гладкими свинцовыми электродами, готовившимися из спектрально чистого свинца. Особое внимание уделялось очистке раствора от следов кислорода и других деполяризаторов, а также от посторонних примесей.

На рис. 1 приведены стационарные (медленно снятые) кривые перенапряжения водорода, полученные в 1 *n* растворах H_2SO_4 (1), HCl (2), а также в растворе 1 *n* $H_2SO_4 + 0,1$ *n* KJ (3). Верхние линейные участки

этих кривых практически совпадают между собой, что указывает на независимость перенапряжения водорода от анионного состава раствора в области высоких плотностей тока. В области поляризаций, соответствующей нижним линейным участкам кривых, переход в ряду $\text{SO}_4'' < \text{Cl}' < \text{J}'$ сопровождается заметным увеличением перенапряжения. Величина потенциала φ_c и плотности тока J_c , при которых начинается снижение перена-

Таблица 1

Состав и концентрация раствора	Т-ра в °C	J_c в а/см ²	φ_c в в	Перенапряжение при $i = 1 \cdot 10^{-6}$ в а/см ²
1 н $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,1$ н KJ	20	$5,7 \cdot 10^{-4}$	-1,165	0,690
1 н HCl	20	$1,0 \cdot 10^{-4}$	-1,050	0,660
1 н H_2SO_4	20	$1,0 \cdot 10^{-5}$	-0,950	0,620
1 н H_2SO_4	40	$5,0 \cdot 10^{-5}$	-1,000	—
1 н H_2SO_4	60	$8,0 \cdot 10^{-4}$	-1,050	—

пряжения, также зависит от состава раствора. При более отрицательном потенциале и большей плотности тока это снижение начинается в присутствии ионов иода и при менее отрицательном — в растворе серной кислоты (см. рис. 1 и табл. 1).

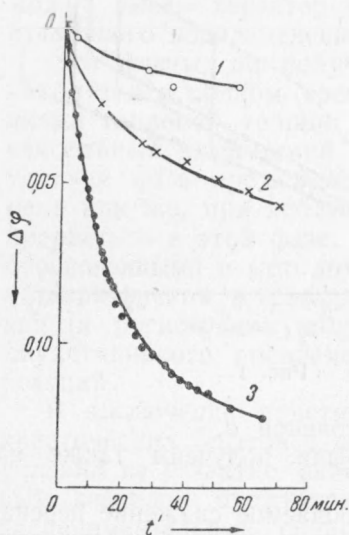


Рис. 2. Зависимость потенциала от времени при переходе с верхней ветви кривой перенапряжения на нижнюю в растворах: 1—1 н H_2SO_4 ; 2—1 н HCl ; 3—1 н $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,1$ н KJ

Переход от верхнего к нижнему линейному участку поляризационной кривой осуществляется медленно. Скорость изменения потенциала во времени зависит в этом случае от плотности поляризующего тока, при которой осуществляется рассматриваемый переход, от состава раствора (см. рис. 2) и от температуры (см. рис. 3). Уменьшение плотности тока, повышение температуры и переход в ряду $\text{SO}_4'' < \text{Cl}' < \text{J}'$ сопровождается увеличением скорости спада перенапряжения. Как видно из табл. 1, повышение температуры приводит также к смещению φ_c в сторону отрицательных значений.

Рассматриваемое изменение кинетики выделения водорода оказывается вполне обратимым в том смысле, что последующая поляризация электрода при высоких плотностях тока приводит к повышению перенапряжения до исходного значения, соответствующего верхней ветви поляризационной кривой. Скорость обратного перехода зависит, однако, не только от плотности тока, температуры и состава раствора, но и от потенциала предварительной поляризации электрода в области плотностей тока, соответствующей положению нижнего линейного участка $\eta - \lg i$ кривой: чем положительнее величина этого потенциала, тем медленнее осуществляется последующий переход с нижней ветви поляризационной кривой на верхнюю.

Отмеченная обратимость рассматриваемого эффекта свидетельствует об адсорбционной природе процесса, обуславливающего резкое увеличение скорости выделения водорода при переходе от отрицательной к положительно заряженной поверхности электродного металла. Наблюдаемая зависимость потенциала и плотности тока, соответствующих началу

снижения перенапряжения, а также скорости этого снижения и величины перенапряжения в области малых плотностей тока от природы электролита указывает на то, что адсорбирующимися частицами в этом случае являлись присутствующие в растворе анионы. Судя по характеру зависимости скорости снижения перенапряжения от температуры, можно сделать вывод, что адсорбция анионов на свинце осуществляется с заметной энергией активации.

Можно, таким образом, сделать вывод, что верхний линейный участок поляризационной кривой характеризует собой зависимость скорости выделения водорода от потенциала на чистой поверхности свинца, а нижний — на поверхности, заполненной адсорбированными анионами.

В области высоких катодных поляризаций величина перенапряжения не зависит от времени: при каждой плотности тока потенциал устанавливается быстро и в дальнейшем не меняется со временем. В некоторой

области поляризаций, соответствующей положению нижнего линейного участка кривой, величина потенциала зависит не только от плотности поляризующего тока, но и от времени. Устойчивое значение потенциала при каждой данной плотности тока устанавливается в этом случае только после продолжительной поляризации. Подобно тому, как это было установлено ранее для губчатого свин-

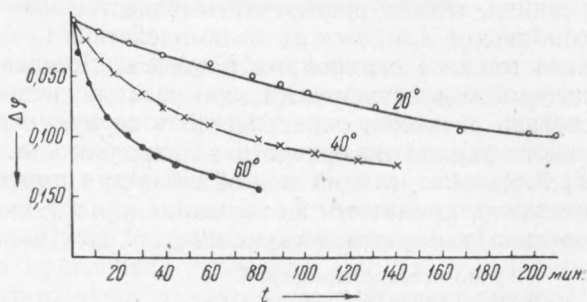


Рис. 3. Зависимость потенциала от времени при переходе с верхней ветви кривой перенапряжения на нижнюю в растворе 1 н H_2SO_4 при разных температурах

цового электрода (⁴), знак наблюдавшегося при этом эффекта зависит от направления изменения поляризации в процессе измерения. При переходе от больших плотностей тока к меньшим устойчивое состояние достигается в результате повышения перенапряжения, а при переходе от меньших к большим — в результате его снижения.

Наблюдаемая зависимость перенапряжения от времени в области поляризаций, соответствующей положительному заряду электродной поверхности, обусловлена, вероятно, зависимостью состояния активированно-адсорбированных анионов от потенциала электрода. Судя по отмеченной выше зависимости скорости перехода с нижней ветви поляризационной кривой на верхнюю от потенциала предварительной поляризации электрода, можно сделать вывод, что смещение потенциала в сторону положительных значений сопровождается упрочнением связи адсорбированных анионов с поверхностными атомами металла. Упрочнение это, как следует из изложенного, сопровождается некоторым повышением перенапряжения водорода.

Адсорбция анионов на поверхности металла может вызывать, таким образом, как понижение, так и повышение перенапряжения. Первый эффект обусловлен, вероятно, накоплением анионов на поверхности, а второй — упрочнением адсорбционной связи. Очевидно, что в зависимости от соотношения между этими двумя эффектами результирующее влияние адсорбции анионов на скорость электродной реакции может проявляться как в увеличении, так и в уменьшении последней. Действительно, из имеющихся в литературе данных известно, например, что адсорбция ионов иода сопровождается заметным снижением перенапряжения водорода на ртути (⁵) и повышением на железе (⁶).

Очевидно также, что порядок взаимного расположения анионов по их влиянию на перенапряжение водорода может меняться при переходе

от одного к другому и не всегда должен совпадать с порядком их расположения по адсорбируемости. Действительно, судя по кинетике спада перенапряжения и величинам потенциалов, при которых этот спад начинался, исследованные нами анионы по их адсорбируемости на свинце могут быть расположены в следующий ряд: $J' > Cl' > SO_4''$. В то же время наибольшее снижение перенапряжения, которым сопровождается переход от высоких к низким плотностям тока, наблюдается в растворе чистой серной кислоты, а наименьшее — в растворе, содержащем ионы иода. Очевидно, что в присутствии ионов иода, с самого начала адсорбирующихся на свинце достаточно прочно, второй эффект (повышение перенапряжения) проявляется сильнее, чем в присутствии в растворе только ионов SO_4'' или Cl' .

Из рассмотренных данных следует, таким образом, что кинетика выделения водорода, как, вероятно, и кинетика любой другой электродной реакции, может претерпевать существенные изменения в результате адсорбционно-химического взаимодействия поверхностных атомов электродного металла с анионами раствора. Положение области поляризаций, в которой скорость электродной реакции делается зависимой от анионного состава раствора, определяется в первую очередь положением точки нулевого заряда поверхности электродного металла (⁷). При исследовании электродных реакций в этой области поляризаций необходимо, следовательно, принимать во внимание как химическую природу электродного металла, так и химическую природу электролита.

(Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
28 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. М. Колотыркин, Н. Я. Бунэ, ЖФХ, 21, 581 (1947). ² Я. М. Колотыркин, Л. А. Медведева, ЖФХ, 25, 1355 (1951). ³ Я. М. Колотыркин, Л. А. Медведева, Тр. совещ. по электрохим., Изд. АН СССР, 1953, стр. 369. ⁴ Я. М. Колотыркин, ЖФХ, 20, 667 (1946). ⁵ З. Иофа, Б. Кабанов и др. ЖФХ, 18, 1105 (1939). ⁶ З. А. Иофа, Л. А. Медведева, ДАН, 69, 213 (1949). ⁷ Л. И. Антропов, ЖФХ, 25, 1494 (1951).