

## КИНЕТИКА КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛАХ I. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

© 2010 А. В. Введенский, И. А. Гуторов, Н. Б. Морозова

*Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия*

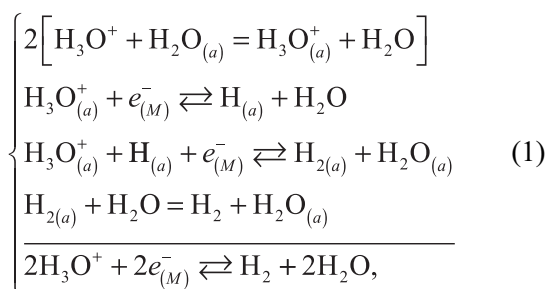
Поступила в редакцию: 22.07.2010 г.

**Аннотация.** Теоретически описана кинетика катодной реакции выделения водорода в стационарном режиме поляризации. В схеме процесса учтена возможность реализации стадии поверхностной диффузии ад-атома водорода. Получен ряд кинетических параметров, которые позволяют, при их сопоставлении с экспериментальными данными, определить маршрут и лимитирующую стадию. Выявлено влияние типа изотермы адсорбции атомарного водорода на катодный ток и адсорбционную псевдоемкость.

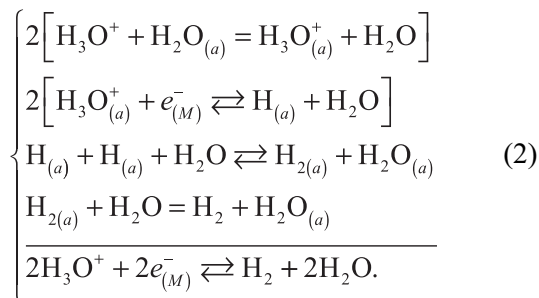
**Ключевые слова:** реакция выделения водорода, изотерма адсорбции, поверхностная диффузия.

### ВВЕДЕНИЕ

Реакция катодного выделения водорода уже более 100 лет находится в сфере внимания электрохимиков [1—10]. Процесс является каталитическим, в связи с этим не только его скорость, но и маршрут может радикально меняться при переходе от одного металла к другому. Выделяют два основных маршрута реакции выделения водорода (РВВ) из кислых водных сред: Фольмера-Гейровского:



либо по маршруту Фольмера-Тафеля:



Предполагается, что в общем случае на поверхности электрода могут адсорбироваться, хотя и в разной степени, не только атомарный водород, но

и молекулярный, а также ионы гидроксония. Иные компоненты раствора электролита рассматриваются как поверхностно неактивные. Символом  $(a)$  обозначен произвольный активный центр адсорбции на поверхности металла  $M$ ; природа и строение активного центра адсорбции в рамках феноменологического описания процесса РВВ не конкретизируется. Поверхность металла  $\Omega$  считается свободной от каких-либо труднорастворимых соединений (оксидов, основных солей, островковых образований ПАВ и т.д.), способных блокировать выделение водорода; величина  $\Omega$  остается неизменной в ходе всего процесса.

Какая-то часть адсорбированного атомарного водорода переходит в абсорбированное состояние и диффузионным путем уходит в глубь металла. Полагали, что этот канал удаления  $\text{H}_{(a)}$  гораздо менее эффективен в сравнении со стадией Тафеля или Гейровского, поэтому в данной работе он не включен в рассмотрение. В то же время предпринята попытка учесть возможность поверхностной диффузии ад-атома водорода между местом его образованием и точкой встраивания в растущий 3D-зародыш фазы  $\text{H}_2$ ; адгезия газовых пузырьков предполагается достаточно заметной.

Как правило, при теоретическом рассмотрении кинетики РВВ ограничиваются использованием ленгмюровской, гораздо реже — темкинской, модели адсорбции, что едва ли справедливо для твердых металлов, особенно при высоком заполнении. Поэтому основная задача данной работы

**Таблица 1.** Стандартная электрохимическая энергия Гиббса процесса активации РВВ

Стадия	Энергии активации
<i>F</i>	$\Delta\bar{G}_{\neq(F)}^0 = \Delta\tilde{G}_{\neq(F)}^0 + \alpha_F \left( \Delta G_{\text{H}}^0 - \Delta G_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 + F(E - E^0) - F\Psi_{\text{ОНР}} \right)$
	$\Delta\bar{G}_{\neq(F)}^0 = \Delta\tilde{G}_{\neq(F)}^0 - \beta_F \left( \Delta G_{\text{H}}^0 - \Delta G_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 + F(E - E^0) - F\Psi_{\text{ОНР}} \right)$
<i>G</i>	$\Delta\bar{G}_{\neq(G)}^0 = \Delta\tilde{G}_{\neq(G)}^0 + \alpha_G \left( \Delta G_{\text{H}_2}^0 - \Delta G_{\text{H}}^0 - \Delta G_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 + F(E - E^0) - F\Psi_{\text{ОНР}} \right)$
	$\Delta\bar{G}_{\neq(G)}^0 = \Delta\tilde{G}_{\neq(G)}^0 - \beta_G \left( \Delta G_{\text{H}_2}^0 - \Delta G_{\text{H}}^0 - \Delta G_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 + F(E - E^0) - F\Psi_{\text{ОНР}} \right)$
<i>T</i>	$\Delta\bar{G}_{\neq(T)}^0 = \Delta\tilde{G}_{\neq(T)}^0 + \alpha_T \left( \Delta G_{\text{H}_2}^0 - \Delta G_{\text{H}}^0 - \Delta G_{\text{diss}}^0 \right)$
	$\Delta\bar{G}_{\neq(T)}^0 = \Delta\tilde{G}_{\neq(T)}^0 - \beta_T \left( \Delta G_{\text{H}_2}^0 - \Delta G_{\text{H}}^0 - \Delta G_{\text{diss}}^0 \right)$

— установить, каким образом тип равновесной адсорбционной изотермы влияет на основные параметры РВВ: парциальные и полные вольтамперные характеристики, ток обмена, стационарное заполнение поверхности атомарным водородом, адсорбционную псевдоемкость, скорость спада перенапряжения после отключения катодной поляризации. В связи с этим рассмотрение проведено последовательно с использованием наиболее общей феноменологической изотермы адсорбции, а роль природы изотермы и энергии связи М–Н будет выявлена численным экспериментом.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ СТАДИЙ РВВ

Оценим энергию активации стадий Фольмера (*F*), Гейровского (*G*) и Тафеля (*T*) в схемах (1) и (2), исходя из феноменологического подхода Бренстеда — Поляни — Семенова, базирующегося на методе потенциальных кривых, в котором стандартная свободная электрохимическая энергия Гиббса  $\bar{G}^0$  рассматривается как функция координаты реакции  $\xi$ . Смысл  $\xi$  раскрывать не будем, главное, что в ходе ее изменения меняется и величина  $\bar{G}^0$ . По Бренстеду-Поляни-Семенову [11]:

$$\delta(\Delta\bar{G}_{\neq}^0) = \alpha\delta(\Delta\bar{G}^0), \quad (3)$$

где  $\Delta\bar{G}_{\neq}^0$  — стандартная электрохимическая энергия Гиббса процесса активации<sup>1</sup>,  $\Delta\bar{G}^0$  — стандартная электрохимическая энергия Гиббса реакции,  $\alpha$  — коэффициент Бренстеда ( $0 \leq \alpha \leq 1$ ), а  $\delta$  — символ вариации. Рассматривая  $\alpha$ , в первом приближении, как постоянную величину и интегрируя (3), полу-

<sup>1</sup> Всюду далее в обозначении стандартной электрохимической энергии Гиббса процесса активации горизонтальная черта опускается, для облегчения записи.

чим для прямой реакции любого активированного кинетически обратимого одностадийного процесса:

$$\Delta\bar{G}_{\neq}^0 = \Delta\tilde{G}_{\neq}^0 + \alpha\Delta\bar{G}^0, \quad (4)$$

а для обратной:

$$\Delta\bar{G}_{\neq}^0 = \Delta\tilde{G}_{\neq}^0 - \beta\Delta\bar{G}^0. \quad (5)$$

Здесь  $\Delta\tilde{G}_{\neq}^0$  — постоянная интегрирования, равная энергии активации процесса при условии, что  $\Delta\bar{G}^0 = 0$ , а  $\beta = 1 - \alpha$ .

При оценке энергий активации отдельных стадий будем исходить из предположения, отраженного в записи схем (1) и (2), что адсорбция каждой из частиц протекает в рамках модели заместительной адсорбции и сопровождается вытеснением одной молекулы воды с занятого ею адсорбционного центра. При этом:

$$\Delta G_i^0 = \left( \mu_{i(a)}^0 - \mu_i^0 \right) - \left( \mu_{\text{H}_2\text{O}(a)}^0 - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 \right) = g_i^0 - g_{\text{H}_2\text{O}}^0, \quad (6)$$

где  $g_i^0$  и  $\Delta G_i^0$  — стандартные энергии Гиббса соответственно газовой и заместительной адсорбции *i*-ой частицы на адсорбционном центре (*a*), непосредственно отражающие энергетику адсорбционного взаимодействия; значение  $g_{\text{H}_2\text{O}}^0$  определяется гидрофильностью поверхности металла. В условиях положительной адсорбции  $g_i^0 < 0$ ,  $g_{\text{H}_2\text{O}}^0 < 0$ , а  $|g_i^0| > |g_{\text{H}_2\text{O}}^0|$ , в итоге  $\Delta G_i^0 < 0$ .

Также будем учитывать, что падение потенциала между раствором и внешней плоскостью Гельмгольца можно представить в виде:

$$\Psi_{\text{ОНР}} = \varphi_{L(a)} - \varphi_L, \quad (7)$$

где  $\varphi_L$  и  $\varphi_{L(a)}$  — внутренние электрические потенциалы раствора в объеме и у поверхности. Не приводя детального описания получения выражений для стандартных электрохимических энергий Гиббса активации стадий РВВ, дадим лишь их конечный вид (табл. 1).

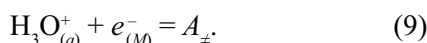
**ПАРЦИАЛЬНЫЕ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ  
КРИВЫЕ ОТДЕЛЬНЫХ СТАДИЙ РВВ**

Будем считать, что выполняются исходные положения теории абсолютных скоростей реакции. Поскольку  $i_i = zFv_i$ , то для гетерогенного процесса, лимитируемого  $i$ -ой стадией:

$$i_i = zF \chi_i \frac{kT}{h} \cdot \frac{a_{\neq(i)}}{\gamma_{\neq(i)}}, \quad (8)$$

где  $\chi_i$  — трансмиссионный коэффициент стадии,  $a_{\neq(i)} = c_{\neq(i)} \cdot \gamma_{\neq(i)}$ , при этом  $a_{\neq(i)}$ ,  $c_{\neq(i)}$  и  $\gamma_{\neq(i)}$  — активность, молярная концентрация и молярный коэффициент активности переходного комплекса соответственно.

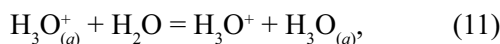
Рассмотрим кинетические уравнения на примере стадии Фольмера, исходя из базового допущения о равновесии активируемого комплекса с исходными реагентами:



В этом случае формула для активности переходного комплекса будет выглядеть следующим образом:

$$\bar{a}_{\neq(F)} = a_{\text{H}_3\text{O}_{(a)}^+} \cdot a_{e_{(M)}^-} \cdot e^{-\frac{\Delta G_{\neq(F)}^0}{RT}}. \quad (10)$$

Здесь и далее будем считать, что  $a_{e_{(M)}^-} \approx 1$ . Для нахождения  $a_{\text{H}_3\text{O}_{(a)}^+}$  запишем условие адсорбционного равновесия по иону гидроксония:



из которого следует:

$$a_{\text{H}_3\text{O}_{(a)}^+} = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \frac{a_{\text{H}_2\text{O}_{(a)}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot e^{-\frac{\Delta G_{\text{H}_3\text{O}^+}^0}{RT}} \cdot e^{-\frac{F\Psi_{\text{ОНР}}}{RT}}. \quad (12)$$

Примем, что  $a_{\text{H}_2\text{O}_{(a)}} = \Gamma_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \gamma_{\text{H}_2\text{O}_{(a)}}$ , где  $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}$  — абсолютный поверхностный избыток (по Гиббсу). Введем полную поверхностную концентрацию активных центров адсорбции:

$$\Gamma = \Gamma_{\text{H}_2\text{O}} + \Gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} + \Gamma_{\text{H}} + \Gamma_{\text{H}_2}. \quad (13)$$

Если степень заполнения поверхности частицей  $i$ -го типа есть  $\theta_i = \Gamma_i/\Gamma$ , то:

$$a_{\text{H}_2\text{O}_{(a)}} = \Gamma \cdot \gamma_{\text{H}_2\text{O}_{(a)}} (1 - \theta_{\text{H}_3\text{O}^+} - \theta_{\text{H}} - \theta_{\text{H}_2}). \quad (14)$$

Примем, что адсорбция  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{H}_2$  мала по сравнению с  $\text{H}$ , поэтому  $\Delta G_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 \approx 0$ ,  $\Delta G_{\text{H}_2}^0 \approx 0$ , а соответственно  $\theta_{\text{H}_3\text{O}^+} \approx 0$  и  $\theta_{\text{H}_2} \approx 0$ . В рамках этого допущения выражение для тока в случае контроля со стороны стадии Фольмера в маршруте F-G примет следующий вид:

$$\bar{i}_F = Fk_F^s \Gamma \cdot \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{\gamma_{\text{H}_2\text{O}_{(a)}}}{\gamma_{\neq(F)}} \times \left(1 - \theta_{\text{H}}\right) \cdot e^{-\frac{\alpha_F [\Delta G_{\text{H}}^0 + F(E - E^0)]}{RT}}, \quad (15)$$

где  $k_F^s = \chi_F \frac{kT}{h} \cdot \exp\left[-\frac{[\Delta G_{\neq(F)}^0 + \beta_F F\Psi_{\text{ОНР}}]}{RT}\right]$  — кажущаяся гетерогенная константа скорости стадии Фольмера.

Аналогичным образом может быть получено выражение и для катодного тока при обратном течении реакции:

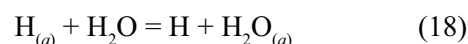
$$\bar{i}_F = Fk_F^s \Gamma \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{\gamma_{\text{H}_{(a)}}}{\gamma_{\neq(F)}} \cdot \theta_{\text{H}} \cdot e^{\frac{\beta_F [\Delta G_{\text{H}}^0 + F(E - E^0)]}{RT}}. \quad (16)$$

При равновесном потенциале  $E^e$  из (15) и (16) получим уравнение для тока обмена:

$$i_F^0 = Fk_F^s \Gamma a_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\beta_F} (\theta_{\text{H}}^e)^{\alpha_F} (1 - \theta_{\text{H}}^e)^{\beta_F}. \quad (17)$$

В отличие от текущей, зависящей от перенапряжения степени заполнения поверхности атомарным водородом  $\theta_{\text{H}}$ , здесь фигурирует равновесная степень заполнения  $\theta_{\text{H}}^e$ .

Установим взаимосвязь между током обмена  $i_F^0$  и энергией адсорбции  $\text{H}$ , т.е. фактически энергией связи  $\text{H}-\text{M}$ . Из условия адсорбционного равновесия для ад-атома водорода:



получим:

$$\frac{\gamma_{\text{H}_{(a)}}}{\gamma_{\text{H}_2\text{O}_{(a)}}} \cdot \frac{\theta_{\text{H}}^e}{1 - \theta_{\text{H}}^e} = \frac{a_{\text{H}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot e^{-\frac{\Delta G_{\text{H}}^0}{RT}}. \quad (19)$$

В общем случае  $\gamma_{\text{H}_{(a)}}/\gamma_{\text{H}_2\text{O}_{(a)}} = e^{f(\theta_{\text{H}}^e)}$ , где  $f(\theta_{\text{H}}^e)$  — некая функция, описывающая особенности адсорбционного состояния [12, 13]. В результате наиболее общий вид равновесной изотермы адсорбции атомарного водорода таков:

$$e^{f(\theta_{\text{H}}^e)} \cdot \frac{\theta_{\text{H}}^e}{1 - \theta_{\text{H}}^e} = \frac{a_{\text{H}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot e^{-\frac{\Delta G_{\text{H}}^0}{RT}}. \quad (20)$$

Меняя вид функции  $f(\theta_{\text{H}}^e)$ , можно получить наиболее известные типы феноменогических адсорбционных изотерм (табл. 2). Как показывает численный анализ, простая вириальная и фрумкинская изотерма, в отличие от остальных, нарастают гораздо быстрее ленгмюровской с ростом относительной активности атомарного водорода. В то же время характер изменения  $\theta_{\text{H}}^e$  от  $a_{\text{H}}/a_{\text{H}_2\text{O}}$  остается неизменным для всех рассмотренных изотерм.

Совместное рассмотрение выражений (17) — для тока обмена стадии Фольмера, и (20) — для равновесной изотермы адсорбции интермедиата  $\text{H}$  дает возможность выявить роль разных факторов, в частности типа адсорбционной изотермы в кинетике стадии разряда. Следует учесть, что решение системы уравнений (17) и (20) заметно упрощает-

**Таблица 2.** Выражения для функции  $f(\theta_H^e)$ , определяющий тип адсорбционной изотермы

Изотерма	Вид функции	Вид изотермы
Ленгмюра	$f(\theta_H^e) = 0$	$\frac{\theta_H^e}{1 - \theta_H^e} = \frac{a_H}{a_{H_2O}} \cdot e^{-\Delta G_H^0/RT}$
Фольмера	$f(\theta_H^e) = \theta_H^e / 1 - \theta_H^e$	$\frac{\theta_H^e}{1 - \theta_H^e} \cdot e^{\theta_H^e/(1 - \theta_H^e)} = \frac{a_H}{a_{H_2O}} \cdot e^{-\Delta G_H^0/RT}$
Фрумкина	$f(\theta_H^e) = -2a\theta_H^e$	$\frac{\theta_H^e}{1 - \theta_H^e} \cdot e^{-2a\theta_H^e} = \frac{a_H}{a_{H_2O}} \cdot e^{-\Delta G_H^0/RT}$
Хилла-де-Бура	$\phi(\theta_H^e) = -2a\theta_H^e + \frac{\theta_H^e}{1 - \theta_H^e}$	$\frac{\theta_H^e}{1 - \theta_H^e} \cdot e^{-2a\theta_H^e + \theta_H^e/(1 - \theta_H^e)} = \frac{a_H}{a_{H_2O}} \cdot e^{-\Delta G_H^0/RT}$
Простая вириальная	$f(\theta_H^e) = -2a\theta_H^e + \ln(1 - \theta_H^e)$	$\theta_H^e \cdot e^{-2a\theta_H^e} = \frac{a_H}{a_{H_2O}} \cdot e^{-\Delta G_H^0/RT}$
Квазилогарифмическая	$\phi(\theta_H^e) = f\theta_H^e - \ln \frac{\theta_H^e}{1 - \theta_H^e} + \ln \frac{1 - e^{-f\theta_H^e}}{1 - e^{-f(1 - \theta_H^e)}}$	$\frac{1 - e^{-f\theta_H^e}}{1 - e^{-f(1 - \theta_H^e)}} \cdot e^{f\theta_H^e} = \frac{a_H}{a_{H_2O}} \cdot e^{-\Delta G_H^0/RT}$
Простая логарифмическая (Темкина)	$\phi(\theta_H^e) = f\theta_H^e - \ln \frac{\theta_H^e}{1 - \theta_H^e}$	$e^{f\theta_H^e} = \frac{a_H}{a_{H_2O}} \cdot e^{-\Delta G_H^0/RT}$
Модифицированная квазилогарифмическая	$f(\theta_H^e) = f\theta_H^e$	$\frac{\theta_H^e}{1 - \theta_H^e} \cdot e^{f\theta_H^e} = \frac{a_H}{a_{H_2O}} \cdot e^{-\Delta G_H^0/RT}$

ся, если представить их в безразмерной форме. Несложно убедиться, в частности, что используя общепринятое приближение  $\alpha_F = \beta_F = 1/2$ , а также условие  $a_H/a_{H_2O} = \text{const}$ , приходим к системе уравнений:

$$\begin{cases} \frac{i_F^0}{i_{F,\text{max}}^0} = 2 \left[ (\theta_H^e)(1 - \theta_H^e) \right]^{1/2} \\ e^{\phi(\theta_H^e) - \phi(1/2)} \cdot \frac{\theta_H^e}{1 - \theta_H^e} = e^{-[\Delta G_H^0 - \Delta G_{H,\text{max}}^0]/RT} \end{cases} \quad (21)$$

Теперь можно проанализировать зависимость  $i_F^0/i_{F,\text{max}}^0$  от  $\Delta G_H^0 - \Delta G_{H,\text{max}}^0/RT$ , рассматривая в качестве параметра тип изотермы, т.е. вид функции  $f(\theta_H^e)$ . Ранее [14, 15], применительно к ленгмюровской изотерме адсорбции Н, прогнозировался «куполообразный» вид зависимости  $i_F^0$  от  $\Delta G_H^0$ . Численный анализ (21) показывает (рис. 1а), что аналогичный вид связи между  $i_F^0$  и  $\Delta G_H^0$  (т.е. когда энергия связи Н–М меняется при переходе от одного металла к другому) характерен и для всех иных типов изотерм. При этом влияние природы катода наименее выражено, если реализованы изотермы Фольмера, Хилла-де-Бура и модифицированная логарифмическая. В случае изотерм Фрумкина и простой вириальной роль энергии связи Н–М наиболее значительна.

Комбинируя (17) с (20), приходим к весьма общему выражению для тока обмена стадии Фольмера:

$$i_F^0 = Fk_F^s \Gamma a_{H_3O^+}^{\beta_F} \frac{\left[ \frac{a_H}{a_{H_2O}} \cdot e^{-\Delta G_H^0/RT} \cdot e^{-\phi(\theta_H^e)} \right]^{\alpha_F}}{1 + \frac{a_H}{a_{H_2O}} \cdot e^{-\Delta G_H^0/RT} \cdot e^{-\phi(\theta_H^e)}} \quad (22)$$

Видно, что на этот параметр, а значит и кинетику РВВ, в явном виде влияют тип изотермы адсорбции (через  $f(\theta_H^e)$ ), энергия заместительной адсорбции атомарного водорода на данном металле (через  $\Delta G_H^0$ ), форма потенциального барьера стадии Фольмера и структура ДЭС (через  $k_F^s$ ), а также концентрация ионов гидроксония.

Соотношение типа (22) приведено в [14], но лишь для условий ленгмюровской адсорбции, когда  $f(\theta_H^e) = 0$ . Видно, что оно справедливо при любом типе адсорбционной изотермы.

Аналогичным образом могут быть получены уравнения для токов стадий Гейровского и Тафеля. Следует отметить, что характер зависимости тока обмена от энергии связи Н–М аналогичен рассмотренной выше стадии Фольмера (рис. 1). Для удобства дальнейшего анализа перейдем к выражениям для скоростей каждой из стадий, выраженных через формально-кинетические константы скоростей (табл. 3).

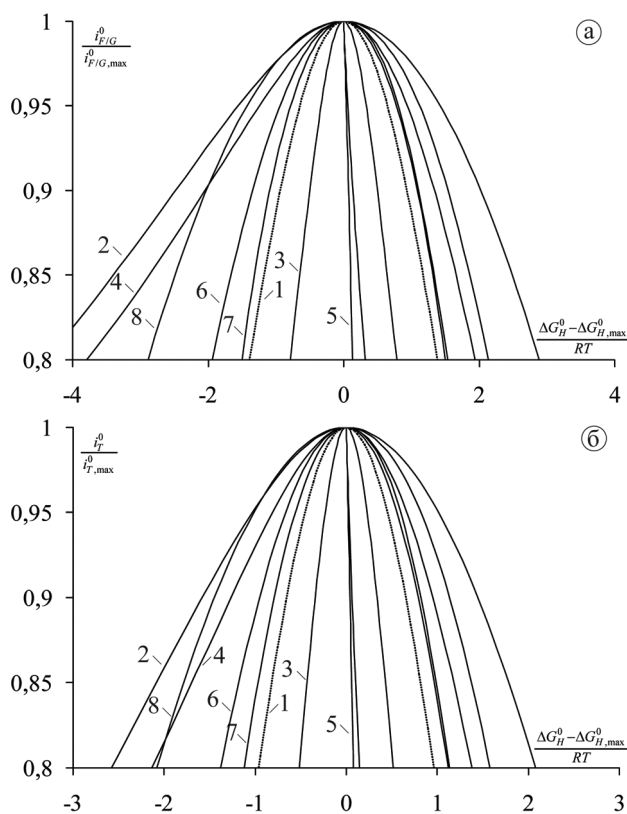
**СТЕПЕНЬ ЗАПОЛНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ  
АТОМАРНЫМ ВОДОРОДОМ**

При расчете кинетических изотерм будем исходить из принципа независимости отдельных элементарных стадий РВВ на электродной поверхности. Из уравнения материального баланса по атомарному водороду:

$$\frac{dc_H(t)}{dt} = \Gamma \frac{d\theta_H(t)}{dt} = \frac{v_F}{v_F} - \frac{v_G}{v_G}. \quad (23)$$

Учтем, что стехиометрические числа стадий данного маршрута  $v_F = v_G = 1$ . В условиях стационарности  $d\theta_H(t)/dt = 0$ , поэтому  $v_F = v_G$  или  $\bar{v}_F - \bar{v}_F = \bar{v}_G - \bar{v}_G$ . В качестве примера получим значение степени заполнения в случае маршрута Фольмера-Гейровского и контроле со стороны стадии Фольмера, когда  $\bar{v}_F \gg \bar{v}_F$ , а из принципа лимитирующей стадии следует, что при этом обязательно  $\bar{v}_F \ll \bar{v}_G$  и  $\bar{v}_F \ll \bar{v}_G$ . Поэтому в первом приближении  $\bar{v}_G \approx \bar{v}_G$ , откуда:

$$\bar{k}_G \theta_H (1 - \theta_H) \approx \bar{k}_G (1 - \theta_H)^2, \quad (24)$$



**Рис. 1.** Влияние на ток обмена стадии Фольмера, Гейровского (а) и Тафеля (б) энергии связи водород-металл, для различных типов адсорбционных изотерм: 1 — Ленгмюра; 2 — Фольмера; 3 — Фрумкина; 4 — Хилладе-Бура; 5 — простой вириальной; 6 — квазилогарифмической; 7 — простой логарифмической; 8 — модифицированной квазилогарифмической

а значит

$$\theta_H = \frac{1}{1 + \bar{k}_G / \bar{k}_F}. \quad (25)$$

Раскрыв вид констант скоростей, представленных в табл. 3, получим:

$$\theta_H = \frac{\theta_H^e}{\theta_H^e + (1 - \theta_H^e) \cdot e^{-F\eta/RT}}. \quad (26)$$

Из рассмотрения (26) следует важное заключение: стационарное заполнение электрода атомарным водородом зависит только от перенапряжения и величины  $\theta_H^e$ , т.е. от типа адсорбционной изотермы и энергии Гиббса заместительной адсорбции, а значит природы металла, но не от тока обмена стадии Фольмера. Последнее означает, что форма потенциального барьера стадии перехода заряда, общая плотность активных центров адсорбции, структура ДЭС непосредственного влияния на  $\theta_H$ , по крайней мере в первом приближении, не оказывают. Аналогичным образом можно получить значения стационарной степени заполнения электрода атомарным водородом и для других кинетических ситуаций (табл. 4).

Видно (рис. 2), что  $\theta_H$  сложным образом зависит от  $\theta_H^e$ . Роль  $\eta$  наименее заметна в случае смешанной кинетики (рис. 2в). Заметим, что для всех рассмотренных кинетических ситуаций при  $\eta \geq -0,05$  В

**Таблица 3.** Выражения для скоростей отдельных стадий РВВ и их формально-кинетических констант

Стадия	Выражение для скорости	Вид константы скорости
F	$\bar{v}_F = \bar{k}_F (1 - \theta_H)$	$\bar{k}_F = \frac{i_F^0}{F(1 - \theta_H^e)} \cdot e^{-\frac{\alpha_F F \eta}{RT}}$
	$\bar{v}_F = \bar{k}_F \theta_H$	$\bar{k}_F = \frac{i_F^0}{F \theta_H^e} \cdot e^{-\frac{\beta_F F \eta}{RT}}$
G	$\bar{v}_G = \bar{k}_G \theta_H (1 - \theta_H)$	$\bar{k}_G = \frac{i_G^0}{F \theta_H^e (1 - \theta_H^e)} \cdot e^{-\frac{-\alpha_G F \eta}{RT}}$
	$\bar{v}_G = \bar{k}_G (1 - \theta_H)^2$	$\bar{k}_G = \frac{i_G^0}{F(1 - \theta_H^e)^2} \cdot e^{-\frac{\beta_G F \eta}{RT}}$
T	$\bar{v}_T = \bar{k}_T (\theta_H)^2$	$\bar{k}_T = \frac{i_T^0}{F(\theta_H^e)^2}$
	$\bar{v}_T = \bar{k}_T (1 - \theta_H)^2$	$\bar{k}_T = \frac{i_T^0}{F(1 - \theta_H^e)^2}$

**Таблица 4.** Стационарные заполнения поверхности атомарным водородом

Маршрут Фольмера-Гейровского		Маршрут Фольмера-Тафеля	
Стадия	Степень заполнения	Стадия	Степень заполнения
F	$\theta_H = \frac{\left(\frac{\theta_H^e}{1-\theta_H^e}\right) e^{F\eta/RT}}{1 + \left(\frac{\theta_H^e}{1-\theta_H^e}\right) e^{F\eta/RT}}$	F	$\theta_H = \theta_H^e$
G	$\theta_H = \frac{\left(\frac{\theta_H^e}{1-\theta_H^e}\right) e^{-F\eta/RT}}{1 + \left(\frac{\theta_H^e}{1-\theta_H^e}\right) e^{-F\eta/RT}}$	T	$\theta_H = \frac{\left(\frac{\theta_H^e}{1-\theta_H^e}\right) e^{-F\eta/RT}}{1 + \left(\frac{\theta_H^e}{1-\theta_H^e}\right) e^{-F\eta/RT}}$
F + G	$\theta_H = \theta_H^e$	F + T	$\theta_H = \frac{\left(\frac{\theta_H^e}{1-\theta_H^e}\right) e^{-F\eta/3RT}}{1 + \left(\frac{\theta_H^e}{1-\theta_H^e}\right) e^{-F\eta/3RT}}$

прямой пропорциональности между  $\theta_H$  и  $\theta_H^e$  нигде не наблюдается. Это означает, что замена кинетической изотермы на равновесную в уравнениях парциальных поляризационных кривых недопустима, и может быть проведена в качестве нулевого приближения, лишь при  $\eta \leq -0,01$  В, когда уже нельзя пренебрегать скоростью обратной стадии.

Интересен характер влияния энергии связи Н-М, т.е. величины  $\Delta G_H^0$ , на текущее заполнение поверхности атомарным водородом. Так при контроле реакции со стороны стадии Фольмера в маршруте F-G (рис. 3а) наблюдается s-образная кривая для всех рассмотренных типов изотерм. Однако в случае, если процесс РВВ контролируется стадией Гейровского или Тафеля, рост  $\theta_H$  по мере увеличения  $\Delta G_H^0$  происходит уже монотонно, тем не менее, заполнение вновь выходит на предельное значение, близкое к единице.

#### СТАЦИОНАРНЫЕ ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РВВ

Согласно рекомендациям ИУРАС, результирующая скорость электрохимической реакции всегда есть  $i = nFv = nF(\bar{v} - \bar{v})$ . Рассмотрим случай, когда РВВ лимитирует стадия Фольмера в маршруте F-G. Считая катодный ток отрицательным, т.е. полагая  $i_H = -i$ , запишем:

$$i_H = 2F[k_F^-(1 - \theta_H) - \bar{k}_F^+ \theta_H]. \quad (27)$$

Воспользуемся выражениями для констант скоростей из табл. 3 и вынесем первое слагаемое за скобку:

$$i_H = 2i_F^0 \frac{1 - \theta_H}{1 - \theta_H^e} \cdot e^{\frac{-\alpha_F F \eta}{RT}} \left[ 1 - \frac{\theta_H}{1 - \theta_H} \cdot \frac{1 - \theta_H^e}{\theta_H^e} \cdot e^{\frac{F \eta}{RT}} \right]. \quad (28)$$

Подставив сюда соответствующие значения для стационарной степени заполнения, используя данные табл. 4, получим:

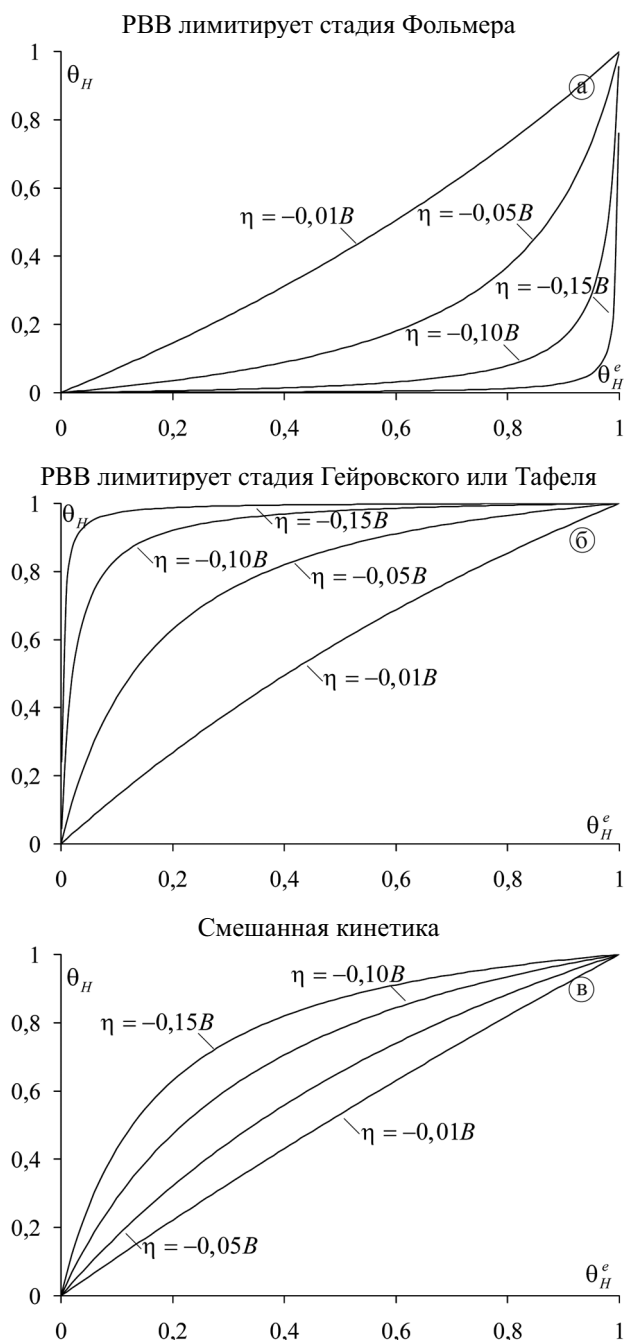
$$i_H = \frac{2i_F^0}{1 - \theta_H^e} \cdot \frac{e^{\frac{-\alpha_F F \eta}{RT}}}{1 + \left(\frac{\theta_H^e}{1 - \theta_H^e}\right) e^{\frac{F \eta}{RT}}} \cdot \left[ 1 - e^{\frac{2F \eta}{RT}} \right]. \quad (29)$$

Учтем выражение (17) для тока обмена и ограничимся случаем высоких катодных перенапряжений, когда  $|\eta| \gg RT/F$ . В итоге:

$$i_H = 2Fk_F^s \Gamma \alpha_{H_3O^+}^{\beta_F} \cdot \frac{\left(\frac{\theta_H^e}{1 - \theta_H^e}\right)^{\alpha_F} e^{\frac{-\alpha_F F \eta}{RT}}}{1 + \left(\frac{\theta_H^e}{1 - \theta_H^e}\right) e^{\frac{F \eta}{RT}}}. \quad (30)$$

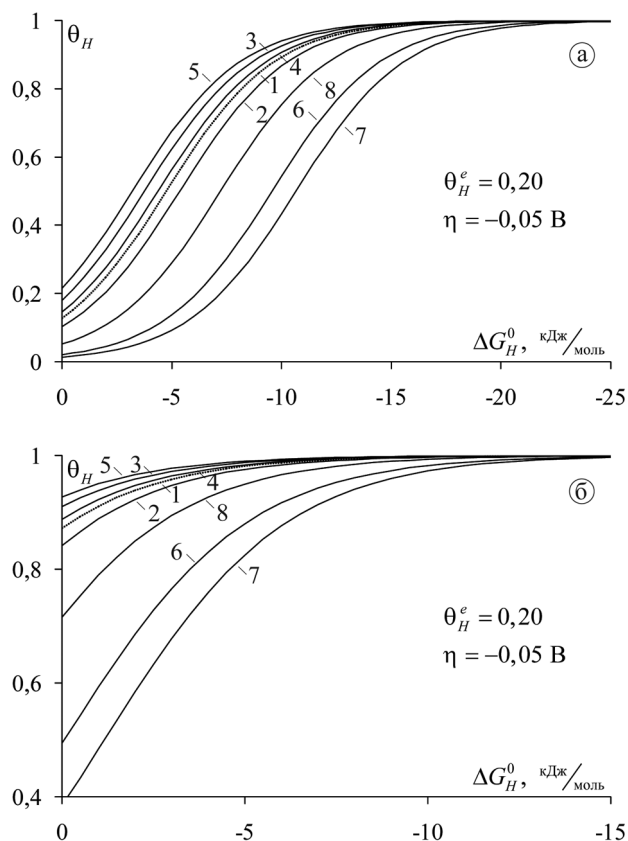
Не будем детально рассматривать вывод для других стадий, а запишем лишь конечные выражения для стационарных вольтамперограмм (табл. 5). Из их рассмотрения следует, что характер связи между  $i_H$  и  $\eta$  при любой природе кинетических ограничений инвариантен к типу адсорбционной изотермы. Это означает, что природу кинетических ограничений и маршрут РВВ можно установить, вообще говоря, не имея *a priori* информации об изотерме адсорбционного накопления атомарного водорода. Соответственно и характер равновесной изотермы в принципе не может быть выявлен из вида вольтамперной характеристики, даже если известна лимитирующая стадия РВВ. Однако тип изотермы, конечно, влияет на скорость любой стадии РВВ через  $\theta_H^e$ .

Помимо уже рассмотренных кинетических ситуаций, не стоит исключать возможность по-



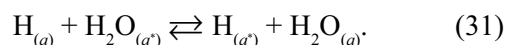
**Рис 2.** Влияние  $\theta_H^e$  на  $\theta_H$  для различных кинетических ситуаций

верхностной диффузии атомарного водорода, когда возникающий в стадии Фольмера ад-атом водорода какое-то время перемещается по поверхности электрода до того, как вступит в реакцию электрохимической десорбции или рекомбинации с образованием  $H_2$ . В литературе ранее рассматривался вопрос о возможном контроле со стороны стадии поверхностной диффузии ад-атома в случае катодной реакции разряда катиона металла [8, 16—18]; применительно к разряду  $H_3O^+$  данный вопрос не



**Рис 3.** Влияние  $\Delta G_H^0$  на  $\theta_H$  в случае контроля РВВ стадией Фольмера (а) и Гейровского или Тафеля (б), для различных типов адсорбционных изотерм: 1 — Ленгмюра; 2 — Фольмера; 3 — Фрумкина; 4 — Хилла-де-Бура; 5 — простой вириальной; 6 — квазилогарифмической; 7 — простой логарифмической; 8 — модифицированной квазилогарифмической

изучался. С учетом возможности поверхностной диффузии H схемы (1) и (2) РВВ должны быть дополнены стадией:



При построении соответствующей физико-химической модели явления примем, что молекулы  $H_2$ , возникающие в результате рекомбинационного процесса на поверхности электрода, не мгновенно покидают металл, растворяясь в объеме раствора. Будем считать, что достаточно быстро<sup>2</sup>, в сравнении со стадией РВВ, идет процесс образования газового пузырька. При этом его адгезия к поверхности металла достаточна для того, чтобы до момента своего отрыва пузырек водорода достиг макроскопического размера.

<sup>2</sup> Кинетические особенности РВВ, обусловленные образованием и разрастанием пузырьков водорода на поверхности, детально рассмотрены в [19].

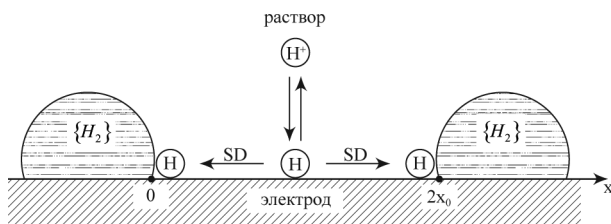


Рис. 4. Поверхностная диффузия ад-атома водорода между растущими пузырьками

Будем полагать, что подвод Н к основанию растущего пузырька идет путем поверхностной диффузии, а стадии Гейровского или Тафеля столь быстрые, что могут считаться квазиравновесными. Поскольку радиус пузырька (точнее — шарового сегмента в плоскости его пересечения с поверхностью металла) предполагается много больше среднего расстояния  $2x_0$  между двумя соседними произвольными пузырьками (рис. 4), то процесс поверхностной диффузии можно рассматривать как линейный одномерный.

Степень заполнения поверхности ад-атомами водорода вблизи основания пузырька водорода, т.е. в точке «стыка» трех фаз — жидкой, газообразной и металлической считаем равновесной, равной  $\theta_H^e$ . В тоже время на произвольном удалении  $x$  от этой точки устанавливается локальное заполнение  $\theta_H(x)$ , соответствующее заданному  $\eta$ . Специфика постановки диффузионной задачи состоит в наличии источников и стоков для диффузанта. В данном случае роль источника Н играет прямая реакция стадии Фольмера ( $H^+ \rightarrow H$ ), а роль стока обратная ( $H \rightarrow H^+$ ). Объединив выражение для локальной плотности тока РВВ и закон Фика, получаем следующее дифференциальное уравнение:

$$\frac{d^2\theta_H(x)}{dx^2} = \frac{\bar{k}_F\theta_H(x) - \bar{k}_F(1 - \theta_H(x))}{\Gamma D_H} \quad (32)$$

где  $D_H$  — коэффициент поверхностной диффузии ад-атома водорода.

Его решение при следующих граничных условиях:  $\theta_H(0) = \theta_H^e$  и  $\theta_H(2x_0) = \theta_H^e$ , имеет вид:

$$\theta_H(x) = \frac{\bar{k}_F}{\bar{k}_F + \bar{k}_F} + \left[ \theta_H^e - \frac{\bar{k}_F}{\bar{k}_F + \bar{k}_F} \right] \frac{ch\left[\frac{(x_0-x)/\lambda_0}{\lambda_0}\right]}{ch\left[\frac{x_0/\lambda_0}{\lambda_0}\right]}, \quad (33)$$

где  $\lambda_0$  — глубина «проникновения» поверхностной диффузии, т.е. фактически размер диффузионной зоны при латеральном перемещении атома Н:

$$\lambda_0 = \left[ \frac{\Gamma D_H}{\bar{k}_F + \bar{k}_F} \right]^{1/2} = \left[ \frac{FD_H \Gamma \theta_H^e}{i_F^0} \cdot e^{-\beta_F F \eta / RT} \right]^{1/2} \quad (34)$$

Среднюю плотность тока  $i_H$  между двумя пузырьками водорода, расположенными на расстоянии  $2x_0$  друг от друга, найдем из формулы для градиента концентрации  $(dc_H(x)/dx)_{x=0}$ , согласно законам Фика и Фарадея:

$$i_H = \frac{FD_H}{x_0} \left( \frac{dc_H(x)}{dx} \right)_{x=0} = \frac{\Gamma FD_H}{x_0} \left( \frac{d\theta_H(x)}{dx} \right)_{x=0} \quad (35)$$

Подставив (32) в (34) и проведя ряд преобразований, получим для случая достаточно высоких катодных перенапряжений:

$$i_H = \frac{i_F^0}{1 - \theta_H^e} \cdot \frac{e^{-\alpha_F F \eta / RT}}{1 + \left( \frac{\theta_H^e}{1 - \theta_H^e} \right) e^{-F \eta / RT}} \cdot \frac{\lambda_0}{x_0} \cdot \frac{sh\left[\frac{x_0/\lambda_0}{\lambda_0}\right]}{ch\left[\frac{x_0/\lambda_0}{\lambda_0}\right]} \quad (36)$$

Данное выражение довольно громоздко для последующего анализа, поэтому выделим два предельных случая. Если  $\lambda_0/x_0 \gg 1$ , приходим к выражению (29) для тока, лимитируемого кинетически необратимой стадией Фольмера при  $|\eta| \gg RT/F$ . Если же  $\lambda_0/x_0 \ll 1$ , то лимитирующей стадией будет поверхностная диффузия атомарного водорода, а выражение для тока с учетом (17) принимает вид:

$$i_H = \frac{F \Gamma}{x_0} \left[ k_F^s D_H a_{H_3O^+}^{\beta_F} \right]^{1/2} \cdot \left[ \frac{\left( \frac{\theta_H^e}{1 - \theta_H^e} \right)^{\alpha_F} e^{-\alpha_F F \eta / RT}}{1 + \left( \frac{\theta_H^e}{1 - \theta_H^e} \right) e^{-F \eta / RT}} \right]^{3/2} \quad (37)$$

Рассмотрение (37) показывает, что чем меньше  $D_H$  и больше среднее расстояние  $x_0$  между пузырьками, тем ниже  $i_H$ , т.е. выше вероятность контроля РВВ стадией поверхностной диффузии. Сложнее выделить роль природы металла и типа изотермы (реализуется через  $\theta_H^e$ ), а также перенапряжения. Оба параметра влияют на  $i_H$  экстремальным образом (рис. 5).

Отметим, что максимум на зависимости  $i_H / i_H^{\max}$  от  $\eta$  при  $\theta_H^e < 0,5$  находится в области анодных  $\eta$ . Таким образом, если исходное значение  $\theta_H^e$  невелико, то в целом рост катодного перенапряжения приводит только к спаду  $i_H$ , т.е. торможению стадии поверхностной диффузии. По мере увеличения равновесного заполнения поверхности водородом положение максимума меняется, он все более смещается в область отрицательных перенапряжений.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ АДсорбЦИОННОЙ ПСЕВДОЕМКОСТИ

Заряд, протекающий через поверхность раздела электрод|раствор, в общем случае зависит от перенапряжения, времени и степени заполнения поверхности исходными веществами, продуктами



Таблица 5. Стационарные вольтамперные характеристики РВВ

Маршрут Фольмера-Гейровского		Маршрут Фольмера-Тафеля	
Стадия	Вольтамперограмма	Стадия	Вольтамперограмма
F	$i_H = 2Fk_F^s \Gamma a_{H_3O^+}^{\beta_F} \cdot \frac{\left(\frac{\theta_H^e}{1-\theta_H^e}\right)^{\alpha_F} e^{-\alpha_F F \eta / RT}}{1 + \left(\frac{\theta_H^e}{1-\theta_H^e}\right) e^{F \eta / RT}}$	F	$i_H = Fk_F^s \Gamma a_{H_3O^+}^{\beta_F} \left(\theta_H^e\right)^{\alpha_F} \left(1-\theta_H^e\right)^{\beta_F} \cdot e^{-\alpha_F F \eta / RT}$
G	$i_H = 2Fk_G^s \Gamma a_{H_3O^+}^{\beta_G} \frac{\left(\frac{\theta_H^e}{1-\theta_H^e}\right)^{\alpha_G} e^{-(1+\alpha_G)F \eta / RT}}{\left[1 + \left(\frac{\theta_H^e}{1-\theta_H^e}\right) e^{-F \eta / RT}\right]^2}$	T	$i_H = 2Fk_T^s \Gamma \frac{\left(\frac{\theta_H^e}{1-\theta_H^e}\right) e^{-2F \eta / RT}}{\left[1 + \left(\frac{\theta_H^e}{1-\theta_H^e}\right) e^{-F \eta / RT}\right]^2}$
F + G	$i_H = 2Fk_F^s \Gamma a_{H_3O^+}^{\beta_F} \left(\theta_H^e\right)^{\alpha_F} \left(1-\theta_H^e\right)^{\beta_F} \cdot e^{-\alpha_F F \eta / RT}$	F + T	$i_H = 2Fk_F^s \Gamma a_{H_3O^+}^{\beta_F} \cdot \frac{\left(\frac{\theta_H^e}{1-\theta_H^e}\right)^{\alpha_F} e^{-\alpha_F F \eta / RT}}{1 + \left(\frac{\theta_H^e}{1-\theta_H^e}\right) e^{-F \eta / RT}}$

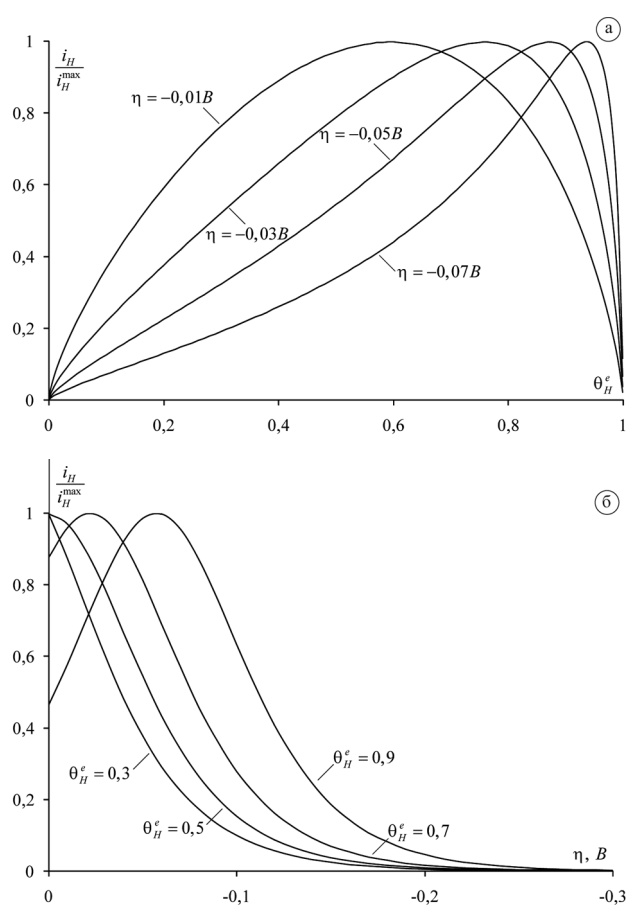


Рис 5. Влияние равновесного заполнения (а) и перенапряжения (б) на скорость стадии поверхностной диффузии ад-атома водорода

и интермедиатами. Применительно к РВВ имеется лишь один интермедиат, а именно Н, поэтому  $q = q(\theta_H; \eta; t)$ . Поскольку общий заряд  $q$  (в расчете на единицу поверхности) складывается из емкостного  $q_C$  и фарадеевского  $q_H$ , то плотность тока:

$$i(t) = \frac{dq}{dt} = \frac{dq_C}{dt} + \frac{dq_H}{dt} = i_C(t) + i_H(t). \quad (38)$$

Найдем выражения для полного дифференциала заряда:

$$dq = \frac{\partial q}{\partial \eta} \Big|_{\theta_H; t} d\eta + \frac{\partial q}{\partial \theta_H} \Big|_{\eta; t} d\theta_H + \frac{\partial q}{\partial t} \Big|_{\theta_H; \eta} dt. \quad (39)$$

Примем, что в квазистационарном приближении  $d\theta_H / dt = 0$ . Это означает, что кинетику адсорбционного накопления можно не учитывать, полагая, что к любому моменту времени устанавливается квазистационарное значение  $\theta_H = \theta_H(\eta)$ . Кроме того, в условиях постоянства  $\eta$  и  $\theta_H$  значение  $q_C$  также не меняется во времени, из-за чего  $\frac{\partial q_C}{\partial t} \Big|_{\theta_H; \eta} = 0$ . В результате (38) примет следующий вид:

$$i(t) = C(\eta) \cdot \frac{d\eta}{dt} + i_H(t). \quad (40)$$

Здесь  $C(\eta)$  — полная дифференциальная емкость электрода:

$$C(\eta) = C_{dl}(\eta) + C_H(\eta) = \frac{\partial q_C}{\partial \eta} \Big|_{\eta} + q_H^m \frac{\partial \theta_H}{\partial \eta} \Big|_{\eta}, \quad (41)$$

где  $C_{dl}(\eta)$  и  $C_H(\eta)$  — двойнослойная и адсорбционная емкость соответственно. Учтено, что  $q_H = q_H^m \theta_H$ , где  $q_H^m$  — заряд, отвечающий образованию монослоя H.

В условиях спада перенапряжения после прекращения поляризации, т.е. при  $t \geq t_{\text{выкл}}$ , значение  $i(t) = 0$ , поэтому из (41) следует:

$$C_{dl}(\eta) + C_H(\eta) = - \left. \frac{i_H(t)}{d\eta/dt} \right|_{t \geq t_{\text{выкл}}} \quad (42)$$

Поскольку всегда при отключении тока величина  $d\eta/dt < 0$ , то  $C(\eta) > 0$ . Следует учитывать, что если  $C_{dl}(\eta) > 0$  во всех случаях, знак  $C_H(\eta)$  может быть произвольным. Отрицательным значениям адсорбционной псевдоемкости отвечает снижение  $\theta_H$  с ростом  $\eta$ . Величину  $C_H(\eta)$  можно рассчитать теоретически, воспользовавшись данными табл. 4, полученные выражение приведены в табл. 6. Из ее рассмотрения (рис. 6) следует, что зависимость  $C_H(\eta)$  от  $\eta$  имеет максимум, положение которого может быть найдено из условия  $\left. \frac{dC_H(\eta)}{d\eta} \right|_{\eta=\eta_{\text{max}}} = 0$  (табл. 7). Данные о  $\eta_{\text{max}}$  позволяют найти значения равновесной степени заполнения поверхности атомарным водородом.

#### ЗАВИСИМОСТЬ СПАДА ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ ОТ ВРЕМЕНИ

Для определения скорости изменения перенапряжения от времени после отключения тока воспользуемся выражением (42), где в первом приближении принято, что  $C_{dl} = \text{const}$ . Будем рассматривать два предельных случая:  $C_{dl} \gg C_H(\eta)$  и  $C_{dl} \ll C_H(\eta)$ . Однако если  $C_{dl} \gg C_H(\eta)$  (последнее крайне маловероятно для металлов, склонных к адсорбции водорода), то приходим к выражениям для скорости спада перенапряжения, которые с точностью до константы совпадают с выражениями для токов, т. е. в данном случае зависимости  $d\eta/dt$  и  $C_H$  от  $\eta$  будут аналогичны. Формулы для  $d\eta/dt$  в другом предельном случае приведены в табл. 8. И вновь тип изотермы адсорбции влияет на  $d\eta/dt$  лишь опосредованно, через равновесное заполнение.

Анализ влияния различных факторов на процесс выделения водорода приводит к ряду диагностических критериев (табл. 9), использование которых позволяет, привлекая экспериментальные данные, установить маршрут и лимитирующую стадию РВВ.

Остановимся на каждом из кинетических параметров более подробно. Видно, что численные значения  $d \lg i_H / d\eta$  и  $d \lg \left| \frac{d\eta}{dt} \right| / d\eta$  чувствительны к природе лимитирующей стадии, но количествен-

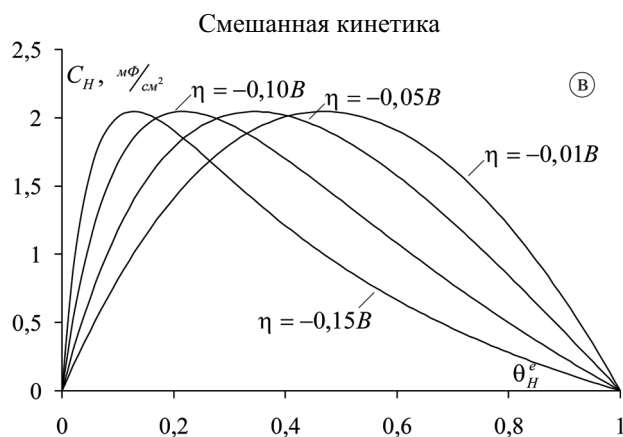
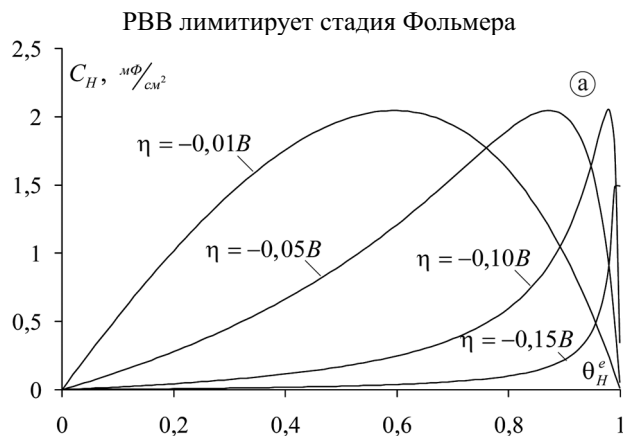


Рис. 6. Влияние  $\theta_H^e$  на  $C_H$  для различных кинетических ситуаций при  $q_H^m = 210 \text{ мкФ/см}^2$

ные значения параметров зависят от величины исходных равновесных заполнений. Важным фактором, влияющим на кинетику РВВ, является текущая степень заполнения поверхности катода атомарным водородом. Значения  $\theta_H$ , зависящие от  $\eta$  и  $\theta_H^e$ , можно менять, добавляя в раствор поверхностно-активные вещества, введение которых обычно приводит к снижению равновесной степени заполнения электрода, и в итоге влияют на  $i_H$ . По-

**Таблица 6.** Адсорбционная емкость РВВ

Маршрут Фольмера-Гейровского		Маршрут Фольмера-Тафеля	
Стадия	Адсорбционная емкость	Стадия	Адсорбционная емкость
<i>F</i>	$C_H(\eta) = \frac{q_H^m F}{RT} \frac{\left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right) e^{F\eta/RT}}{\left[1 + \left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right) e^{F\eta/RT}\right]^2}$	<i>F</i>	$C_H(\eta) = 0$
<i>G</i>	$C_H(\eta) = -\frac{q_H^m F}{RT} \frac{\left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right) e^{-F\eta/RT}}{\left[1 + \left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right) e^{-F\eta/RT}\right]^2}$	<i>T</i>	$C_H(\eta) = -\frac{q_H^m F}{RT} \frac{\left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right) e^{-F\eta/RT}}{\left[1 + \left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right) e^{-F\eta/RT}\right]^2}$
<i>F + G</i>	$C_H(\eta) = 0$	<i>F + T</i>	$C_H(\eta) = -\frac{q_H^m F}{3RT} \frac{\left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right) e^{-F\eta/3RT}}{\left[1 + \left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right) e^{-F\eta/3RT}\right]^2}$
<i>SD</i>	$C_H(\eta) = -\frac{q_H^m F}{RT} \frac{\left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right) e^{-F\eta/RT}}{\left[1 + \left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right) e^{-F\eta/RT}\right]^2}$		

**Таблица 7.** Выражения для максимума  $C_H, \eta$ -зависимости

Маршрут Фольмера-Гейровского		Маршрут Фольмера-Тафеля	
Стадия	Максимум перенапряжения	Стадия	Максимум перенапряжения
<i>F</i>	$\eta_{\max} = -\frac{RT}{F} \ln\left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right)$	<i>F</i>	—
<i>G</i>	$\eta_{\max} = \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right)$	<i>T</i>	$\eta_{\max} = \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right)$
<i>F + G</i>	—	<i>F + T</i>	$\eta_{\max} = \frac{3RT}{F} \ln\left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right)$
<i>SD</i>	$\eta_{\max} = \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right)$		

лученный таким образом параметр ( $i_{H, \text{фон}}/i_{H, \text{ПАВ}}$ ), является еще одним немаловажным фактором, позволяющим уточнить кинетику катодного выделения водорода.

Среди рассматриваемых кинетических параметров важное место занимает характер связи между  $\lg C_H$  и  $\lg C_{H_3O^+}$ , т.е. фактически порядок реакции РВВ по ионам гидроксония. Как следует из данных табл. 9, этот параметр мало чувствителен к механизму РВВ, однако лишь он позволяет выявить стадию латеральной диффузии как лимитирующую: только в этом случае  $d \lg i_H / d \lg C_{H_3O^+} = 0,25$  при  $\eta = \text{const}$ .

## ВЫВОДЫ

1. Базовые параметры РВВ (ток обмена, стационарное заполнение поверхности атомарным водородом) явным образом зависят от исходного заполнения H, а уже через нее — от типа адсорбционной изотермы и энергии связи М–Н. Поэтому влияние природы металла и типа феноменологической изотермы адсорбции водорода на основные кинетические характеристики — вольтамперные кривые, адсорбционную емкость и скорость спада перенапряжения во времени после прекращения поляризации является опосредованным и не

**Таблица 8.** Выражения для скорости спада перенапряжения во времени при  $C_{dl} \ll C_H(\eta)$

Маршрут Фольмера-Гейровского		Маршрут Фольмера-Тафеля	
Стадия	Спад перенапряжения во времени	Стадия	Спад перенапряжения во времени
F	$\frac{d\eta}{dt} = -2Fk_F^s \Gamma a_{H_3O^+}^{\beta_F} \cdot \frac{RT}{q_H^m F} \cdot \frac{1 + \left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right) e^{F\eta/RT}}{\left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right)^{\alpha_F} e^{(1+\alpha_F)F\eta/RT}}$	F	—
G	$\frac{d\eta}{dt} = 2Fk_G^s \Gamma a_{H_3O^+}^{\beta_G} \cdot \frac{RT}{q_H^m F} \cdot \frac{e^{-\alpha_G F\eta/RT}}{\left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right)^{\alpha_G}}$	T	$\frac{d\eta}{dt} = 2Fk_T^s \Gamma \cdot \frac{RT}{q_H^m F} \cdot e^{-F\eta/RT}$
F + G	—	F + T	$\frac{d\eta}{dt} = 6Fk_F^s \Gamma a_{H_3O^+}^{\beta_F} \cdot \frac{RT}{q_H^m F} \cdot \frac{1 + \left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right) e^{-F\eta/3RT}}{\left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right)^{\alpha_F} e^{\alpha_F F\eta/3RT}}$
SD	$\frac{d\eta}{dt} = \frac{F\Gamma}{x_0} \left[ k_F^s D_H a_{H_3O^+}^{\beta_F} \right]^{1/2} \cdot \frac{RT}{q_H^m F} \cdot \left[ \frac{1 + \left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right) e^{-F\eta/RT}}{\left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right)^{\alpha_F} e^{-\alpha_F F\eta/RT}} \right]^{1/2}$		

**Таблица 9.** Кинетические параметры РВВ

Стадия	$d \lg i_H / d\eta, B^{-1}$		$d \lg  d\eta/dt  / d\eta, B^{-1}$				$i_H^{фон} / i_H^{ПAB}$		$\frac{d \lg i_H}{d \lg C_{H_3O^+}}$
			$C_{dl} \gg C_H(\eta)$		$C_{dl} \ll C_H(\eta)$				
	$\left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right) e^{F\eta/RT} \ll 1$	$\left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right) e^{F\eta/RT} \gg 1$	$\left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right) e^{F\eta/RT} \ll 1$	$\left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right) e^{F\eta/RT} \gg 1$	$\left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right) e^{F\eta/RT} \ll 1$	$\left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right) e^{F\eta/RT} \gg 1$	$\left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right) e^{F\eta/RT} \ll 1$	$\left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right) e^{F\eta/RT} \gg 1$	
<b>Механизм Фольмера-Гейровского</b>									
F	0,118	0,040	0,118	0,040	0,040	0,118	> 1	< 1	0,5
G	0,040	0,118	0,040	0,118	0,118		> 1	< 1	0,5
F+G	0,118		0,118		—		> 1		0,5
<b>Механизм Фольмера-Тафеля</b>									
F	0,118		0,118		—		> 1		0,5
T	0,030	—	0,030	—	0,059		> 1	< 1	—
F+T	0,118	0,354	0,118	0,354	0,354	0,118	> 1	< 1	0,5
<b>Стадия поверхностной диффузии</b>									
SD	0,079		0,079		0,118	0,236	> 1	< 1	0,25

реализуется в диагностических критериях. В итоге для установления маршрута РВВ и природы лимитирующей стадии знание типа равновесной изотермы адсорбции интермедиата не является необходимым.

2. Взаимосвязь природы металла (через энергию связи М–Н) с током обмена и стационарной степенью заполнения поверхности водородом инвариантна к типу изотермы адсорбции атомарного водорода.

3. Зависимости  $\theta_H$  от  $\theta_H^e$  для всех рассмотренных кинетических ситуаций нелинейны, что означает недопустимость даже, в качестве нулевого приближения, замены кинетической изотермы на равновесную в уравнениях парциальных поляризации кривых.

4. Зависимость стационарной псевдоемкости адсорбции атомарного водорода от перенапряжения для всех типов изотерм адсорбции характеризуется наличием максимума, положение которого зависит только от величины  $\theta_H^e$ . В ряде случаев максимум может располагаться в области анодных перенапряжений.

5. При определенных условиях кинетика РВВ может определяться стадией поверхностной диффузии атомарного водорода, диагностические критерии для которой не зависят от маршрута реакции.

6. Кинетический порядок реакции РВВ по ионам гидроксония (при  $\eta = \text{const}$ ) не зависит от маршрута и природы лимитирующей стадии, составляя 0,5; лишь в случае контроля со стороны стадии поверхностной диффузии ад-атома водорода значение  $d \lg i_H / d \lg C_{H_3O^+} = 0,25$ .

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 08-03-00194) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (госконтракт П2572).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Le Blanc M.* // Z. Phys. Chem. 1891. Bd. 8. S. 299—336.
2. *Le Blanc M.* // Z. Phys. Chem. 1893. Bd. 12. S. 333—358.
3. *Caspari W.A.* // Z. Phys. Chem. 1899. Bd. 30. S. 89—97.
4. *Tafel J.* // Z. Phys. Chem. 1905. Bd. 50. S. 641—712.
5. *Фрумкин А.Н.* Избранные труды: Перенапряжение водорода. М. Наука, 1988. 240 с.
6. *Фрумкин А.Н.* Избранные труды: Электродные процессы. М.: Наука, 1987. 336 с.
7. *Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А. и др.* Кинетика электродных процессов. М.: Изд-во МГУ, 1952. 319 с.
8. *Феттер К.* Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. 856 с.
9. *Кабанов Б.Н.* Электрохимия металлов и адсорбция. М.: Наука, 1966. 222 с.
10. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А.* Электрохимия. М.: Колосс, 2006. 672 с.
11. *Кришталек Л.И.* Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М.: Наука, 1982. 224 с.
12. *Карташова Т.В.* Адсорбция и электроокисление глицина и  $\alpha$ -алинина на платине // дисс. канд. хим. наук. Воронеж. ВГУ. 2007. 202 с.
13. *Введенский А.В., Карташова Т.В., Бобринская Е.В.* // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 12. С. 1473—1481.
14. *Delahay P.* // John Wiley and Sons, Inc., N.Y., London, Sydney. 1965.
15. *Гилеади Е, Конуэй Б.Е.* // В кн. Современные аспекты электрохимии. Под ред. Бокрис Дж., Конуэй Б. М. Мир. 1967. С. 392—495.
16. *Lorenz W.* // Z. Naturforsch. 1954. Bd. 9a S. 716.
17. *Burton W.K., Cabrera N., Frank F.C.* // Phil. Trans. Roy. Soc. 1949. № 163. P. 398.
18. *Burton W.K., Cabrera N., Frank F.C.* // Phil. Trans. Roy. Soc. 1951. № 243a. P. 299.
19. *Введенский А.В., Гуторов И.А., Морозова Н.Б.* // Электрохимическая энергетика. 2008. Т. 8. № 4. С. 227—236.

*Гуторов Илья Александрович* — аспирант кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208546; e-mail: ximikus@rambler.ru

*Введенский Александр Викторович* — профессор кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208546; e-mail: alvved@chem.vsu.ru

*Морозова Наталья Борисовна* — ассистент кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208546; e-mail: mnb@chem.vsu.ru

*Gutorov Iliya A.* — post graduate student of the branch of physical chemistry of chemical faculty of the Voronezh State University, tel.: (4732) 208546; e-mail: ximikus@rambler.ru

*Vvedenskii Alexander V.* — professor of the branch of physical chemistry of chemical faculty of the Voronezh State University, tel.: (4732) 208546; e-mail: alvved@chem.vsu.ru

*Morozova Natalya B.* — assistant of the branch of physical chemistry of chemical faculty of the Voronezh State University, tel.: (4732) 208546; e-mail: mnb@chem.vsu.ru