

## КИНЕТИКА КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛАХ. II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

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

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

Поступила в редакцию: 04.10.10 г.

**Аннотация.** На основании ранее приведенных теоретических исследований и полученных экспериментальных результатов установлен маршрут и лимитирующая стадия катодной реакции выделения водорода (РВВ) из сернокислых растворов на Cu, Ag, Au, Ni, Pd и Pt. Показано, что на меди, серебре и золоте РВВ протекает по маршруту Фольмера — Гейровского с контролем стадии Фольмера. На платине реализуется маршрут Фольмера — Тафеля при смешанном контроле со стороны стадий перехода заряда и рекомбинации. Найдено, что на никеле и палладии стадия Гейровского контролирует процесс катодного выделения водорода в целом. Оценено равновесное заполнение поверхности металлов атомарным водородом; вскрыта роль перенапряжения и наличия в среде ПАВ на величину текущего заполнения поверхности интермедиатом РВВ для разных металлов. Установлено, что гетерогенная константа скорости гораздо более ярко отражает изменения в кинетике РВВ, обусловленные положением металла в Периодической системе, чем плотность токов обмена.

**Ключевые слова:** реакция выделения водорода, поверхностная диффузия, маршрут, лимитирующая стадия, степень заполнения поверхности.

### ВВЕДЕНИЕ

Электрокаталитическая реакция выделения водорода (РВВ) наиболее изучена в феноменологической электродной кинетике [1—4]. В то же время ее и сейчас рассматривают в качестве модельной как при сопоставлении свойств хорошо известных электрокатализаторов [5], так и в ходе поиска новых электродных металлических систем [6], используемых в ряде перспективных электрохимических технологий.

При теоретическом рассмотрении кинетики РВВ обычно выделяют два основных реакционных маршрута: Фольмера — Тафеля (F-T) и Фольмера — Гейровского (F-G); данный подход использован нами в первой части работы [7]. Маршрут F-T отвечает случаю, когда отвод образовавшихся в ходе разряда атомов водорода (стадия Фольмера) осуществляется их поверхностной рекомбинацией (стадия Тафеля), а по механизму F-G удаление H происходит путем электрохимической десорбции (стадия Гейровского). Наиболее медленная из этих стадий определяет скорость РВВ, но в ряде случаев константы скоростей двух или большего числа элементарных стадий сопоставимы.

Кроме рассмотренных выше стадий, РВВ включает также диффузионный подвод разряжающихся ионов  $H_3O^+$  (являющихся основным донором протонов в водной среде) к поверхности электрода, поверхностную диффузию (SD) атомов водорода, формирование газовых пузырьков и их десорбцию; зачастую важную роль играет абсорбция атомарного водорода металлом. Считается, что диффузия  $H_3O^+$  к электроду из-за значительной подвижности ионов гидроксония играет роль только в очень разбавленных растворах, а затруднения 3D-нуклеации в стационарном режиме катодной поляризации электрода не проявляются.

Несмотря на низкую, в целом, скорость стадии абсорбции, текущей параллельно более быстрым стадиям Фольмера и Гейровского, ее воздействие на общий ток катодной реакции может быть достаточно заметным из-за влияния на степень заполнения поверхности  $\theta_H$  атомарным водородом. Однако растворимость H в ряде металлов, например Cu, Ag и Au, ничтожна [8]. Кроме того, кинетическое влияние абсорбционной стадии на ток РВВ может быть сведено к минимуму использова-

нием импульсного режима поляризации с регистрацией начального тока.

Следует отметить, что не только природа лимитирующей стадии РВВ, но даже ее маршрут на металлах I В и VIII В групп все еще надежно не установлены; определяющим здесь, по-видимому, является изменение в энергии связи М–Н [1, 2, 9, 10]. Весьма разноречива кинетическая информация для меди [11—18], серебра [16—22], золота [11, 19, 22—27], никеля [28—38], палладия [11, 23, 39—44] и платины [45—49]. Имеются данные, что в стационарных условиях катодной поляризации заполнение поверхности Cu и Au атомарным водородом находится на уровне тысячных или сотых, хотя уже на Ag оно уже увеличивается до ~0,25 [20, 21]. Надежные данные о значениях  $\theta_{\text{H}}$  для Ni отсутствуют, но отмечено, что заполнение поверхности Pd и Pt атомарным водородом приближается к единице.

Задача данной работы: сочетая полученные ранее [7] данные теоретического анализа с результатами вольтамперометрического, хронопотенциометрического и хроноамперометрического экспериментов, уточнить маршрут и выявить лимитирующую стадию РВВ на ряде металлов I В и VIII В групп в водных сернокислых растворах, а также оценить степень заполнения поверхности этих металлов атомарным водородом при разных перенапряжениях реакции.

## МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

### ЭЛЕКТРОДЫ, РАСТВОРЫ, ЯЧЕЙКА

Для изготовления электродов использованы Cu, Ag, Au, Ni, Pd и Pt, чистота металлов не менее 99,99 мас. %. Подготовка поверхности электрода к эксперименту включала в себя: зачистку на замше с водной суспензией MgO; полировку до зеркального блеска на сухой замше; обезжиривание этиловым спиртом; промывку бидистиллятом, а затем рабочим раствором.

Исследования проводили в растворах, приготовленных на бидистилляте из следующих реактивов:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ос.ч), дважды перекристаллизованного  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (х.ч),  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$  (х.ч.),  $\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}_2\text{OH}$  (х.ч.) и  $\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}_2\text{NH}_2$  (х.ч.). Бутановая кислота, бутанол-1 и н-бутиламин, которые добавляли в фоновый раствор 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в количестве  $10^{-4}$  М, находятся преимущественно в недиссоциированной форме и не влияют на рН.

Деаэрацию сред вели особо чистым аргоном. Применяли стеклянную четырехэлектродную ячейку с разделенными шлифом катодным и анодным

пространствами. Вспомогательный электрод — Pt(Pt). Использовали два электрода сравнения — медносульфатный (0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,5$  М  $\text{CuSO}_4$ ), который подводился к рабочему электроду через капилляр Луггина и шлиф; равновесный водородный, предварительно реализованный непосредственно в катодном пространстве ячейки на платинированной платиновой сетке. Источником  $\text{H}_2$  служил электролизер, заполненный 20% NaOH и содержащий никелевые электроды большой площади.

Механически зачищенный и отполированный образец помещали в ячейку с раствором и до начала опыта проводили его электрохимическую подготовку с целью установления на металле равновесного потенциала водородного электрода, данная процедура более детально описана в [50].

Электрохимические измерения проводили с применением компьютеризированного потенциостатического комплекса IPC-Comprac. Значения потенциалов ( $E$ ) пересчитаны относительно с.в.э., а плотности токов ( $i$ ) даны на единицу истинной поверхности металла на момент начала опыта, найденной по [51]. Перенапряжение РВВ определено как  $\eta = E - E^e$ . Здесь  $E^e$  — физически реализованный (а не расчетный) равновесный потенциал электрода, которому отвечает равновесная степень заполнения поверхности атомарным водородом  $\theta_{\text{H}}^e$ .

### ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ

Потенциодинамическое получение  $i, E(t)$ -кривых прямого и обратного хода вели при  $dE/dt = 0,5$  мВ/с; уменьшение скорости сканирования потенциала до 0,1 мВ/с не влияло на результат. Какая-либо анодная предполяризация образцов была исключена. Вольтамперограммы (ВАГ) прямого и обратного хода на всех электродах обычно практически совпадали, что служит косвенным свидетельством отсутствия следов оксидов на металлах.

### ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

Регистрацию спада перенапряжения во времени проводили при значениях  $i$ , отвечающих областям как низких, так и высоких  $\eta$ . После проведения предварительной электрохимической подготовки электрода на него вначале подавали катодный ток с постоянной плотностью, отвечающий области относительно низких перенапряжений и выдерживали 3—5 мин до стабилизации перенапряжения. Затем ток выключали и фиксировали спад перенапряжения до нуля. После этого на электрод (без его промежуточной подготовки)

еще дважды последовательно подавали ту же плотность тока и снимали дублирующие  $\eta, t$ -кривые. Не извлекая электрод из раствора, повторяли опыт при повышенной плотности тока, отвечающий области более высоких катодных перенапряжений, и вновь последовательно фиксировали три цикла спада перенапряжения. Как правило, наблюдалась хорошая повторяемость  $\eta, t$ -зависимостей от цикла к циклу, что свидетельствовало о достижении воспроизводимого состояния электродной поверхности к началу измерения следующего спада перенапряжения.

### ХРОНОАМПЕРОМЕТРИЯ

Серию хроноамперограмм (ХАГ) получали в интервале катодных перенапряжений  $\eta = -(0,05 \div 0,07)$  В с шагом 0,02 В. Каждую  $i, t$ -кривую фиксировали не менее трех минут, так как за это время ток практически стабилизировался. Перед снятием первой и каждой последующей (без извлечения электрода из раствора)  $i, t$ -кривой поверхность рабочего электрода электрохимически стандартизировали, выдерживая в течение трех минут в растворе при  $\eta = 0$  В. Как правило, ток на электроде при этом не протекает, что означает — потенциал рабочего электрода сохраняется равновесным водородным. Если это условие не выполнялось, процедуру установления потенциала равновесного водородного электрода на металле повторяли заново.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### СТАЦИОНАРНЫЕ ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РВВ

Зависимости плотности тока от перенапряжения можно найти несколькими способами: нами использованы два из них. Это потенциодинамическое получение вольтамперограмм, а также использование начальных токов<sup>1</sup> хроноамперограмм, формально относящихся к моменту времени  $t \rightarrow 0$  и обозначаемым  $i_H(0)$ . Как правило, оба подхода приводят к значениям тока, практически совпадающим в пределах доверительного интервала, либо достаточно близких; как пример на рис. 1 приведены данные для меди. В ряде случаев, однако, токи  $i_H(0)$  оказались несколько меньше токов  $i_H$ , найденных из «медленных» потенциодинамических зависимостей, что может быть обусловлено различным вкладом токов заряжения двойного электрического слоя на разных металлах, а также возмож-

<sup>1</sup> Из-за конечного быстродействия потенциостата отсчет тока реально вели при  $t \sim 0,1$  с.

ным различием в значениях  $\theta_H(\eta)$ . Тем не менее, для всех изученных металлов зависимости  $\lg i_H(0)$  и  $\lg i_H$  от  $\eta$  линейны (причем с высоким коэффициентом корреляции, обычно не менее 0,99), а значения тафельных наклонов  $\left(\frac{d \lg i_H}{d \eta}\right)^{-1}$  и  $\left(\frac{d \lg i_H(0)}{d \eta}\right)^{-1}$  практически совпадают; в табл. 1 приведены соответствующие данные, полученные из катодных ХАГ. Полагали, что использование значений  $i_H(0)$  более отвечает допущениям теоретического анализа, согласно которым при определенных условиях вкладом абсорбционного процесса можно пренебречь. Действительно, количество абсорбированного металлом атомарного водорода на момент включения катодного перенапряжения едва ли было значительным, а значит изменением скорости РВВ за счет эффекта наводороживания можно пренебречь без особой погрешности. Именно поэтому, повсюду далее ориентировались на кинетические параметры, найденные по значениям  $i_H(0)$ .

Из сопоставления опытных значений тафельных наклонов, полученных в растворе 0,5 М  $H_2SO_4$  (табл. 1), с теоретически ожидаемыми величинами [7] следует, что один лишь этот параметр не позволяет однозначно установить ни лимитирующую стадию, ни маршрут РВВ. Согласно значениям наклонов, лишь в случае платины РВВ скорее всего, протекает по маршруту F-T при реализации смешанной кинетики, что хорошо согласуется с данными [45, 46], однако данный факт нужно еще подтвердить и другими критериями. Тем не менее, в случае меди, серебра и золота можно исключить из рассмотрения, в качестве лимитирующих, стадию Тафеля (в маршруте F-T) и стадию поверхностной диффузии атомарного водорода H, хотя для никеля и палладия стадия SD, как скорость опреде-

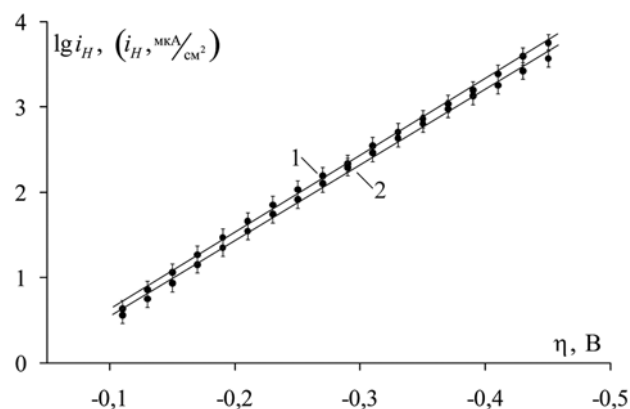


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые меди в 0,5М  $H_2SO_4$ , полученные по данным вольтамперометрических измерений (1) и по начальным токам хроноамперограмм (2)

**Таблица 1.** Экспериментальные значения кинетических параметров РВВ в 0,5М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Металл \ Параметр	Cu	Ag	Au	Ni	Pd	Pt
$d \lg i_H(0) / d \eta, B^{-1}$	0,116±0,007	0,110±0,007	0,134±0,008	0,091±0,006	0,083±0,006	0,299±0,009
$d \lg i_H(0) / d \lg C_{H_3O^+}$	1,13±0,08	0,84±0,06	0,63±0,03	0,41±0,03	1,04±0,07	0,97±0,07
$i_{H}^{фон}(0) / i_{H}^{ПAB}(0)$	> 1	> 1	> 1	< 1	< 1	< 1
$d \lg i_H^{(0)} / d \eta, B^{-1}$	0,050±0,007	0,055±0,007	0,090±0,008	0,065±0,006	0,070±0,006	—
$i_H^0, \text{мкА} / \text{см}^2$	0,34±0,02	0,09±0,01	0,06±0,01	19,1±1,33	28,8±2,02	12,0±0,84

ляющая, еще возможна. Все остальные варианты кинетики РВВ при определенных условиях вполне вероятны, а отвечающие им стадии могут выступать в качестве лимитирующих, обеспечивая наблюдаемые значения тафельевых наклонов. Для исключения возникающей неоднозначности обратимся к анализу других параметров процесса РВВ.

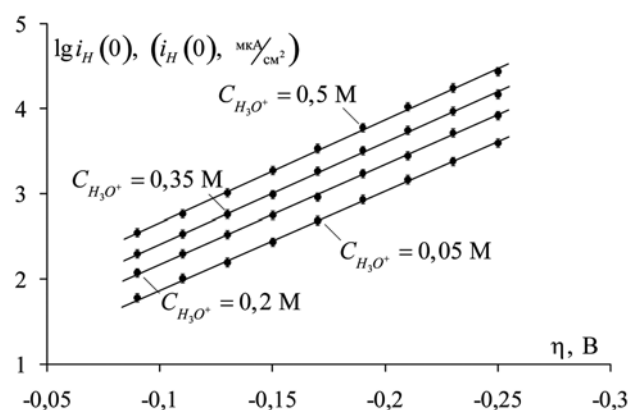
**РОЛЬ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ**

Влияние концентрации иона гидроксония на катодный ток достаточно заметно: по мере роста C<sub>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup></sub> скорость РВВ на всех изученных металлах возрастает, что следует и из общих соображений; применительно к Pd данный вывод иллюстрирует рис. 2. Характерно, что тафельев наклон сохраняется при этом неизменным, либо меняется крайне незначительно. Последнее позволяет предположить, что даже при заметном уменьшении концентрации иона H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> кинетика РВВ не изменяется.

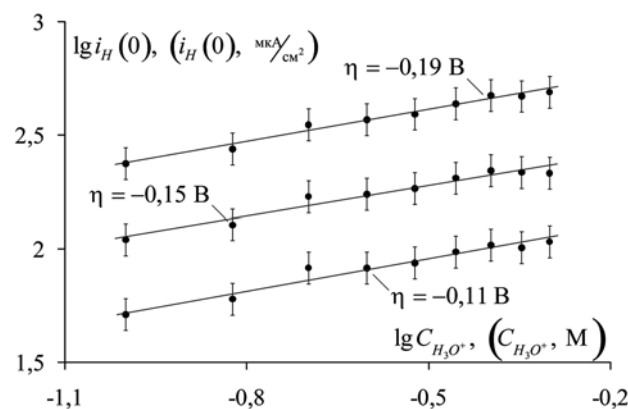
Выявлен линейный характер зависимостей lg i<sub>H</sub>(0) от lg C<sub>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup></sub> (при η = const); их вид для Ni отражен на рис. 3, для иных металлов картина схожа. Следует отметить, что наклон этих зависимостей, как правило, остается неизменным при изменении перенапряжения РВВ в достаточно широких интервалах, а это косвенно свидетельствует о сохранении не только маршрута, но и лимитирующей стадии. Средние, для изучаемого интервала η, значения кажущегося кинетического порядка катодной реакции по H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> даны в табл. 1.

К сожалению, для всех изученных металлов, за исключением Ni, значения параметра  $d \lg i_H(0) / d \lg C_{H_3O^+}$  оказались выше теоретически ожидаемых величин [7], что не позволяет использовать данный параметр в качестве критерия выбора маршрута РВВ и ее лимитирующей стадии. Причины подобного несоответствия эксперимента и теории на данный момент не вполне ясны. Попытки корректировки

опытных данных на влияние структуры ДЭС путем расчета Ψ<sub>ОНР</sub>-потенциала не привели к успеху, а кроме того, такое влияние в растворах с постоянной и достаточно высокой ионной силой должно быть весьма незначительным. Возможные погрешности определения i<sub>H</sub>(0) из-за пренебрежения потоком абсорбции Н так же едва ли значимы, поскольку



**Рис. 2.** Катодные поляризационные кривые на палладию в кислом сульфатном растворе с постоянной ионной силой, равной 0,5 М



**Рис. 3.** Влияние концентрации иона гидроксония на катодный ток РВВ на никеле

**Таблица 2.** Экспериментальные значения параметра  $\frac{d \lg i_H(0)}{d \lg C_{H_3O^+}}$ ,  $V^{-1}$  при добавлении ПАВ

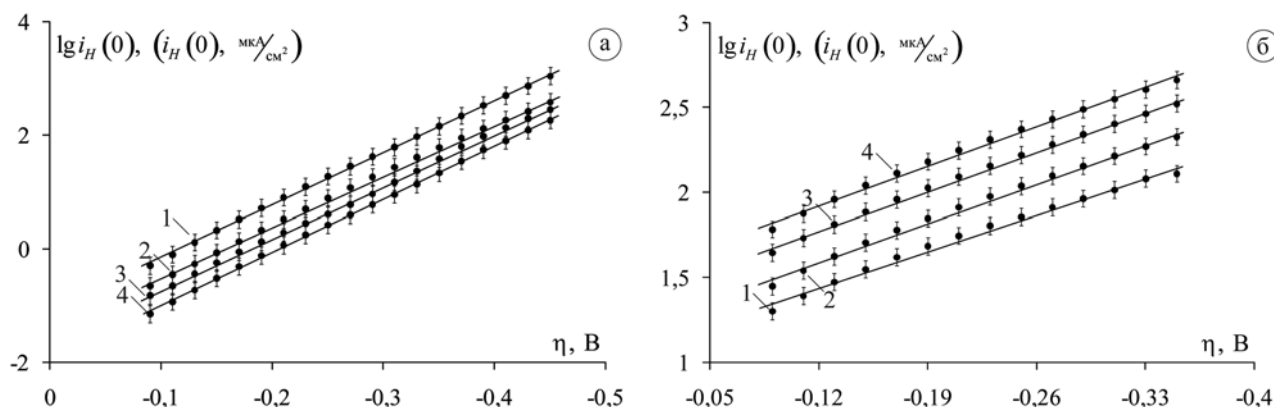
Металл	фон	бутановая кислота	бутанол-1	н-бутиламин
Cu	0,116±0,007	0,115±0,007	0,116±0,007	0,117±0,007
Ag	0,110±0,007	0,112±0,007	0,113±0,007	0,111±0,007
Au	0,134±0,008	0,131±0,008	0,136±0,008	0,139±0,008
Ni	0,091±0,006	0,088±0,006	0,091±0,006	0,093±0,006
Pd	0,083±0,006	0,087±0,006	0,086±0,006	0,088±0,006
Pt	0,299±0,009	0,295±0,009	0,295±0,009	0,298±0,009

наилучшее совпадение опытного и расчетного значения параметра  $\frac{d \lg i_H(0)}{d \lg C_{H_3O^+}}$  отмечено у Ni, для которого эффект наводороживания гораздо более выражен, чем у Cu, Ag и Au. Не исключено, что основная причина расхождений связана с игнорированием в теоретическом анализе возможности адсорбции на катоде, наряду с H и H<sub>2</sub>O, еще и аниона HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, что должно привести к изменению значения  $\theta_H$ . В тоже время электростатическая адсорбция HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> вряд ли значительна при катодной поляризации металла; данные о специфической адсорбции этого аниона, доминирующего в смеси H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, практически отсутствуют. Наконец, следует принять во внимание принципиальную возможность блокировки части поверхности катода образующимися пузырьками газообразного водорода и влияния изменений в кислотности среды на долю свободной, электрохимически «активной» поверхности при  $\eta = \text{const}$ . Однако, данный процесс едва ли будет значимым при оценке порядка РВВ по H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, ибо в начальный период катодной поляризации эффекты 3D-нуклеации и роста пузырька газообразного водорода практически не проявляются, или же слабо выражены [52].

Таким образом, дальнейшее уточнение теории РВВ путем учета соадсорбции H и HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, а также определения порядка этой реакции по HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> остается актуальной задачей.

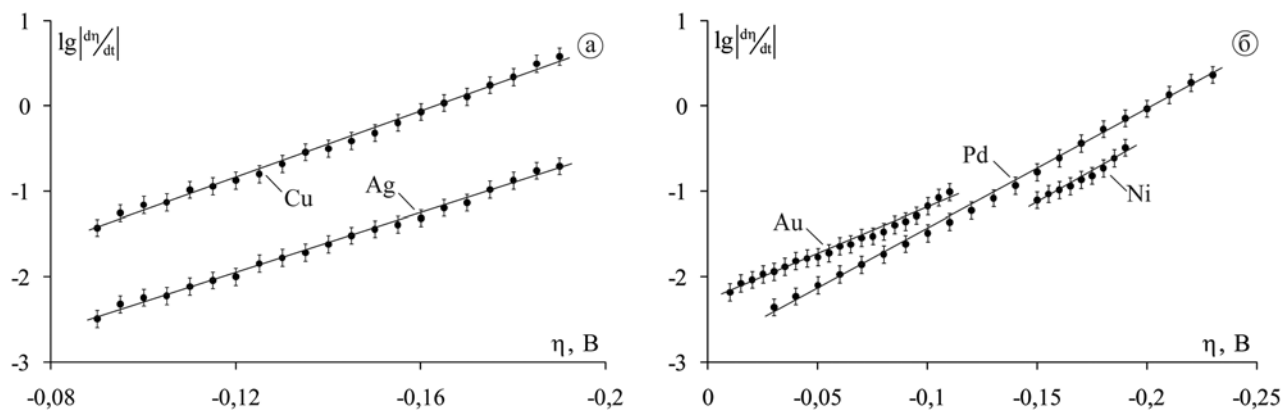
#### ВЛИЯНИЕ ПАВ НА СКОРОСТЬ РВВ

Важным способом воздействия на кинетику РВВ является введение поверхностно активных веществ в фоновый раствор. В работе использованы органические ПАВ, которые адсорбируясь на поверхности металла, предположительно снижают степень заполнения атомарным водородом, но не изменяют маршрут реакции. Определенным подтверждением тому является сохранение наклона  $\lg i_H(0), \eta$ -зависимости при внесении ПАВ в раствор (табл. 2). В то же время характер их влияния на  $i_H(0)$  оказался разным для исследуемых металлов. Так, на меди, серебре и золоте введение бутановой кислоты, бутанола-1 и н-бутиламина приводит к существенному снижению скорости катодной реакции (рис. 4а), соответственно параметр  $\frac{i_H^{\text{фон}}(0)}{i_H^{\text{ПАВ}}(0)} > 1$  (табл. 1), тогда как на никеле, палладии и платине токи возрастают, т.е.  $\frac{i_H^{\text{фон}}(0)}{i_H^{\text{ПАВ}}(0)} < 1$  (рис. 4б). Характерно, что медь оказалась заметно



**Рис. 4.** Влияние ПАВ (1 — фон, 2 — бутановая кислота, 3 — бутанол-1, 4 — н-бутиламин) на ток РВВ на Ag (а) и Pt (б)





**Рис. 5.** Изменение скорости спада катодного перенапряжения во времени после отключения катодного тока в 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

более чувствительна к введению ПАВ в сравнении с серебром и золотом; для никеля и палладия соответствующий эффект невелик, но заметно увеличивается при переходе к платине.

На всех, без исключения, металлах ПАВ могут быть распределены, по эффективности своего воздействия (положительного или отрицательного) на скорость РВВ, следующим образом: бутановая кислота < бутанола-1 < н-бутиламин. Данный ряд отражает, по всей видимости, особенности структуры данных соединений; этот вопрос требует более детального изучения.

В [7] теоретически было проанализировано влияние ПАВ на кинетику РВВ при допущении, что введение органического соединения в раствор не меняет маршрут реакции и природу лимитирующей стадии. Сопоставление экспериментально найденного параметра  $i_{\text{H}}^{\text{фон}}(0) / i_{\text{H}}^{\text{ПАВ}}(0)$  (табл. 1) с теоретически ожидаемым значением позволяет сузить число возможных вариантов протекания РВВ для каждого исследуемого металла. Оказалось, что на Cu, Ag и Au необходимо исключить из рассмотрения маршрут F-G в случае, когда лимитирующей является стадия Гейровского. Дополнительно подтверждается сделанное выше, на основании данных о тафелевом наклоне, предположение о доминирующем маршруте F-T при реализации смешанной кинетики для Pt. Таким образом, сочетание расчетных и опытных данных о характере влияния ПАВ на кинетику РВВ дает возможность существенно сократить число вероятных кинетических ситуаций, а в случае с платиной вполне однозначно судить о кинетике катодного процесса.

#### **СПАД ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ ВО ВРЕМЕНИ**

Помимо тафелевого наклона, кажущегося кинетического порядка и роли ПАВ, получены дан-

ные о скорости спада катодного перенапряжения во времени ( $d\eta/dt$ ) после прекращения гальваностатической поляризации. Оказалось, что полулогарифмические зависимости  $\lg|d\eta/dt|$  от  $\eta$  хорошо линейризуются на всех металлах (рис. 5). Отметим, что в данном случае по оси абсцисс отложены значения  $\eta(t)$ , отвечающие перенапряжению РВВ в различные моменты времени после прекращения катодной поляризации. Хорошо видно: чем выше перенапряжение реакции, достигнутое на момент отключения тока, тем больше скорость спада перенапряжения, характеризуемая величиной  $|d\eta/dt|$ .

Значения  $|d\eta/dt|$  достаточно специфичны к природе металла и могут быть распределены в ряд по порядку увеличения (табл. 1): Cu < Ag < Ni < Pd < Au. Обращает внимание, что даже на металлах одной группы (Cu, Ag, Au) различие в скорости спада катодного перенапряжения (при  $\eta = \text{const}$ ) весьма велико, составляя почти три порядка. Это явно свидетельствует о доминирующей роли кинетики РВВ в сравнении с возможным влиянием изменений в электронной структуре металла, поскольку разница в значениях плотности преобладающих  $d$ -состояний или ширины валентной зоны далеко не столь значима [53]. Соответственно близость значений  $|d\eta/dt|$  для Ni и Pd позволяет предположить и сходство кинетики РВВ на этих металлах.

Сопоставление величины наклона зависимости  $\lg|d\eta/dt|$  от  $\eta$  с соответствующими теоретическими данными для разных стадий [7] позволяет сделать более однозначный вывод о кинетике РВВ на исследуемых металлах. Так, на меди, серебре и золоте лимитирующей является стадия Фольмера в маршруте F-G, что подтверждается в ряде исследований [11, 16, 27]. Однако оказалось, что на никеле и палладии лимитирующей является стадия

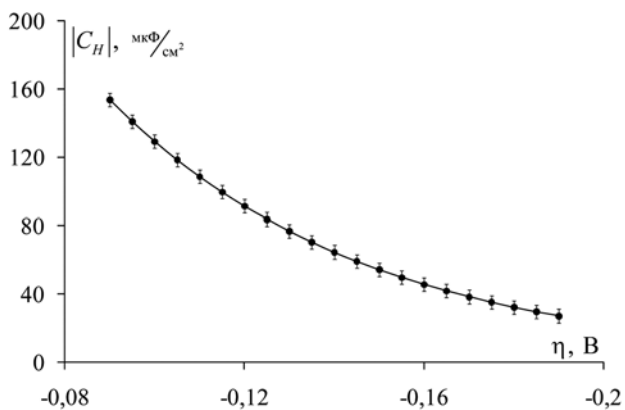


Рис. 6. Изменение адсорбционной pseudоемкости РВВ с перенапряжением в 0,5М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на Ag (а)

Гейровского, которая в литературе при обсуждении схемы РВВ обычно и рассматривается<sup>2</sup>.

**ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ЗАПОЛНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА АТОМАРНЫМ ВОДОРОДОМ**

Из сочетания экспериментальных данных по характеру спада перенапряжения РВВ во времени, которые рассматривались выше, с вольтамперными характеристиками можно получить значения адсорбционной pseudоемкости атомарного водорода C<sub>H</sub>. Для всех исследуемых катодов экспериментально наблюдается лишь монотонный спад C<sub>H</sub> с η; как пример, на рис. 6 даны результаты для серебра. Выше была установлена природа лимитирующей стадией РВВ, что позволяет использовать соответствующие теоретические данные для изменения степени заполнения Δθ<sub>H</sub> = θ<sub>H</sub> - θ<sub>H</sub><sup>e</sup>, приводимые в [7]. Так, если θ<sub>H</sub><sup>e</sup> ≪ 1, что, скорее всего, выполняется в

случае с Cu, Ag и Au, то формула Δθ<sub>H</sub> принимает вид:

$$\Delta\theta_H = \theta_H^e \cdot e^{F\eta/RT}. \quad (1)$$

Когда же θ<sub>H</sub><sup>e</sup> ~ 1, что, скорее всего, характерно для Ni и Pd, формула для оценки Δθ<sub>H</sub> меняется:

$$\Delta\theta_H = (1 - \theta_H^e) \cdot e^{-F\eta/RT}. \quad (2)$$

Заметим, что именно Δθ<sub>H</sub><sup>e</sup>, а не θ<sub>H</sub> является экспериментально определяемым параметром, который находится интегрированием исходной C<sub>H</sub>, η-зависимости. Выражения (1) и (2) удобнее представить в полулогарифмическом виде, что допускает их графическую обработку с последующей оценкой θ<sub>H</sub><sup>e</sup>:

$$\lg \Delta\theta_H = \lg(\theta_H^e) + \frac{F\eta}{2,3RT}, \quad (3)$$

и

$$\lg \Delta\theta_H = \lg(1 - \theta_H^e) - \frac{F\eta}{2,3RT}. \quad (4)$$

Рассмотрение рис. 7 подтверждает корректность данного подхода. Так, на всех исследуемых катодах наклоны линейных lg Δθ<sub>H</sub>, η-зависимостей оказались в целом близки к теоретически ожидаемым 0,059 В. Однако направление изменений величины lg Δθ<sub>H</sub> по мере увеличения η оказывается существенно разным: рост для Cu, Ag, Au и спад для Ni и Pd. Экстраполяция полученных линейных зависимостей к η = 0 дает возможность установить значения равновесной степени заполнения адатомами водорода: 0,083 (Cu), 0,212 (Ag), 0,019 (Au), 0,997 (Ni) и 0,995 (Pd). Как и ожидалось, у I

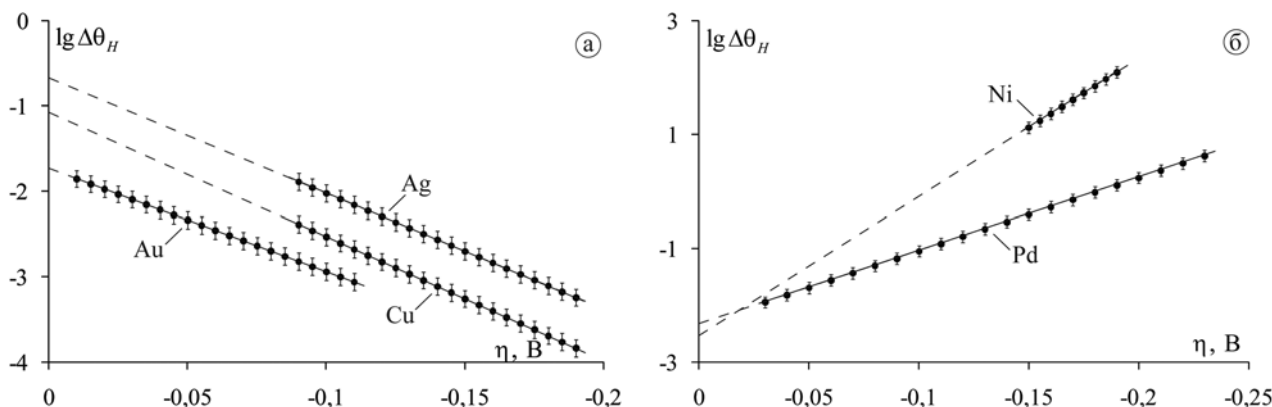


Рис. 7. Влияние перенапряжения РВВ на изменение степени заполнения поверхности катода атомарным водородом в 0,5М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

<sup>2</sup> Исключение служит работа [54], где высказано и косвенно обосновано предположение о контроле РВВ на Ni стадией поверхностной диффузии H.

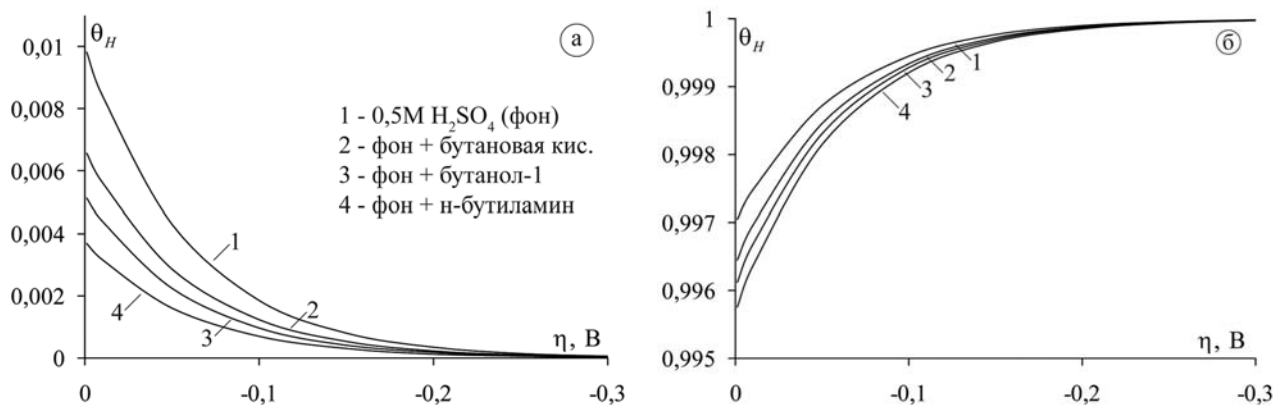


Рис. 8. Влияние ПАВ и перенапряжения на текущую степень заполнения водородом поверхности меди (а) и никеля (б)

В металлов величина  $\theta_H^e$  невелика, а у VIII В металлов, напротив, весьма значительна.

Знание величины  $\theta_H^e$  и кинетики РВВ на исследуемом металле позволяет рассчитать текущие значения степени заполнения поверхности атомарным водородом как функции перенапряжения. При этом также можно установить и влияние органических добавок на данный параметр. Для оценки  $\theta_H^e$  в присутствии ПАВ необходимо использовать соответствующие выражения для тока, отвечающие контролю РВВ установленной лимитирующей стадией. Оказалось, что в случае Cu, Ag и Au равновесная степень заполнения  $\theta_{H, \text{ПАВ}}^e$  может быть рассчитана по формуле:

$$\theta_{H, \text{ПАВ}}^e = \frac{1}{1 + \left( \frac{\theta_{H, \text{фон}}^e}{1 - \theta_{H, \text{фон}}^e} \right)^{-1} \left( \frac{i_{H, \text{фон}}^0}{i_{H, \text{ПАВ}}^0} \right)^2}, \quad (5)$$

а для Ni и Pd:

$$\theta_{H, \text{ПАВ}}^e = \frac{1}{1 + \left( \frac{\theta_{H, \text{фон}}^e}{1 - \theta_{H, \text{фон}}^e} \right)^{-1} \left( \frac{i_{H, \text{фон}}^0}{i_{H, \text{ПАВ}}^0} \right)^{-2}}, \quad (6)$$

при этом  $i_{H, \text{фон}}^0$  и  $i_{H, \text{ПАВ}}^0$  должны быть взяты при одном и том же значении  $\eta$ . В итоге открывается возможность оценить  $\theta_{H, \text{ПАВ}}^e$  по опытным данным о  $\theta_H^e$  и отношению  $i_{H, \text{фон}}^0 / i_{H, \text{ПАВ}}^0$ .

Из рассмотрения расчетных кинетических изотерм  $\theta_H(\eta)$  (рис. 8) хорошо видно, каким образом различие в природе контролирующей стадии проявляется в заполнении поверхности катода атомарным водородом. Так, для меди, серебра и золота характерен достаточно монотонный спад  $\theta_H$  с ростом  $\eta$ ; введение ПАВ лишь снижает абсолютное значение заполнения. Сами значения  $\theta_H$  очень малы. Физически этот результат вполне ясен: накопление H на поверхности Cu, Ag и Au определяется мед-

ленной стадией разряда, а расход — гораздо более быстрой стадией электрохимической десорбции, в итоге  $\theta_H$  заметно падает по мере роста  $\eta$ .

Заполнение поверхности Ni и Pd атомарным водородом уже довольно велико, а потому слабо меняется с катодным перенапряжением: от  $\theta_H \sim \theta_H^e$  (при  $|\eta| \ll RT/F$ ) до  $\theta_H \rightarrow 1$  (при  $|\eta| \gg RT/F$ ). Данный вывод свидетельствует о высокой склонности Ni и Pd к наводороживанию. При этом наводороживание может быть достаточно выраженным даже в области низких катодных перенапряжений, когда  $\theta_H$  еще мало отличается от  $\theta_H^e$  и заметная часть атомарного водорода успевает проникать в металл до начала эмиссии с поверхности электрода.

Влияние ПАВ на заполнение поверхности никеля и палладия водородом крайне слабое.

Опираясь на данные о маршруте РВВ и природе лимитирующей стадии, можно оценить значения кажущейся гетерогенной константы скорости, сопоставляя соответствующие расчетные выражения для  $i_H^0$  [7] с наблюдаемыми токами реакции при  $\eta=0$ , отраженными в табл. 1. Полагали, что во всех случаях коэффициент переноса заряда можно без особой погрешности принять равным 0,5. Результаты соответствующих расчетов для изучаемых металлов совместно с данными о маршруте и кинетике РВВ приведены в табл. 3; там же отражено и влияние ПАВ на параметр  $Gk^s$ . Здесь уже четко прослеживается роль электронной структуры в кинетике РВВ: на всех металлах I В группы значение  $Gk^s$  находится на уровне  $\sim 10^{-6}$ , тогда как для металлов VIII В группы — на уровне  $\sim 10^{-3}$ . Гораздо более слабое различие значений  $Gk^s$  внутри каждой группы металлов обусловлено изменением маршрута и природы лимитирующей стадии; того же порядка и воздействие ПАВ. Принципиально



Таблица 3. Основные параметры РВВ на исследуемых металлах

Металл	Маршрут РВВ	Лимитирующая стадия	$\Gamma k^s$ , моль/см <sup>2</sup> · с			
			фон	бутановая кислота	бутанол-1	н-бутиламин
Cu	Ф-Г	Ф	$17,9 \cdot 10^{-6}$	$5,02 \cdot 10^{-6}$	$2,09 \cdot 10^{-6}$	$0,75 \cdot 10^{-6}$
Ag	Ф-Г	Ф	$3,12 \cdot 10^{-6}$	$1,59 \cdot 10^{-6}$	$0,94 \cdot 10^{-6}$	$0,51 \cdot 10^{-6}$
Au	Ф-Г	Ф	$6,59 \cdot 10^{-6}$	$0,75 \cdot 10^{-6}$	$0,36 \cdot 10^{-6}$	$0,31 \cdot 10^{-6}$
Ni	Ф-Г	Г	$1,60 \cdot 10^{-3}$	$1,90 \cdot 10^{-3}$	$2,50 \cdot 10^{-3}$	$2,44 \cdot 10^{-3}$
Pd	Ф-Г	Г	$1,86 \cdot 10^{-3}$	$2,73 \cdot 10^{-3}$	$2,85 \cdot 10^{-3}$	$3,61 \cdot 10^{-3}$
Pt	Ф-Г	Ф + Т	—	—	—	—

важно, что изменения в параметре  $\Gamma k^s$  при переходе от I В к VIII В металлам ярче выражены, чем соответствующие изменения в токах обмена (табл. 1). Это и понятно, ибо на ток обмена, помимо  $k^s$ , влияет еще и равновесное заполнение  $\theta_{\text{H}}^e$ , которое зависит не только от природы металла. В то же время изменения в  $k^s$  при переходе от одного металла к другому главным образом определяются трансмиссионным коэффициентом  $\chi_i$  и стандартной энергией Гиббса активации  $\Delta \tilde{G}_{\neq(i)}^0$  соответствующей  $i$ -ой стадии РВВ при нулевом тепловом эффекте; влияние структуры ДЭС (через потенциал  $\Psi_{\text{ОНР}}$ ) на  $k^s$  для всех металлов идентично:

$$k_i^s = \frac{kT}{h} \chi_i \cdot \exp\left(-\frac{\Delta \tilde{G}_{\neq(i)}^0}{RT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{B_i F \Psi_{\text{ОНР}}}{RT}\right). \quad (7)$$

Тем не менее, заметим, что  $\chi_i$ , как и  $\Delta \tilde{G}_{\neq(i)}^0$ , прежде всего, определяются формой поверхности потенциальной энергии, которая чувствительна не только к природе металла, но и к природе реагентов, т.е. должна быть различна для разных элементарных стадий РВВ.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сочетание детального теоретического анализа РВВ с данными экспериментального изучения, проведенного в кислом сульфатном растворе, позволяет установить маршрут и лимитирующую стадию катодного процесса на Cu, Ag, Au, Ni, Pd и Pt. Установлено, что в ходе РВВ на меди, серебре и золоте реализуется маршрут Фольмера — Гейровского при общем контроле катодной реакции стадией Фольмера. На никеле и палладии маршрут РВВ сохраняется, но лимитирующей уже является стадия Гейровского. На платине РВВ скорее всего, протекает по маршруту Фольмера-Тафеля при

смешанном контроле со стороны стадий перехода заряда и рекомбинации.

Различия в кинетике РВВ на изучаемых металлах определяют разницу в значениях адсорбционной псевдоемкости, скорости спада перенапряжения после прекращения катодной поляризации, а также в характере влияния ПАВ на скорость процесса. Прослеживается разница и в значениях кажущегося порядка РВВ по  $\text{H}_3\text{O}^+$ : для I В металлов он несколько выше, чем для металлов, принадлежащих VIII В группе, тогда как у металлов одной группы эти различия менее заметны. В целом, расчетные и опытные значения кажущегося кинетического порядка катодной реакции по катиону гидроксония сильно разнятся, что предположительно связано игнорированием адсорбции  $\text{HSO}_4^-$  в ходе теоретического анализа.

В условиях, когда природа растворителя и донора протона четко заданы (водный сульфокислый раствор электролита), основным фактором, определяющим величину равновесного заполнения поверхности атомарным водородом, является принадлежность металла к той или иной группе Периодической системы. Действительно, для Cu, Ag и Au значения  $\theta_{\text{H}}^e$  весьма невелики, тогда как для Ni и Pd они уже близки к единице. Несомненно, что роль природы металла в адсорбции H реализуется достаточно сложным образом — через электронное строение и микроструктуру его поверхностного слоя, энергию связи M–H, соадсорбцию анионов среды, различия в гидрофильности поверхности, характер межчастичных взаимодействий в адсорбционном слое. Важно, что все эти факторы, в конечном итоге определяют тип равновесной изомеры адсорбции H, прямо или косвенно связаны с положением металла в Периодической системе.

Перечисленные выше факторы, безусловно, оказывают влияние и на величину текущего заполнения поверхности  $H$ , являющегося основным интермедиатом РВВ. Однако более значимым в изменении  $\theta_H$  оказывается перенапряжение реакции, которое, в свою очередь, определяется маршрутом и кинетикой реакции. С ростом  $\eta$  на  $Cu$ ,  $Ag$  и  $Au$  имеет место определенное снижение заполнения поверхности катода атомарным водородом, а на  $Ni$  и  $Pd$  — рост заполнения. Наличие в среде ПАВ достаточно слабо влияет на величину  $\theta_H$  у всех изученных металлов.

Основным кинетическим параметром РВВ, гораздо более чувствительным к положению металла в Периодической системе (в сравнении с током обмена), является произведение гетерогенной константы скорости  $k^s$  на плотность активных центров адсорбции  $\Gamma$ . Различие между  $\Gamma k^s$  у изучаемых в работе металлов I В и VIII В групп достигает двух-трех порядков величины, тогда как внутри каждой группы эти различия гораздо меньше проявляются.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фрумкин А. Н. Избранные труды: Перенапряжение водорода. М.: Изд-во Наука, 1988. 240с.
2. Фрумкин А. Н. Избранные труды: Электродные процессы. М.: Изд-во Наука, 1987. 336с.
3. Le Blanc M. // Z. Phys. Chem. 1891. Bd. 8. S. 299—330.
4. Tafel J. // Z. Phys. Chem. 1905. Bd. 50. S. 641—711.
5. Daoping T., et al. // J. Electroanal. Chem. 2010. V. 644. I. 2. P. 144—149.
6. Lukaszewski M., Kedra T., Czerwinski A. // J. Electroanal. Chem. 2010. V. 638, I. 1. P. 123—130.
7. Введенский А. В., Гуторов И. А., Морозова Н. Б. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 3. С. 288—300.
8. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Изд-во Химия, 1967. 856с.
9. Коровин Н. В. // Электрохимия. 1991. Т. 27. № 12. С. 1629—1634.
10. Petrii O. A., Tsirlina G. A. // Electrochim. Acta. 1994. V. 39. I. 11—12. P. 1739—1747.
11. Pentland N., Bockris J.O'M., Sheldon E. // J. Electrochem. Soc. 1957. V. 104. I. 3. P. 182—194.
12. Krishtalik L. I. // Adv. Electrochem. Sci. Eng. 1970. V. 7. P. 283—339.
13. Кичигин В. И., Кавардаков Н. И. // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 8. С. 1008—1012.
14. Кичигин В. И., Чистякова Е. И., Щелоченкова Т. П. // Окислительно-восстановительные и адсорбционные процессы на поверхности твердых металлов: межвуз. сб. / Удмуртский гос. ун-т. Ижевск, 1980. С. 102—107.
15. Мяги М., Пальм У., Паст В. // Учен. зап. Тартус. ун-т. 1966. Вып. 193. С. 96—102.
16. Szenes I., Meszaros G., Lengyel B. // Electrochim. Acta. 2007. V. 52. I. 14. P. 4752—4759.
17. Enyo M. // J. Res. Int. Catal. Hokkaido Univ. 1982. V. 30. I. 1. P. 11—24.
18. Hewitt T. D. // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 181, I. 5. P. 407—412.
19. Hillson P. J. // Trans. Faraday Soc. 1952. V. 48. P. 462—473.
20. Быстров В. И., Кришталик Л. И. // Электрохимия. 1967. Т. 3. № 11. С. 1345—1350.
21. Быстров В. И., Кришталик Л. И. // Электрохимия. 1967. Т. 4. № 2. С. 233—237.
22. Matsushima T., Enyo M. // J. Res. Int. Catal. Hokkaido Univ. 1969. V. 17. I. 1. P. 14—27.
23. Machida K., Enyo M. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1986. V. 59. I. 3. P. 725—731.
24. Schuldiner S., Hoare J. P. // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. I. 6. P. 705—708.
25. Enyo M., Machida K. // J. Res. Int. Catal. Hokkaido Univ. 1983. V. 3. I. 2—3. P. 67—75.
26. Sasaki T., Matsuda A. // J. Res. Int. Catal. Hokkaido Univ. 1973. V. 21. I. 2. P. 157—161.
27. Ohmori T., Enyo M. // Electrochim. Acta. 1992. V. 37. I. 11. P. 2021—2028.
28. Alami H. El., Creus J., Feaugas X. // Electrochim. Acta. 2007. V. 54. I. 16. P. 4004—4014.
29. Enyo M. // Electrochim. Acta. 1973. V. 18. I. 2. P. 155—162.
30. Gennero de Chialvo R., Chialvo A. C. // Int. J. of Hydrogen Energy. 2002. V. 27. I. 9. P. 871—877.
31. Notoya R. // Electrochim. Acta. 1997. V. 42. I. 5. P. 899—905.
32. Медведев И. Г. // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 11. С. 1309—1319.
33. Alami H. El., Creus J., Feaugas X. // Electrochim. Acta. 2006. V. 51. I. 22. P. 4716—4727.
34. Gennero de Chialvo M. R., Chialvo A. C. // Journal of Electroanal. Chem. 1995. V. 388. I. 1—2. P. 215—224.
35. Conway B. E., et. al. // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142. I. 11. P. 3755—3763.
36. Козачински А. Э. и др. // Электрохимия. 1993. Т. 29. № 4. С. 508—509.
37. Skuratnik Ya.B., et. al. // J. Electroanal. Chem. 1994. V. 366. I. 1—2. P. 311—316.
38. Тамм Ю., Тамм Л., Арольд Я. // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 11. С. 1343—1347.
39. Enyo M. // J. Electroanal. Chem. 1982. V. 134. I. 1. P. 75—86.

40. *Maoka T., Enyo M.* // J. Electroanal. Chem. 1980. V. 108. I. 3. P. 277—292.
41. *Maoka T., Enyo M.* // Electrochim. Acta. 1981. V. 26. I. 5. P. 607—614.
42. *Scarson P. C.* // Acta Metall Mater. 1991. V. 39. I. 11. P. 2519—2525.
43. *Martin M. H., Lasia A.* // Electrochim. Acta. 2008. V. 53. I. 22. P. 6317—6322.
44. *Chun Jang H., Kim Nam Y.* // Int. J. of Hydrogen Energy. 2006. V. 31. I. 2. P. 277—283.
45. *Lasia A.* // J. Electroanal. Chem. 2004. V. 562. I. 1. P. 23—31.
46. *Tavares M. C., Machado S. A. S., Mazo L. H.* // Electrochim. Acta. 2001. V. 46. I. 28. P. 4359—4369.
47. *Шенфус Д., Шнитцер Х-Й., Мюллер Л.* // Электрoхимия. 1995. Т. 31. № 9. С. 1008—1013.
48. *Kinoshita K.* // Modern Aspects of Electrochem. 1982. V. 14. P. 557—637.
49. *Hanwei L., Bingliang W., Chuansin C.* // J. Electroanal. Chem. 1992. V. 332. I. 1—2. P. 257—264.
50. *Гуторов И. А., Введенский А. В., Морозова Н. Б.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2007. Т. 9. №3. С. 204—208.
51. *Щеблыкина Г. Е., Бобринская Е. В., Введенский А. В.* // Защита металлов. 1998. Т. 34. № 1. С. 11—14.
52. *Введенский А. В., Гуторов И. А., Морозова Н. Б.* // Электрохимическая энергетика. 2008. Т. 8. № 4. С. 227—236.
53. *Хмелевский Д. В. и др.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2003. Т. 5. № 4. С. 445—451.
54. *Kreysa G., Hakansson B., Ekdunge P.* // Electrochim. Acta. 1988. V. 33, I. 10. P. 1351—1357.

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

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

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

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

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

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