

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. Трчуниан, Л. И. Антропов

О перенапряжении водорода на вольфраме

Литературные данные указывают на то, что зависимость перенапряжения от плотности тока при электролитическом выделении водорода на вольфраме может быть выражена формулой Тафеля:

$$\eta = a + b \lg i$$

Значения констант a и b , определенные из опытных данных различных авторов, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Условия опыта	Значения констант		Литературный источник
	a	b	
3,5н H ₂ SO ₄ , 25°C	-0,60	0,14	1
1,0н HCl, 16°C	-0,54	0,115	2
1,0н HCl, 16°C	-0,63	0,12	3
2,0н H ₂ SO ₄ , 25°C	-0,56	0,10	3
5,0н HCl, 25°C	-0,55	0,11	4

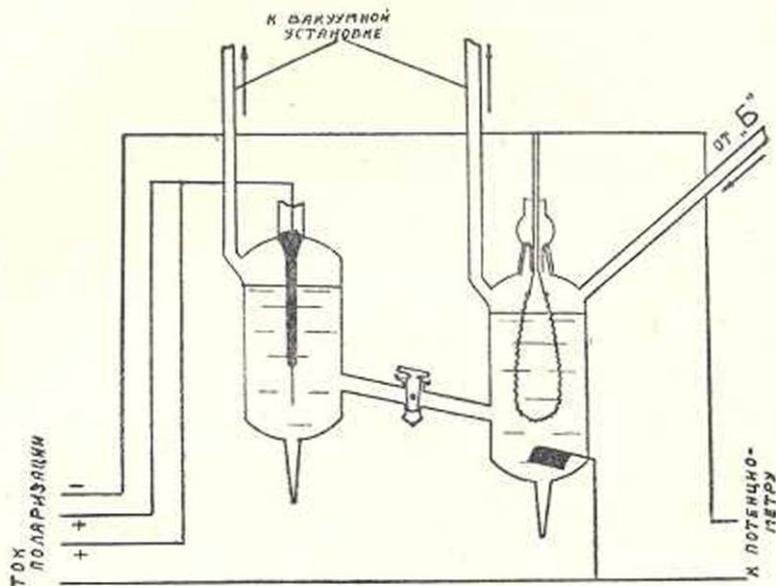
Из таблицы 1 следует, что результаты различных измерений, проведенных при близких условиях опыта, отличаются не более, чем на 0,1 в. Все данные, полученные до сих пор, указывают на то, что перенапряжение водорода на вольфраме невелико. Следует заметить однако, что на пленках вольфрама, осажденных на железе или никеле, величина перенапряжения ниже, чем на компактном металле [3, 5]. Это может быть связано как с самим состоянием поверхности (иная окисленность, степень разрыхления и т. д.), так и с образованием сплавов между вольфрамом и соответствующим металлом.

В настоящей работе приводятся данные по перенапряжению водорода, полученные при условиях, когда поверхность вольфрама в значительной степени оказывается освобожденной от поверхностных окислов.

Методика измерения

В качестве катода применялась вольфрамовая нить с рабочей поверхностью в 1 см². Нить через платиновые контакты впаивалась в пришлифованную крышку катодного пространства электролизера (фиг. 1). В анодном пространстве, отделенном от катодного вакуумным краном, находился платиновый анод. Раствор серной кислоты нужной

концентрации, очищенный предварительно электролизом между W-катодом и Pt-анодом, помещался в резервуар, связанный стеклянной трубкой и вакуумным краном с электролизером. Емкость резервуара обеспечивала проведение нескольких опытов с одним и тем же рас-



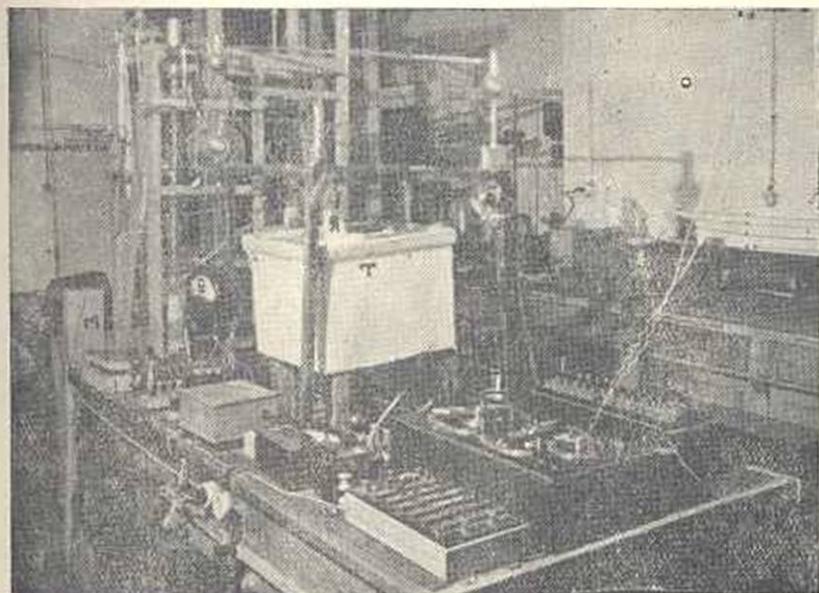
Фиг. 1. Электролизер и схема соединений.

твором. Электролизер и резервуар соединялись через ловушки с вакуумной установкой, состоявшей из ртутного насоса, ртутного манометра и форвакуумного насоса. Охлаждение ловушек производилось обычно смесью уксусной и твердой углекислоты. Общий вид установки показан на фиг. 2.

Перед началом измерений система откачивалась до остаточного давления порядка 10^{-5} мм ртутного столба, наполнялась электролитическим водородом и вновь откачивалась; эта операция повторялась несколько раз. Вольфрамовая нить при этом нагревалась от внешнего источника тока до светло-красного каления и поверхность ее подвергалась восстанавливающему действию водорода; образующиеся пары воды откачивались из электролизера. В электролизер подавался обезгаженный раствор, давление доводилось электролитическим водородом до близкого к атмосферному, при помощи термостата создавалась необходимая температура и начинались измерения.

При измерениях в качестве электрода сравнения применялась платина, поляризуемая в испытуемом растворе током в $1,9 \cdot 10^{-3}$ а/см². Водород, выделяющийся при поляризации, сохранял неизменной инертную атмосферу в электролизере и обеспечивал перемешивание раствора. Так как измерения проводились при различных температурах и в растворах с различным значением pH, то для определения потенциала электрода сравнения на платиновом электроде при всех усло-

виях опыта были сняты поляризационные кривые. Рассмотрение полученных данных показало, что перенапряжение водорода на платине,



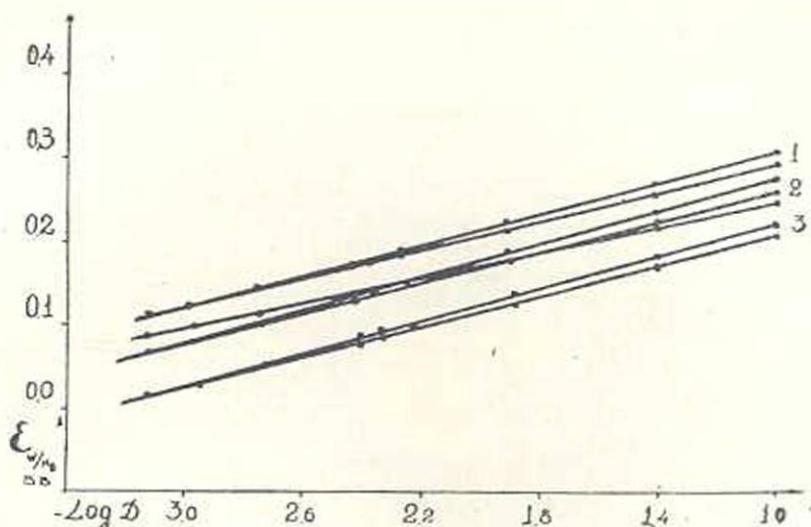
Фиг. 2. Общий вид установки.

в исследованных пределах рН, не зависит от концентрации водородных ионов и все изменение потенциала электрода при переходе от одного значения рН к другому связано с изменением равновесного потенциала водородного электрода. Ошибки опытов, обусловленные колебаниями потенциала электрода сравнения, не превышали 5—7 мв. При вычислении перенапряжения на вольфраме учитывались также омические потери напряжения в электролите и подводящих контактах; эти поправки были также невелики. Поляризация вольфрамового и платинового катодов осуществлялась при помощи двух независимых схем.

Результаты опытов и их обсуждение

Результаты поляризационных измерений для трех растворов с различными значениями рН (0,10, 1,60 и 3,60) и трех температур (25, 40 и 70°C) представлены в полулогарифмических координатах на фиг. 3.

Все опытные данные укладываются в формулу Тафеля, причем полулогарифмическая зависимость сохраняется при всех применявшихся плотностях тока, при всех значениях рН и всех температурах. Константы формулы Тафеля приведены в таблице 2. Их сопоставление с литературными данными (см. таблицу 1) показывает, что освобождение поверхности вольфрама от окисной пленки приводит к снижению перенапряжения водорода на 0,13—0,23 в; по нашим измерениям это снижение составляет около 0,15 в.



Фиг. 3. Зависимость перенапряжения водорода от логарифма плотности тока на вольфраме (прокаленного в атмосфере водорода) для растворов H_2SO_4 с рН—0,10, 1,60 и 3,60 и температур 25 (1), 40 (2) и 70 (3)°С.

Таблица 2

Температура в °С	рН растворов					
	0,10		1,60		3,60	
	а	в	а	в	а	в
25	0,412	0,100	0,417	0,103	0,412	0,103
40	0,389	0,107	0,387	0,106	0,372	0,102
70	0,365	0,120	0,370	0,123	0,365	0,120

С повышением температуры перенапряжение снижается; средний температурный коэффициент в пределах температур от 25 до 70°С равняется, примерно, 1 мв/град, т. е. в 2—4 раза меньше, чем у металлов с высоким перенапряжением водорода (ртуть, свинец) и близок к температурному коэффициенту перенапряжения водорода на платине. При вычерчивании логарифма плотности тока при заданном перенапряжении от величины обратной абсолютной температуре $\left(\frac{1}{T}\right)$, получаются прямые линии, отвечающие уравнению:

$$(\lg i)_{\eta=\text{const}} = B - \frac{A}{RT}$$

Это, в соответствии с представлениями С. В. Горбачева [6], указывает на химический характер поляризации и малую роль диффузионных процессов в кинетике выделения водорода на вольфрамовом катоде. Величина энергии активации, отвечающая $\eta=0$, составляет 16300 кал.

Перенапряжение на вольфраме, свободном от окисных пленок, оказывается независимым от pH раствора. Поскольку измерения проводились не только в разбавленных, но и в довольно концентрированных растворах (до 2н раствора H_2SO_4), независимость перенапряжения от pH говорит о значительной роли рекомбинационного механизма при катодном образовании водорода на вольфраме и не согласуется с предположением о замедленности разряда водородных ионов, как о причине перенапряжения [2]. На замедленное протекание рекомбинации атомов водорода указывает так же и то, что на поляризационных кривых не наблюдается перелома вблизи потенциала, отвечающего нулевой точке вольфрама (вероятное значение $E_{q=0}$ для вольфрама = 0,3 в). В случае замедленного разряда переход от положительно заряженной поверхности металла к отрицательной сопровождается, как известно, повышением перенапряжения и линейный ход кривых $\eta - \lg i$ нарушается.

В ы в о д ы

1. Удаление окисной пленки с поверхности вольфрама приводит к снижению перенапряжения водорода в среднем на 0,15 в.
2. На вольфраме, освобожденном от окисной пленки, основной причиной, обуславливающей перенапряжение, следует считать замедленность рекомбинации.

Химический институт
АН Армянской ССР

Поступило 17 V 1955

Հ. Ա. ԹՈՂՆԱՅԱՆ, Է. Ի. ԱՆՏՐՈՒՅԱՆ

ՎՈԼՖՐԱՄԻ ՎՐԱ ՋՐԱԾՆԱՅԻՆ ԳԵՐԼԱՐՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ա. Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ուսումնասիրված է վոլֆրամի օքսիդային շերտի ադզեցությունը ջրածնային գերլարման վրա, ձմբական թթվի լուծույթներում pH-ի 0,10, 1,60 և 3,60 արժեքների դեպքում:

Չափումները կատարվել են 25—70° ինտերվալում օքսիդացված և օքսիդային շերտը հեռացրած, վերականգնված վոլֆրամի վրա: Ուսումնասիրված է ջրածնային գերլարման կախումը լուծույթի pH-ից, ջերմաստիճանից, հոսանքի խտությունից և այլն:

Ստացված արդյունքի հիման վրա ցույց է տրված, որ՝

1. Վոլֆրամի մակերևույթից օքսիդային շերտի հեռացումն անաջանում է միջին հաշվով 0,15 վոլտ ջրածնային գերլարման անկում:
2. Օքսիդային շերտից ազատված վոլֆրամի վրա գերլարում անաջանալու հիմնական պատճառը պետք է համարել սեկոմբինացման դանդաղությունը:

ЛИТЕРАТУРА

1. *M. de Kay Lhompson, C. Ria* *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **67**, 71 (1935).
2. *Hickling A., Salt F.* *Trans. Far. Soc.* **36**, 1826 (1940).
3. *Печерская А. Г., Стендер В. В.* *Журнал прикл. химии*, **19**, 1307 (1946); *журнал физ. химии*, **24**, 856 (1950).
4. *Boekris Y. O. M., Arram A.* *Trans. Far. Soc.* **48**, 145 (1952).
5. *Антропов Л. И.* Автореферат диссертации. Ереван, 1947.
6. *Горбачев С. В.* *Журнал физ. химии*, **24**, 887 (1950).
7. *Васенин Р. М.* *Журнал физ. химии*, **27**, 878 (1953).