

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 541.135.3:546

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ВОДОРОДА НА ПАЛЛАДИЕВОМ ЭЛЕКТРОДЕ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ

Л. Ф. Козин, Н. В. Грушина, Т. И. Сапрыкина

Электровосстановление водорода на палладиевом электроде исследовано в работах [1—8]. Предложен механизм процесса и определены его кинетические параметры. В связи с проблемой исследования свойств и практического использования высокочистых платиновых металлов в различных областях науки и техники, в частности в катализе и электрокатализе, необходимо было изучить электровосстановление водорода на палладиевом электроде особой чистоты.

В процессе исследований обеспечивались условия, необходимые при работе с веществами особой чистоты. Растворы готовили на тридистилляте, серную кислоту перегоняли в кварцевом аппарате из кислоты квалификации «х. ч.». Рабочие растворы предварительно катодно очищали в течение 24 ч с палладиевым электродом. Электролитический водород, очищенный в аппарате типа ПГ, пропускали через раствор 4 ч до начала измерений и далее в течение всего опыта. Электродом служила платиновая пластина ($S=0,19$ см 2), оплавленная стеклом и электролитически покрытая палладием. Палладий осаждали из хлоридно-хлорнокислого раствора, содержащего 0,1 М хлорида палладия, 0,2 М хлорной кислоты при плотности тока $1 \cdot 10^{-3}$ А/см 2 . Электрод с плотным светлым палладиевым покрытием промывали тридистиллятом, выдерживали ~ 20 ч в растворе 1 н. серной кислоты и после промывания в таком же растворе устанавливали в измерительную ячейку. В работе использовали двухэлектродную ячейку с разделенными анодным и катодным пространствами.

Результаты химико-спектрального анализа хлорида палладия

Примесь	Концентрация примеси, вес. %		Примесь	Концентрация примеси, вес. %	
	Марка «ч.»	Марка «ос. ч.»		Марка «ч.»	Марка «ос. ч.»
Золото	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Цинк	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$<5,0 \cdot 10^{-5}$
Платина	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	Олово	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	$<5,0 \cdot 10^{-6}$
Родий	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Медь	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Рутений	$<4,0 \cdot 10^{-5}$	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Висмут	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	$<5,0 \cdot 10^{-6}$
Сурьма	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	Марганец	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$
Железо	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Индий	$<8,0 \cdot 10^{-6}$	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Кобальт	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Алюминий	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$
Никель	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Магний	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$
Хром	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Таллий	$<4,0 \cdot 10^{-5}$	$<2,0 \cdot 10^{-7}$
Галлий	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	$<5,0 \cdot 10^{-7}$	Всего $4,7 \cdot 10^{-2}$		$1,8 \cdot 10^{-5}$

Раствор для палладирования приготавливали из хлорида палладия марки «ч.» и «ос. ч.». Результаты химико-спектрального определения примесей в используемых образцах хлорида палладия приведены в таблице. Хлорид палладия высокой чистоты с суммарным содержанием 19 анализируемых металлов-примесей $1,8 \cdot 10^{-5}$ вес. % получен по методу [9, 10].

Стационарные поляризационные кривые выделения водорода сни-
мали на неактивированном и активированном палладиевых электродах.
Катодную активацию электрода проводили при плотности тока $5 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$. Значения токов отнесены к видимой поверхности электрода, потенциалы даны относительно н. в. э.

Поляризационная кривая $\eta - \lg i$ восстановления водорода на палладиевом электроде имеет два линейных участка (рис. 1). На активированном и неактивированном электродах из палладия обычной чистоты (кривые 1, 2) линейный участок в области малых перенапряжений

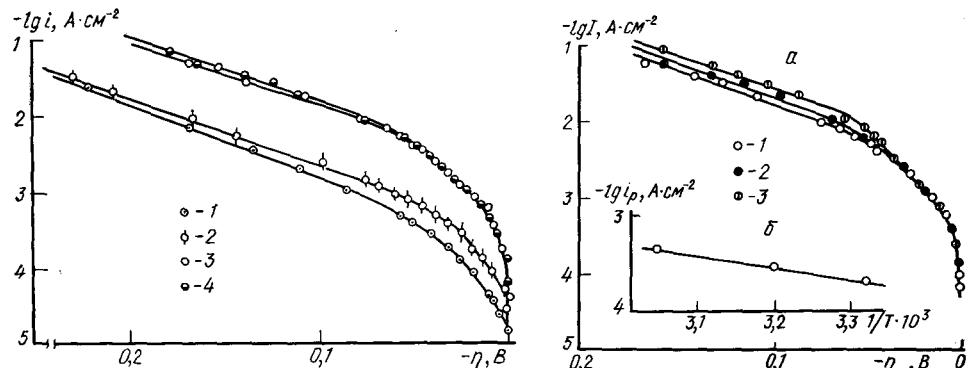


Рис. 1. Поляризационные кривые электровосстановления водорода на палладиевом электроде различной степени чистоты в 1 н. H_2SO_4 : 1, 2 — соответственно неактивированный и активированный Pd-электрод технический; 3, 4 — неактивированный и активированный Pd-электрод «ос. ч.».

Рис. 2. а. Поляризационные кривые электровосстановления водорода на палладиевом электроде «ос. ч.» при различной температуре, $^{\circ}\text{C}$: 1—25; 2—40; 3—55. б. Зависимость плотности тока обмена стадии разряда от температуры.

имеет $b_k = 0,030 \text{ В}$. В области высоких перенапряжений наклоны различаются — для активированного электрода $b_k = 0,108 \text{ В}$, для неактивированного — $b_k = 0,124 \text{ В}$. Полученные величины согласуются с литературными данными [1, 2], согласно которым в области потенциалов, соответствующих первому линейному участку, замедленной стадией является реакция рекомбинации, в области высоких перенапряжений скорость реакций лимитирует разряд ионов гидроксония. Удаление атомов водорода происходит по быстрой реакции рекомбинации. Плотность тока обмена реакции рекомбинации на активированном электроде составляет $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, а стадии разряда — $2 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$. Электровосстановление водорода на палладиевом электроде «ос. ч.» (рис. 1, кривые 3, 4) описывается поляризационной кривой, тафелевские участки которой имеют наклоны 0,042 и 0,124 В. Наклон первого участка кривой, равный 0,042 В, отвечает замедленной реакции электрохимической десорбции [2].

Плотность тока обмена реакции электрохимической десорбции на палладиевом электроде «ос. ч.» составляет $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$, плотность тока обмена стадии разряда — $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$. Полученное значение для плотности тока реакции на палладиевом электроде «ос. ч.» показывает, что водородный палладиевый электрод при повышении чистоты материала электрода приобретает свойства обратимого водородного электрода [4].

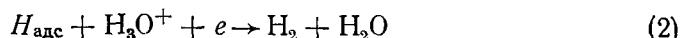
Повышение температуры до 55° приводит к увеличению наклонов тафелевских участков. Наклон первого тафелевского участка возрастает до 0,045 В (рис. 2). Наклон второго линейного участка принимает значения 0,124; 0,130 и 0,136 В при 25, 40 и 55° соответственно. Эффективная энергия активации электрохимической стадии, рассчитанная по зависимости плотности тока обмена от $1/T$ (рис. 2, а), равна 4,6 ккал/моль.

Увеличение обратимости палладиевого водородного электрода, которое характеризуется увеличением плотности тока обмена электро-

химической стадии



с $2 \cdot 10^{-4}$ до $2,2 \cdot 10^{-3}$ А/см², и проявление реакции электрохимической десорбции



в качестве лимитирующей стадии процесса в области малых перенапряжений могут быть обусловлены изменением свойств палладия по отношению к водороду с повышением чистоты палладия.

Так, при исследовании термодесорбции водорода с палладиевых черней «ос. ч.» [11] было обнаружено увеличение количества растворенного и адсорбированного водорода, а также возрастание доли прочносвязанного адсорбированного водорода по сравнению с палладиевыми чернями обычной чистоты.

Электрохимическое изучение адсорбции водорода на палладии «ос. ч.» [12] показало, что теплота адсорбции водорода на особочистых образцах палладия увеличивается. Возрастание плотности тока обмена водорода почти на порядок с увеличением отношения H/Pd от 0,01 до 0,7 в области а- и β-фаз наблюдали авторы [7] и объясняли это изменением энергии адсорбции водорода с изменением состава системы палладий — водород.

Таким образом, при измерении перенапряжения электровосстановления водорода на палладиевых электродах различной степени чистоты установлено, что с повышением чистоты палладия происходит изменение природы лимитирующей стадии в области малых перенапряжений и возрастает ток обмена электрохимической стадии.

1. Фрумкин А. Н., Аладжалова Н. А. К теории водородного перенапряжения на палладии.— Журн. физ. химии, 1944, 18, вып. 11—12, с. 493—502.
2. Hoare J. P., Shuldiner S. Mechanisms of hydrogen producing reactions on palladium.— J. Electrochem. Soc., 1957, 104, N 9, p. 564—568.
3. Conway B. E. Kinetics of electrolytic hydrogen and deuterium evolution.— Proc. Roy. Soc., 1960, 256, N 1284, p. 128—144.
4. Бокрис Дж. Кинетика электродных процессов.— В кн.: Некоторые проблемы современной электрохимии. М. : Изд-во иностр. лит., 1958, с. 228—247.
5. Enou M., Maoka T. The overpotential components on the palladium hydrogen electrode.— J. Electroanal. Chem., 1980, 108, N 3, p. 277—292.
6. Коровин Н. В. Коррозионные и электрохимические свойства палладия.— М. : Металлургиздат, 1976.—239 с.
7. Holleck G. L., Flanagan T. V. Electrochemical exchange currents of palladium and palladium alloy electrodes as a function of their hydrogen contents.— Trans. Faraday Soc., 1969, 65, N 563, p. 3064—3073.
8. Хомутов Н. Е. Электроды сравнения в растворах.— В кн.: Электрохимия. М. : ВИНИТИ, 1967, с. 95—156 (Итоги науки).
9. Химико-спектральное определение примесей в палладии высокой чистоты / Л. Ф. Коzin, Т. И. Сапрыкина, А. И. Лысенко, Н. В. Грушина.— Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1975, № 4, с. 6—13.
10. Исследование глубокой очистки палладия электродиализом / Л. Ф. Коzin, Т. И. Сапрыкина, А. И. Лысенко, Н. В. Грушина.— Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1980, № 2, с. 11—15.
11. Термодесорбция водорода с палладиевых черней различной чистоты / В. К. Солнышкова, Н. В. Грушина, И. Г. Кох, Т. И. Сапрыкина.— Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1979, № 5, с. 22—27.
12. Адсорбция водорода на палладии высокой чистоты / Г. Д. Закумбаева, Л. Ф. Коzin, Д. Х. Чурина и др.— В кн.: Гетерогенный катализ. Алма-Ата : Наука, 1977, с. 59—66.

Институт органического катализа
и электрохимии АН КазССР
Институт общей и неорганической химии АН УССР

Поступила
9 апреля 1982 г.