

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 ($S=0,19 \text{ см}^2$), 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 $1 \cdot 10^{-3} \text{ А/см}^2$. 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 снимали на неактивированном и активированном палладиевых электродах. Катодную активацию электрода проводили при плотности тока 5×10^{-2} А/см². 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

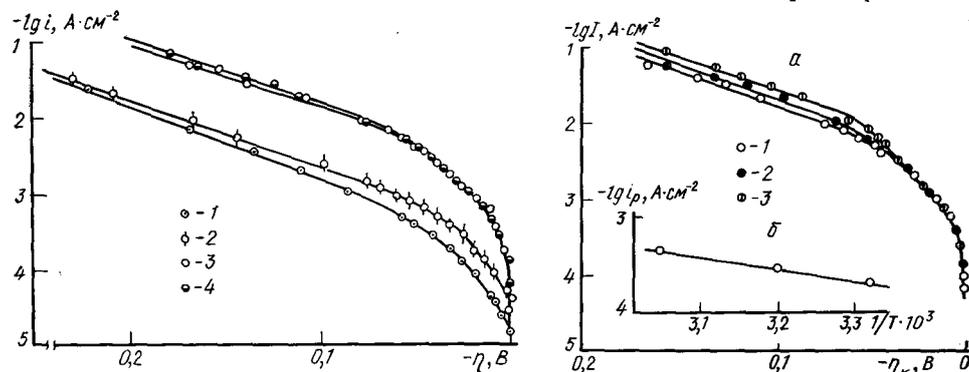


Рис. 1. Поляризационные кривые электровосстановления водорода на палладиевом электроде различной степени чистоты в 1 н. H₂SO₄: 1, 2 — соответственно неактивированный и активированный Pd-электрод технический; 3, 4 — неактивированный и активированный Pd-электрод «ос. ч.».

Рис. 2. а. Поляризационные кривые электровосстановления водорода на палладиевом электроде «ос. ч.» при различной температуре, °С: 1—25; 2—40; 3—55. б. Зависимость плотности тока обмена стадии разряда от температуры.

имеет $b_k = 0,030$ В. В области высоких перенапряжений наклоны различаются — для активированного электрода $b_k = 0,108$ В, для неактивированного — $b_k = 0,124$ 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 реакции лимитирует разряд ионов гидроксония. Удаление атомов водорода происходит по быстрой реакции рекомбинации. Плотность тока обмена реакции рекомбинации на активированном электроде составляет $2,2 \cdot 10^{-5}$ А/см², а стадии разряда — $2 \cdot 10^{-4}$ А/см². 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 $3,2 \cdot 10^{-4}$ А/см², плотность тока обмена стадии разряда — $2,2 \cdot 10^{-3}$ А/см². 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].

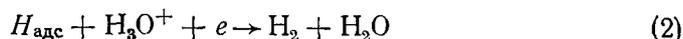
Повышение температуры до 55° приводит к увеличению наклонов тафелевских участков. Наклон первого тафелевского участка возрастает до 0,045 В (рис. 2). Наклон второго линейного участка принимает значения 0,124; 0,130 и 0,136 В при 25, 40 и 55° соответственно. Эффективная энергия активации электрохимической 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 прочно-связанного 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 Н/Pd от 0,01 до 0,7 в области α - 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. Enoy 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.: ВИНТИ, 1967, с. 95—156 (Итоги науки).
9. Химико-спектральное определение примесей в палладии высокой чистоты / Л. Ф. Козин, 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. Козин, 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. Козин, 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.