

О ВЛИЯНИИ УПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА МЕЖФАЗНУЮ ПРОВОДИМОСТЬ

А.Я.Гохштейн

Институт электрохимии им.А.Н.Фрумкина РАН

117071, Москва, Россия

Поступила в редакцию 1 декабря 1992 г.

Обнаружено влияние обратимой деформации на кинетику переноса заряда через границу фаз электрод-электролит. При фиксированном токе стационарное упругое растяжение платинового электрода увеличивает водородное перенапряжение. Измерена производная перенапряжения по упругой деформации и найдено, что основная ее компонента не зависит от тока. Определен показатель в экспоненциальном представлении спада тока обмена с растяжением. Увеличение расстояния между поверхностными атомами платины усиливает их связь с адсорбированными атомами водорода, уменьшает этим ток разряда, но не влияет существенно на вклад перенапряжения в снижение энергии активации. Обнаруженное явление может быть использовано для получения новых независимых сведений об элементарном акте реакции.

Потенциал φ электрода относительно электролита поддерживается двойным электрическим слоем на границе фаз¹. В отсутствие тока или при малой его плотности сдвиг потенциала твердого электрода, упруго деформируемого в жидком электролите, имеет термодинамическую природу – при равновесии с участием материала электрода и при коррозии металла², а также на инертном электроде в области его поляризуемости, где этот сдвиг впервые удалось измерить методом эстанса³ (estance – производная поверхностного натяжения твердого тела γ по плотности заряда двойного слоя q). Удаление φ от области поляризуемости увеличивает стационарный ток разряда ионов на электроде. Процесс разряда шунтирует двойной слой и полностью меняет природу сдвига потенциала. Она становится кинетической. На инертном электроде равновесный потенциал фиксирован составом жидкой фазы и стационарная обратимая деформация может влиять только на приращение потенциала с током – перенапряжение. Сведений о таком влиянии и о его механизме до последнего времени не было.

Сопротивления электрода и электролита меняются при упругой деформации в противофазе. Возможна их полная компенсация путем выбора концентрации электролита. Используются особоочищенные реактивы, электроды из платины 99,95% в виде натянутой проволоки диаметром 0,2мм с факторами шероховатости α от 2,6 до 16, полученными травлением. Воспроизводимость свойств поверхности, очищенной электролизом, контролировалась методом эстанса. Измерения проведены при $20 \pm 2^\circ \text{C}$ в двух режимах деформации: 1) импульсное изменение относительного удлинения ϵ от $8 \cdot 10^{-4}$ до $3 \cdot 10^{-4}$ за 2мс (сжатие) и – после выдержки – обратное изменение (растяжение) при фиксированном полном токе J , регистрация перенапряжения η как функции времени t (рис.1); $J = Sj$, где S и j – истинные площадь электрода и плотность тока, $j_\alpha = \alpha j$, $S/\alpha = 0,36 \text{ см}^2$; 2) периодическое изменение ϵ со средним $\epsilon_0 = 7 \cdot 10^{-4}$, амплитудой $\Delta\epsilon = 2 \cdot 10^{-4}$ и частотой $f = 37 \text{ Гц}$, регистрация первой гармоники η с амплитудой $\Delta_1\eta$ при линейной развертке тока из анодной области ($4\text{OH}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e$) в катодную ($2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$) (рис.2; $\delta_0\eta$ –

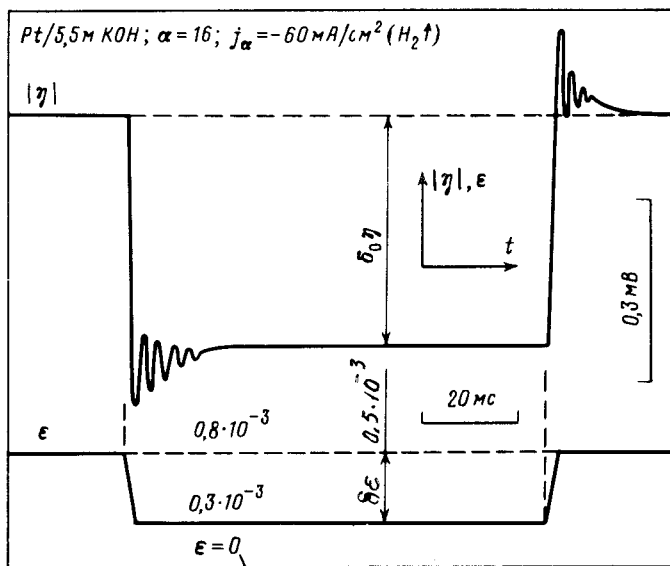


Рис.1. Влияние импульса упругой деформации электрода на перенапряжение водорода при фиксированном полном токе

стационарный сдвиг η , здесь при скачке ϵ от $6 \cdot 10^{-4}$ до $8 \cdot 10^{-4}$ и ступенчатом изменении тока J).

В катодной области обнаружен обратимый стационарный спад абсолютной величины водородного перенапряжения при упругом сжатии платины (рис.1). В анодной области спад η при сжатии значительно больше роста η при растяжении и затухает за 30 мс. Выброс (рис.1) обусловлен обратимым нагревом электрода при сжатии и зависимостью φ от температуры T ($\partial\varphi/\partial T = +1,9 \text{ мВ/К}$ на катоде в 5,5 M KOH). Величина выброса (0,1 мВ) и время его затухания (15 мс) соответствуют найденным при помощи эталонного раствора цианоферратов К (-1,5 мВ/К). Осцилляции вызваны поперечными колебаниями проволоки. Остающийся сдвиг $\delta_0 \eta$ ($+0,375 \text{ мВ}$ при $\delta \epsilon = -5 \cdot 10^{-4}$, $|J| = 22 \text{ mA}$) свободен от эффектов, связанных с изменением T и зарядением двойного слоя. Для определения $\partial\eta/\partial\vartheta$, где $\vartheta = \delta S/S$ — относительная деформация истинной площади, использован эталонный сигнал — колебания φ в области поляризуемости³. При $\Delta \epsilon = 5 \cdot 10^{-4}$ на том же электроде максимуму эстанса $(\partial\eta/\partial\vartheta)_m = (\partial\varphi/\partial\vartheta)_m = +0,7 \text{ В}$ соответствует амплитуда $\Delta\varphi = 71 \text{ мкВ}$; $\partial\eta/\partial\vartheta = (\partial\varphi/\partial\vartheta)_m (\delta_0 \eta / \delta \epsilon) / (\Delta\varphi / \Delta \epsilon) = -3,7 \text{ В}$. Аналогичные измерения при других J , от -1 mA до -430 mA , показали, что изменение $\partial\eta/\partial\vartheta$ в этом интервале не превышает 20%.

Инвариантность $\partial\eta/\partial\vartheta$ к катодному току следует также из опытов с периодической деформацией (рис.2). На 37 Гц влияние заряжения двойного слоя исключено при $|j_{\alpha}| > 30 \text{ mA/cm}^2$, а вклад $\Delta_T \eta$ теплового сигнала с учетом сдвига фазы составляет 30 мкВ и не зависит от тока, откуда следует и практическое постоянство $\partial\eta/\partial\vartheta$ в интервале $|j_{\alpha}|$ от 0,03 до $0,2 \text{ A/cm}^2$. Совокупность данных, полученных на электродах с α от 2,6 до 16 путем линейной экстраполяции к $J = 0$, приводит к значению $\bar{\eta}_{\vartheta 0} = (\partial\eta/\partial\vartheta)_{J=0} = -3,8 \text{ В} \pm 10\%$ для стационарной

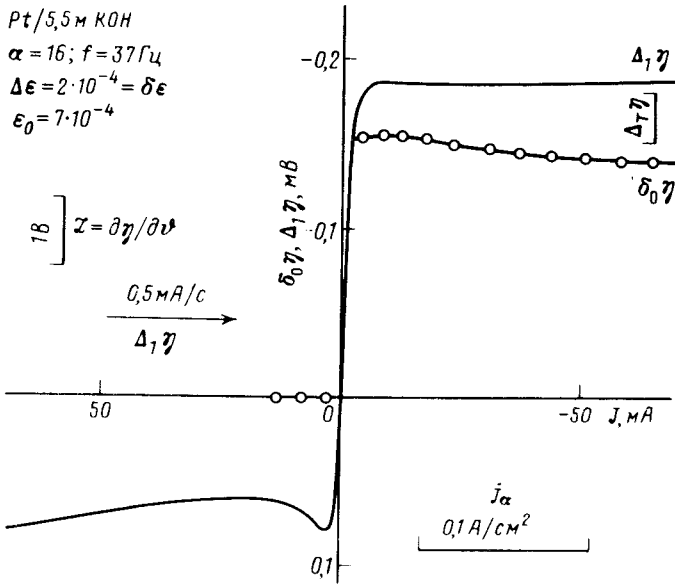


Рис.2. Зависимость амплитуды и стационарного сдвига перенапряжения от тока при периодической и импульсной упругой деформации электрода

токонезависимой компоненты $\frac{\partial \eta}{\partial \vartheta}$ на платине в 5,5 M KOH.

В координатах $\frac{\partial \eta}{\partial \vartheta} - j$ область поляризуемости ($\frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta} - \varphi$) вырождается в точку $j = 0$. При периодической деформации влияние заряжения двойного слоя проявляется в окрестности $jz < 2\pi f CRT/\kappa F$, где C - емкость двойного слоя, ze - заряд, переносимый в элементарном акте реакции, R - газовая постоянная, F - число Фарадея, κ - коэффициент использования η , определяемый замедленной стадией реакции, $\kappa \approx 1/2$. На платине при удалении от $j = 0$ в обе стороны эстанс положителен, $\frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta} > 0$ ³. С положительной ветвью $\frac{\partial \eta}{\partial \vartheta}$ он суммируется, порождая максимум, а из отрицательной вычитается на ее подъеме (рис.2). Инвариантность $\frac{\partial \eta}{\partial \vartheta}$ к катодному току обнаружена также на Ni, сплаве 80%Ni + 20%Cr, Ir в 1 ÷ 10 M KOH, на Pt в 1 ÷ 5 M H₂SO₄. Измерения проведены в диапазонах j , где к исследуемым системам применимо уравнение Тафеля $\eta(j) = (RT/\kappa z F) \ln(j/j_0)$ при $\eta z \gg RT/F$; j_0 - ток обмена, постоянный в данном диапазоне j ; знаки η, z, j, j_0 одинаковы; $\kappa = 0,45$ для платины в 5,5 M KOH.

С учетом уравнения Тафеля дифференцирование η по ϑ дает для $\eta z \gg RT/F$

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial \vartheta}\right)_J = \bar{\eta}_{\vartheta 0} - \eta(\partial \kappa / \partial \vartheta) / \kappa, \quad (1)$$

$$\bar{\eta}_{\vartheta 0} = -(RT/\kappa z F)[1 + (\partial j_0 / \partial \vartheta) / j_0], \quad (2)$$

$$(\partial j_0 / \partial \vartheta) / j_0 = -1 - \kappa(zF/RT)\bar{\eta}_{\vartheta 0} \equiv -c, \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial J}{\partial \vartheta}\right)_\eta = J[1 + (\partial j_0 / \partial \vartheta) / j_0 + \eta(zF/RT)\partial \kappa / \partial \vartheta]. \quad (4)$$

При $z = -1$, $\kappa = 0,45$ и найденном $\bar{\eta}_{\theta 0} = -3,8$ В из (3) следует $(\partial j_0 / \partial \vartheta) / j_0 = -69$, то-есть аномально резкое снижение тока обмена при упругом растяжении. Проволока, упрочненная наклепом, допускает упругое удлинение до $\epsilon_{max} = 2 \cdot 10^{-3}$. Для шероховатой поверхности $\vartheta = (\beta/\alpha)(1 - \nu)\epsilon$, где ν - коэффициент Пуассона, β - дифференциальный фактор шероховатости³. Измерениями эстанса на электроде с $\alpha = 16$ получено $\beta = 5,5$; при $\nu = 0,39$ (платина) значению ϵ_{max} соответствует $\vartheta_{max} = 0,4 \cdot 10^{-3}$. Опыты показывают, что относительное изменение тока обмена при упругой деформации не зависит от абсолютной величины тока обмена в исходном состоянии. В 5,5 М КОН при развитии поверхности платины от $\alpha = 2,6$ до $\alpha = 16$ плотность тока обмена уменьшается в 5 раз, тогда как $(\partial j_0 / \partial \vartheta) / j_0$ принимает, соответственно, значения -77 и -67 , которые близки. Поэтому в первом приближении

$$j_0(\vartheta, \alpha) = j_0(0, \alpha) \exp(-c\vartheta), \quad (5)$$

где показатель тока обмена c определяется составом системы. Для платины в 5,5 М КОН $c = 69$, в 3,7 М H_2SO_4 - на порядок меньше.

Дифференцирование (1) по η и учет $\partial \kappa / \partial \eta = 0$ приводят к выражению

$$(\partial \kappa / \partial \vartheta) / \kappa = -\partial(\partial \eta / \partial \vartheta) / \partial \eta = j(\kappa z F / RT) \partial(\partial \eta / \partial \vartheta) / \partial j. \quad (6)$$

Для платины в 5,5 М КОН при $\alpha = 16$ и $j = -2$ мА/см² найдено $(\partial \kappa / \partial \vartheta) / \kappa < 0,18$ и $\eta = -0,2$ В. Отсюда в окрестности данного j выполнено $[(\partial \kappa / \partial \vartheta) / \kappa] / [(\partial \eta / \partial \vartheta) / \eta] < 0,01$, что равносильно независимости κ от упругой деформации. Одновременное постоянство κ по φ и ϑ возможно, например, если в момент разряда все ионы двойного слоя ведут себя как невзаимодействующие частицы - не успевают заимствовать энергию друг у друга и изменить свою долю $ze\eta/2$ приращения энергии.

В соответствии с уравнением Фрумкина, $j = j_e \exp[(-G + \kappa z F \eta) / RT]$, где эффективная энергия активации G не зависит от η , а коэффициент j_e - от η и ϑ . При $J = \text{const}$

$$\partial G / \partial \vartheta = RT + \kappa z F \bar{\eta}_{\theta 0}. \quad (7)$$

Для выделения водорода из щелочной среды отсюда следует $\partial G / \partial \vartheta = 1,74$ эВ на атом Н. Значительный рост G при упругом растяжении обусловлен усилением связи адсорбированных атомов водорода с поверхностью платины, что увеличивает энергию, необходимую для реорганизации адсорбированного слоя в элементарном акте реакции. Из-за различия в равновесных потенциалах, в щелочи этот эффект выражен сильнее, чем в кислоте, что согласуется с аномальным ростом эстанса при адсорбции водорода из щелочи³.

1. А.Н.Фрумкин, Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1979.

2. A.R.Despic, R.G.Raicheff, and J.O'M Bockris, J. Chem Phys. 49, 926 (1968).

3. А.Я.Гохштейн, Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция. М.: Наука, 1976, с.33, 186, 376.