

УДК 541.138

## СТАДИЙНЫЕ РЕАКЦИИ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ

*М. В. Симонова и А. Л. Ротинян*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	734
II. Основы теории стадийного протекания электродных реакций . . . . .	735
III. Критерии стадийного протекания электродных реакций . . . . .	736
1. Метод, основанный на определении теплоты активации промежуточной и конечной стадий электродного процесса . . . . .	736
2. Метод, основанный на анализе поляризационных кривых . . . . .	737
3. Методы, основанные на концентрационных зависимостях . . . . .	740
IV. Некоторые примеры стадийного протекания электродных реакций . . . . .	741
1. Реакции с одной замедленной стадией . . . . .	741
2. Реакции с двумя замедленными стадиями . . . . .	743
3. Участие гидроксил-ионов в электродных процессах . . . . .	745
4. Реакции кислородного электрода . . . . .	751

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Обычно катодный процесс подразделяют на стадии: а) подвода иона к поверхности электрода, б) восстановления иона и в) десорбции продукта реакции или его взаимодействия с материалом электрода. Соответственно анодный процесс состоит из обратной последовательности аналогичных стадий. Отклонение электродного потенциала от равновесного значения обусловлено скоростью наиболее медленной стадии.

В 1930—1933 гг. Фольмер и Эрдей-Груц<sup>1</sup> и Фрумкин<sup>2</sup> связали поляризацию при разряде и ионизации водорода со стадией собственно восстановления иона и окисления нейтрального атома водорода.

Идея о замедленной стадии разряда — ионизации оказалась весьма плодотворной и привела к созданию теории так называемой электрохимической кинетики, позволяющей в ряде случаев количественно описывать результаты эксперимента. Обычно в теории электрохимической кинетики восстановление или окисление рассматривали как процесс, протекающий в один акт. Другими словами, принималось, что к восстанавливющемуся иону сразу присоединялись все необходимые для создания конечного продукта электроны, а при окислении в результате одновременной отдачи электронов сразу образовывался ион нужной валентности.

Однако в последнее время выяснилось, что этот простейший вариант теории не всегда находится в согласии с опытными данными. Это привело к попыткам развития основных идей как по линии уточнения строения двойного электрического слоя, так и по линии детализации самого акта разряда или ионизации.

После работы Кабанова, Бурштейн и Фрумкина<sup>3</sup> акт разряда или ионизации довольно часто стал рассматриваться как ряд последовательных электрохимических реакций, наиболее медленная из которых определяет собой суммарную скорость процесса.

Кинетическое уравнение для зависимости плотности тока от потенциала при этом составляется на основе следующих общих положений.

*а.* Если электрохимическим стадиям предшествует быстрая химическая реакция, то концентрации реагентов определяются при помощи константы равновесия.

*б.* Концентрации промежуточных продуктов, образующихся в результате быстрой электрохимической реакции, т. е. в равновесных условиях, определяются при помощи уравнения Нернста.

*в.* Замедленная электрохимическая стадия описывается обычным кинетическим уравнением с учетом концентраций веществ, определенных из *а* и *б*.

*г.* Быстрые стадии, следующие после замедленной стадии, не учитываются.

В данной статье рассмотрены основные положения теории стадийных реакций и дан критический обзор наиболее характерных случаев такого рода процессов.

## II. ОСНОВЫ ТЕОРИИ СТАДИЙНОГО ПРОТЕКАНИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ

Катодное восстановление и, соответственно, анодное окисление неизбежно сопровождаются переносом электрических зарядов через границу электрод — электролит. При этом возможны два варианта:

1. Перенос заряда через двойной электрический слой осуществляется электронами. Такой процесс в чистом виде имеет место при электролизе в окислительно-восстановительных системах, например,  $\text{NO}_3^-|\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Mn}^{4+}|\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$  и т. п., где меняется только валентность реагентов без изменения их фазового состояния.

2. Перенос заряда осуществляется ионами. Этот случай реализуется, например, при электролизе в системах металл — металлический ион, где имеет место фазовый обмен ионами между электродом и электролитом.

Основой теории является положение о том, что переход *n*-электронов в одном элементарном акте при разряде поливалентных ионов является гораздо менее вероятным, чем переход тех же электронов в *n*-последовательных одноэлектронных стадий.

Это положение вытекает из представлений об аналогичном протекании окислительно-восстановительных процессов на электродах и гомогенных окислительно-восстановительных реакций<sup>4-8</sup>.

В случае окислительно-восстановительных электродных процессов, когда перенос заряда через границу фаз осуществляется электронами, такое предположение имеет определенные основания, хотя, по мнению Фрумкина<sup>4</sup>, «возможность одновременного перехода двух электронов нельзя считать исключенной».

Бокрис<sup>7</sup> также полагает, что несмотря на большую вероятность одноэлектронных переходов при гомогенных окислительно-восстановительных реакциях, полной ясности в вопросе о возможности самопроизвольных двухэлектронных переходов пока еще нет. Такого же мнения придерживаются Базоло и Пирсон<sup>8</sup>, которые считают, что при отсутствии у реагентов соответствующих промежуточных валентностей возможны бивалентные переходы.

Таким образом, основное положение об одноэлектронных переходах даже для случая переноса заряда электронами, не является общепринятым. Также не является общепринятым это положение для случая ионных переходов.

При разряде — ионизации металлов, согласно Грэму<sup>6</sup>, «электроны не покидают металлическую фазу и поэтому нет никакой теоретической необходимости постулировать одноэлектронный переход».

Действительно, перенос зарядов через границу раздела фаз в этом случае производится заряженными ионами металла, а взаимодействие с электронами наступает уже в металлической фазе, причем, как отмечает Бокрис<sup>7, 9, 10, 11</sup>, наиболее энергетически вероятно образование нейтрального атома, а комплекса адсорбированный ион +  $n$  электронов.

Таким образом, преимущественное взаимодействие с каким-либо электроном в таком комплексе вряд ли возможно.

Если же разряд поливалентного, например,  $n$ -валентного иона проходит стадийно, то переносу такого иона должны предшествовать окислительно-восстановительные электрохимические реакции, сопровождающиеся переносом электронов. Последней стадией разряда остается по-прежнему перенос иона. При этом замедленной стадией процесса может быть как электронный, так и ионный перенос.

Хотя перенос одновалентного иона и требует меньшей энергии активации по сравнению с многовалентным ионом и, казалось бы, вследствие этого стадийный процесс более вероятен, тем не менее образование ионов низшей валентности может оказаться энергетически невыгодным, и переход электронов осуществляться не будет. В таком случае возможен прямой перенос  $n$ -валентного иона. Если же ион низшей валентности относительно стабилен в растворе, то протекание стадийного процесса становится более вероятным \*.

### III. КРИТЕРИИ СТАДИЙНОГО ПРОТЕКАНИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ

В настоящее время существует три метода установления признаков стадийного протекания электродных реакций, получивших название «критерии стадийности электродных реакций».

Один из них основан на теории переходного состояния, позволяющей рассчитывать теплоты активации всех стадий электродной реакции, и два — на анализе основного уравнения электрохимической кинетики.

#### 1. Метод, основанный на определении теплоты активации промежуточной и конечной стадий электродного процесса

Конвой и Бокрис<sup>7, 9, 10</sup>, используя теорию переходного состояния, рассчитали диаграммы потенциальной энергии перехода иона из раствора в кристаллическую решетку металла. С помощью этих диаграмм можно определить свободные энергии частицы в каждом из промежуточных состояний и, следовательно, установить стадию, определяющую собой скорость электродной реакции.

Метод применен авторами для рассмотрения условий электроосаждения  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ .

Было показано, что перенос и образование нейтральных адсорбированных атомов требует большей теплоты активации, чем образование адсорбированных ионов на поверхности металла, например, при разряде  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  осуществляется ионный перенос и адсорбция на поверхности в виде адсорбированного иона +  $n$  электронов.

\* Интересно отметить, что образование комплексов с анионами, и в особенности гидроксил-комплексов, адсорбированных на поверхности металла, часто облегчает переход электронов и делает возможным стадийное протекание процесса. Этот случай будет подробно рассмотрен далее.

Прямой переход (т. е. процесс, не включающий последовательную дегидратацию или промежуточную окислительно-восстановительную стадию) для двухвалентных ионов к любому участку поверхности металла должен быть затруднен вследствие более высокой теплоты активации процесса разряда двухвалентных ионов по сравнению с одновалентными; кроме того, дегидратация двухвалентных ионов требует большей затраты тепла, чем одновалентных. Поэтому, если существуют устойчивые промежуточные ионы, стадийный процесс разряда более вероятен, чем одновременный двух- или многоэлектронный.

Например, для разряда меди прямой процесс  $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$  требует большей теплоты активации, чем ступенчатый  $\text{Cu}^{2+} + e \rightarrow \text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^+ + e \rightarrow \text{Cu}$ , поэтому последний более вероятен; для разряда  $\text{Ni}^{2+}$ , если и имеет место стадия  $\text{Ni}^{2+} + e \rightarrow \text{Ni}^+$ , то она должна сопровождаться более высоким активационным барьером, чем соответствующая стадия для меди, так как одновалентный устойчивый ион никеля, по мнению авторов, не существует в водных растворах. Следовательно, возможен нестадийный перенос  $\text{Ni}^{2+}$ , характеризующийся высокой теплотой активации и низким значением тока обмена. По мнению Бокриса, низкие значения  $i_0$  не могут быть обусловлены затруднениями при построении металлической решетки, т. к.  $i_{\text{ONi}}^0$  аномально мало и при осаждении его на жидкую ртуть (см. также<sup>12</sup>).

## 2. Метод, основанный на анализе поляризационных кривых

Основные теоретические закономерности, позволяющие устанавливать стадийный перенос электронов, были сформулированы Парсонсом<sup>13</sup>, Феттером<sup>14-17</sup>, Лосевым<sup>18-20</sup>, Маузером<sup>21</sup> и др. Формально они справедливы как для электронного, так и для ионного переноса заряда. Стадийность достаточно четко выявляется только в случае совместного изучения катодной и анодной поляризации.

Допустим, что суммарная электродная реакция выражается уравнением:



Если эта реакция протекает в одну стадию, то соответствующие кинетические уравнения, для достаточных удалений потенциала от равновесного значения, имеют обычный вид:

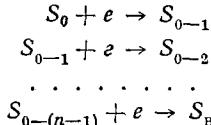
$$i_k = k_- [S_0] e^{-\frac{\alpha n F \Phi}{RT}} \quad (3)$$

$$i_a = k_+ [S_B] e^{\frac{\beta n F \Phi}{RT}} \quad (4)$$

Если же реакции (1) и (2) протекают через  $n$  одноэлектронных стадий, то характер кинетических кривых будет зависеть от природы и порядка следования стадий.

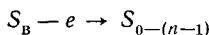
Рассмотрим реакции (1) и (2), протекающие через  $n$  стадий\*:

катодная:

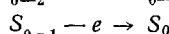
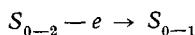


\* В статье всюду  $S_0$  обозначает частицу (ион, нейтральная частица) в крайнем окисленном состоянии,  $S_B$  — в крайнем восстановленном, остальные индексы обозначают промежуточные окислительно-восстановительные состояния.

анодная:



· · · · ·



и остановимся на следующих наиболее характерных случаях:

а. Замедленная стадия — присоединение первого электрона в катодном процессе и отщепление последнего электрона в анодном процессе.

Для катодного процесса уравнение будет иметь вид:

$$i_k = k_- [S_0] e^{-\frac{\alpha_1 F \Phi}{RT}} \quad (5)$$

и для анодного:

$$i_a = k_+ [S_{0-1}] e^{\frac{\beta_1 F \Phi}{RT}}. \quad (6)$$

Здесь  $\alpha_1$  и  $\beta_1$  — коэффициенты переноса замедленной стадии.

С помощью уравнения Нернста определим  $[S_{0-1}]$ :

$$[S_{0-1}] = k' [S_B] e^{\frac{(n-1)F \Phi}{RT}}. \quad (7)$$

Подставив (7) в (6), получим:

$$i_a = k'_+ [S_B] e^{\frac{(n-1+\beta_1)F \Phi}{RT}} \quad (8)$$

Таким образом, если величина коэффициента переноса  $\beta'$

$$\beta' = n - 1 + \beta_1, \quad (9)$$

определенного экспериментально из наклона анодной тафелевской прямой, оказывается больше единицы, а величина коэффициента  $\alpha'$  имеет нормальное значение, близкое к 0,5, то следует полагать, что имеет место последовательная реакция с замедленной первой стадией.

б. Замедленная стадия — присоединение последнего электрона в катодном процессе и отщепление первого электрона в анодном процессе.

Легко показать, что в этом случае зависимости будут противоположны предыдущим, т. е.

$$i_k = k_- [S_0] e^{-\frac{(n-1+\alpha_n)F \Phi}{RT}} \quad (10)$$

$$i_a = k_+ [S_B] e^{\frac{\beta_n F \Phi}{RT}} \quad (11)$$

и значение коэффициента переноса  $\alpha$ , определяемое из наклона катодной тафелевской прямой, будет больше единицы.

в. Замедленная стадия — присоединение и соответственно отщепление электрона в какой-нибудь промежуточной ступени. В этом случае замедленным стадиям катодного и анодного процессов предшествуют равновесные электрохимические стадии, и значения обоих коэффициентов переноса оказываются больше единицы. Например, если реакция идет в  $n$  стадий и замедленной является  $m$  стадия, то:

$$i_k = k_- [S_0] e^{-\frac{(m-1+\alpha_m)F \Phi}{RT}} \quad (12)$$

$$i_a = k_+ [S_B] e^{\frac{(n-m+\beta_m)F \Phi}{RT}} \quad (13)$$

Из уравнений (12) и (13) видно, что, если реакция, например, идет в четыре стадии и третья является замедленной, то:

$$\alpha' = 3 - 1 + \alpha_m = 2 + \alpha_m,$$

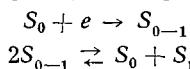
а

$$\beta' = 4 - 3 + \beta_m = 1 + \beta_m.$$

Из этих соотношений видно, что определяемые экспериментально коэффициенты переноса  $\alpha'$  и  $\beta'$  заметно отличаются друг от друга.

Если же реакция идет в три стадии и замедленной является средняя, то в этом частном случае по экспериментально определенным величинам коэффициентов переноса нельзя установить различия между стадийной и простой трехэлектронной реакцией.

г. В двухстадийном процессе замедлена первая стадия, а следующая является реакцией диспропорционирования:



Кинетическое уравнение для катодного процесса имеет вид

$$i_k = k_- [S_0] e^{-\frac{\alpha_1 F \Phi}{RT}} \quad (14)$$

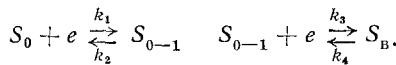
а для анодного

$$i_a = k_+ [S_{0-1}] e^{\frac{\beta_1 F \Phi}{RT}} = k' [S_0]^2 [S_B]^{\frac{1}{2}} e^{\frac{\beta_1 F \Phi}{RT}} \quad (15)$$

В этом случае кинетические уравнения как для катодного, так и для анодного процессов имеют вид, характерный для одноэлектронной реакции.

д. Реакция протекает с соизмеримыми скоростями отдельных стадий.

Для простоты рассмотрим двухстадийную реакцию



Плотности тока каждой из реакций  $i_1$  и  $i_2$  в сумме дают общий ток  $i$ , причем для стационарного режима обязательно

$$i = i_1 + i_2 = 2i_1 = 2i_2. \quad (16)$$

В противном случае концентрация промежуточного продукта не будет постоянной во времени. Кроме постоянства  $[S_{0-1}]$  во времени мы должны еще считать, что концентрация промежуточного продукта настолько мала, что диффузией его от поверхности электрода можно пренебречь.

Запишем кинетические уравнения в виде:

$$i_1 = k_2 [S_{0-1}] e^{\frac{\beta_1 F \Phi}{RT}} - k_1 [S_0] e^{-\frac{\alpha_1 F \Phi}{RT}} \quad (17)$$

$$i_2 = k_4 [S_B] e^{\frac{\beta_2 F \Phi}{RT}} - k_3 [S_{0-1}] e^{-\frac{\alpha_2 F \Phi}{RT}}. \quad (18)$$

Концентрацию промежуточного продукта определим с помощью метода квазистационарных концентраций Боденштейна:

$$\frac{d[S_{0-1}]}{dt} = k_1 [S_0] e^{-\frac{\alpha_1 F \Phi}{RT}} + k_4 [S_B] e^{\frac{\beta_2 F \Phi}{RT}} - k_2 [S_{0-1}] e^{\frac{\beta_1 F \Phi}{RT}} - k_3 [S_{0-1}] e^{-\frac{\alpha_2 F \Phi}{RT}} = 0,$$

откуда

$$[S_{0-1}] = \frac{k_1 [S_0] e^{-\frac{\alpha_1 F \Phi}{RT}} + k_4 [S_B] e^{\frac{\beta_2 F \Phi}{RT}}}{k_2 e^{\frac{\beta_1 F \Phi}{RT}} + k_3 e^{-\frac{\alpha_2 F \Phi}{RT}}}. \quad (19)$$

Подставив  $[S_{0-1}]$  из (19) в (17) и (18), получим:

$$i = 2k_1 [S_0] e^{-\frac{\alpha_1 F \Phi}{RT}} \cdot \frac{1 - \frac{k_2 k_4}{k_1 k_3} \frac{[S_B]}{[S_0]} e^{\frac{2F\Phi}{RT}}}{1 + \frac{k_2}{k_3} e^{\frac{(\beta_1 + \alpha_2)F\Phi}{RT}}} \equiv 2k_4 [S_B] e^{\frac{\beta_2 F \Phi}{RT}} \cdot \frac{1 - \frac{k_1 k_3}{k_2 k_4} \frac{[S_0]}{[S_B]} e^{-\frac{2F\Phi}{RT}}}{1 + \frac{k_3}{k_2} e^{-\frac{(\beta_1 + \alpha_2)F\Phi}{RT}}}. \quad (20)$$

При достаточно больших катодных потенциалах уравнение (20) превращается в уравнение

$$i_k = 2k_1 [S_B] e^{-\frac{\alpha_1 F \Phi}{RT}} = 2i_{0,1} e^{-\frac{\alpha_1 F \Delta \Phi}{RT}} \quad (21)$$

а при достаточно больших анодных потенциалах — в уравнение

$$i_a = 2k_4 [S_B] e^{\frac{\beta_2 F \Phi}{RT}} = 2i_{0,2} e^{\frac{\beta_1 F \Delta \Phi}{RT}} \quad (22)$$

Таким образом, при соизмеримых скоростях обеих стадий коэффициенты переноса, определяемые из катодной и анодной тафелевских прямых, не связаны уравнением  $\alpha + \beta = 1$ , так как они относятся к разным реакциям. Кроме того, из этих же уравнений следует, что экстраполяцией тафелевских катодной и анодной прямой до равновесного потенциала получаются разные значения тока обмена, поскольку эти значения  $i_0$  отвечают разным стадиям процесса.

На основании сказанного выше можно сформулировать следующие признаки, характеризующие стадийное протекание электродного процесса: 1) аномальное значение коэффициентов переноса, определяемых из наклона анодной и катодной тафелевских прямых; 2) различное значение токов обмена, определяемых из анодной и катодной тафелевских прямых (для случаев соизмеримых скоростей отдельных стадий).

### 3. Методы, основанные на концентрационных зависимостях

Эти методы <sup>14-17, 22-27</sup> тесно связаны с предыдущими, так как, по сути дела, выводятся из одних и тех же основных уравнений электрохимической кинетики. В самом деле, в уравнения электрохимической кинетики входят концентрации (активности) реагирующих веществ. Следовательно, величины потенциала, перенапряжения или тока обмена должны зависеть от концентрации частиц, участвующих в электродной реакции. Величины частных производных по концентрации будут зависеть от коэффициента, находящегося в уравнении при потенциале, т. е. от числа и последовательности стадий и наличия предшествующей быстрой химической реакции. Концентрационные критерии дополняют критерии, полученные из анализа поляризационных кривых. Из уравнений электрохимической кинетики, приведенных выше, можно получить частные производные:

$$\left( \frac{\partial \Phi}{\partial \lg [S_0]} \right)_i = -\frac{2,3RT}{\alpha' F} \text{ и } \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \lg [S_B]} \right)_i = \frac{2,3RT}{\beta' F}.$$

Кроме того, производная плотности тока по концентрации компонентов раствора дает значение порядка реакции  $v_i$ , что позволяет определить, какие именно вещества участвуют в замедленной стадии

$$\left( \frac{\partial \lg i}{\partial \lg [S_i]} \right)_\Phi = v_i \quad (23)$$

В случаях, когда реакции протекают настолько быстро, что получить поляризационные кривые не удается, а можно измерить только токи

обмена, концентрационные критерии являются единственными критериями стадийности реакций, как это следует из приведенных ниже зависимостей:

$$\left( \frac{\partial \varphi_p}{\partial \lg i_0} \right)_{S_0} = \frac{2,3RT}{\beta'F} \quad (24)$$

$$\left( \frac{\partial \varphi_p}{\partial \lg i_0} \right)_{S_B} = - \frac{2,3RT}{\alpha'F} \quad (25)$$

#### IV. НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕРЫ СТАДИЙНОГО ПРОТЕКАНИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ

##### 1. Реакции с одной замедленной стадией

###### а. Электрод Zn(Hg)/Zn<sup>2+</sup>

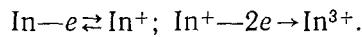
Анодное поведение Zn в сернокислых растворах исследовал Лосев с сотрудниками<sup>28-35</sup>. Из концентрационных зависимостей  $i_0$  по уравнениям (24) и (25) получены коэффициенты переноса  $\beta'=1,40$  и  $\alpha'=0,52$ , т. е.  $\beta' > 1$  и  $\beta' > \alpha'$ , что соответствует случаю замедленного отщепления последнего электрона при ионизации цинка (см. уравнения (8), (9)).

Истинные коэффициенты переноса, соответствующие замедленной стадии процесса:  $\alpha_2=\alpha'=0,52$ ;  $\beta_2=\beta'-1=0,40$ . Возможность существования однозарядного иона Zn<sup>+</sup> в водных растворах<sup>36-38</sup> подтверждает справедливость указанного механизма. Поэтому вряд ли оправдана точка зрения Геришера<sup>39, 40</sup>, который получил те же значения  $\alpha'$  и  $\beta'$ , но рассматривает процесс как двухэлектронный со значениями  $\alpha$  и  $\beta$  соответственно 0,3 и 0,7.

Следует, однако, отметить, что несимметричность потенциального барьера сама по себе не является еще достаточным признаком стадийного протекания процесса, поскольку для реакций однозарядного иона серебра, протекающих в одну стадию, было найдено  $\alpha \sim 0,3$  и  $\beta \sim 0,7$ <sup>41</sup>.

###### б. Электрод In(Hg)/In<sup>3+</sup>

Анодное поведение индия в растворах перхлоратов исследовали Лосев с сотрудниками<sup>42-46</sup>. Найдены следующие значения коэффициентов переноса:  $\beta'=2,2$  — из поляризационных кривых и концентрационных зависимостей тока обмена (24) и  $\alpha'=0,9$  — из концентрационных зависимостей тока обмена (25). Здесь  $\beta' > 2$  и  $\beta' > \alpha'$  (8), (9), поэтому анодный процесс можно рассматривать как стадийный. Авторы считают, что процесс протекает в 3 стадии: In —  $e \rightleftharpoons$  In<sup>+</sup>; In<sup>+</sup> —  $e \rightleftharpoons$  In<sup>2+</sup>; In<sup>2+</sup> —  $e \rightarrow$  In<sup>3+</sup>, причем замедлена последняя стадия. Тогда коэффициенты переноса этой стадии  $\alpha_3=\alpha'=0,9$  и  $\beta_3=\beta'-2=0,2$ . В этом случае получается уже крайне несимметричный энергетический барьер для одноэлектронного перехода. Аналогичные результаты получены другими авторами<sup>47</sup> в сульфатных электролитах при плотностях тока  $< 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup>. По-видимому, более приемлема схема, включающая двухэлектронную замедленную стадию:



Тогда  $\alpha_2 = \frac{\alpha'}{2} = 0,45$  и  $\beta_2 = \frac{\beta' - 1}{2} = 0,6$ .

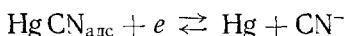
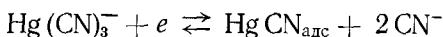
На основании данных для цинка и индия Лосев с сотрудниками<sup>20, 42</sup> высказали предположение, что электродные процессы для всех поливалентных металлов происходят стадийно. Ими приведены результаты определения коэффициентов переноса для Cu, Cd, Fe, Ni, Co.

Анализ этих данных показывает, что такое предположение можно применить к разряду ионизации меди, например,<sup>48, 49</sup>; для кадмия имеется две группы противоречивых данных<sup>50–53</sup>, что касается металлов группы железа, то при разряде простых аква-ионов в некомплексообразующей среде и при отсутствии специфической адсорбции анионов, наиболее вероятен одностадийный процесс с участием двухвалентных ионов<sup>7, 9, 10, 54–58</sup>.

#### в. Электрод Hg/Hg(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup>

В работе Геришера и Перес-Фернандес<sup>59</sup> исследовалась реакция:  $Hg(CN)_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Hg + 4CN^-$  в условиях преобладания в растворе комплекса  $[Hg(CN)_4]^{2-}$ . Из наклона тафелевых кривых были определены значения  $\alpha' = 0,30 \pm 0,03$  и  $\beta' = 1,67 \pm 0,05$ . Из зависимостей  $i_k$  и  $i_0$  от концентраций  $CN^-$  и  $Hg(CN)_4^{2-}$  было установлено, что в реакции переноса заряда участвует комплекс  $[Hg(CN)_3]^-$ . Следовательно, реакция переноса  $Hg(CN)_3^- + 2e \rightarrow Hg + 3CN^-$  сопровождается химическим равновесием  $Hg(CN)_4^{2-} \rightleftharpoons Hg(CN)_3^- + CN^-$ .

Однако, если рассчитать коэффициенты переноса согласно одновременному двухэлектронному переходу, то получается  $\alpha < 0,2$  и  $\beta > 0,8$ . Поэтому авторы рассмотрели возможность стадийного протекания реакций по схеме:



Экспериментальные данные соответствуют случаю, когда замедлена первая из этих стадий. Тогда  $\beta' = 1,67 \pm 0,05 = 1 + \beta_1$ ; откуда  $\beta_1 = -0,67 \pm 0,05$  и соответственно  $\alpha_1 = 0,30 \pm 0,03$ . Проверку предположения о стадийном протекании реакции переноса производили при помощи измерения емкости методом заряжения. Если реакция протекает стадийно и первая стадия замедлена, то зарядный импульс должен не только заряжать двойной слой, но и вызывать установление новой равновесной концентрации  $HgCN_{adc}$ , что выразится в кажущемся повышении емкости. Экспериментально полученная зависимость подтверждает принятый механизм электродной реакции.

#### г. Электрод Ni/Ni<sup>2+</sup>

Федотьев и Дмитришова<sup>60</sup> при изучении электролиза никеля в хлоридных электролитах с добавкой борной кислоты нашли, что при 80° разряд — ионизация происходит по простой схеме  $Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$  с коэффициентами переноса  $\alpha = 0,4$  и  $\beta = 0,6$ , а при 25°  $\alpha + \beta = 1$  только при  $n = 1$ , на основании чего была предложена стадийная схема:  $Ni^{2+} + e \rightarrow Ni^+$  и  $Ni^+ + e \rightarrow Ni$ , в которой замедлена одна из стадий. Такое предположение может осуществиться, если замедлена первая стадия и в анодном и в катодном процессах. Значения  $\alpha + \beta = 1$  удовлетворяют также одноэлектронному переходу с последующим диспропорционированием:  $Ni^{2+} + e \rightarrow Ni^+$  и  $2Ni^+ \rightleftharpoons Ni + Ni^{2+}$ .

Стадийное протекание электродного процесса с участием  $Ni^+$  иона предложено некоторыми авторами<sup>61–64</sup>, изучавшими полярографические

ское поведение никеля. Существование  $\text{Ni}^+$  было доказано Хлопиным<sup>65</sup>. В то же время расчеты Конвея и Бокриса<sup>7, 9, 10</sup>, а также экспериментальные результаты ряда работ<sup>54–56, 66</sup> обосновывают простую двухэлектронную схему процесса. Желательны дальнейшие более детальные исследования.

Что касается протекания электродных реакций для других металлов, то во всех случаях, когда в растворе могут существовать ионы низших промежуточных валентностей, можно ожидать появления стадийного механизма процесса.

Наличие одновалентных состояний обнаружено, например, для простых ионов следующих металлов:  $\text{Mg}^{37, 67–69}$ ,  $\text{Al}^{37, 67, 71}$ ,  $\text{Be}^{37, 67, 71}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{La}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{U}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Ga}^{37, 67}$ , а также комплексных ионов  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Co}$  и др.<sup>72</sup>

## 2. Реакции с двумя замедленными стадиями

### а. Хингидронный электрод

В работе Феттера<sup>73</sup> для хингидронного электрода были установлены различные механизмы электродной реакции в кислой и щелочной средах. На отновании результатов опытов автор утверждает, что перенос обоих электронов брутто-реакции происходит последовательно, причем скорости обеих стадий реакции соизмеримы.

Однако при рассмотрении экспериментальных данных работы<sup>73</sup> обнаруживается, что такой вывод недостаточно обоснован для результатов, полученных в кислой области, так как анодная тафелевская прямая проведена несколько произвольно (см. рис. 1). Даже при таком проведении прямых было получено  $\beta_2=0,46$  и  $1-\alpha_1=0,54$ , что вряд ли достаточно для сделанного автором вывода.

Что касается щелочной области, то там анодные и катодные поляризационные кривые имеют четко выраженные тафелевские участки с различными угловыми коэффициентами  $1-\alpha_1=0,37$  и  $\beta_2=0,19$ . Токи обмена, определенные экстраполяцией анодных и катодных тафелевских прямых, не совпадают. Таким образом, совокупность экспериментальных данных не только подтверждает теоретические выводы Феттера, но и служит одним из очень немногих примеров нескольких замедленных переходов электронов в одной брутто-реакции.

Электрохимическое поведение хингидронного электрода исследовал также Лошкарев с сотрудниками<sup>74</sup>. Их экспериментальные результаты противоречат данным Феттера, так как токи обмена, определенные из анодных и катодных тафелевских прямых, совпадают при всех значениях  $\text{pH}$  (см. рис. 2). Замедленной стадией, согласно Лошкареву и Томилову, является полный электродный процесс с участием двух электронов.

Попытка выяснения причины столь резкого расхождения экспериментальных данных в указанных работах предпринята Багоцким, Яо Лу-ань и Васильевым<sup>75</sup>. Авторы показали, что результаты работы<sup>74</sup> обусловлены проведением опытов при малых плотностях тока и небольших поляризациях, когда скоростью обратной реакции пренебречь еще нельзя. Собственные данные авторов в целом близки к результатам Феттера. Однако в отличие от Феттера, Багоцкий с сотрудниками считают, что в системе хинон — гидрохинон замедленной стадией в катодном процессе является присоединение первого электрона, а в анодном — отдача первого электрона. Следует отметить, однако, что

экспериментальные данные Багоцкого с сотрудниками укладываются также в схему, по которой замедленной стадией является присоеди-

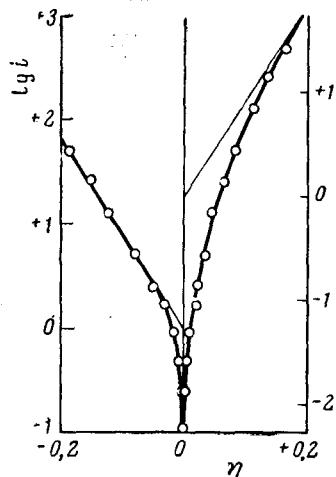


Рис. 1. Поляризационные кривые системы хинон—гидрохинон в области высоких кислотностей.

$\frac{m}{1000}$  хинон /  $\frac{m}{100}$  гидрохинон в 1 M HCl

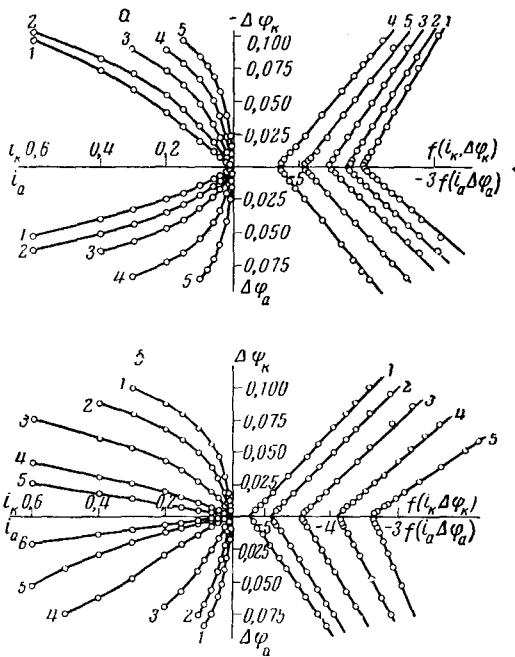


Рис. 2. Влияние pH на поляризацию катодного и анодного процессов системы хинон—гидрохинон *a* — в области высоких кислотностей. pH: 1 — 0,48; 2 — 1,07; 3 — 1,52; 4 — 2,01; 5 — 3,01; *b* — в области низких кислотностей. pH: 1 — 3,92; 2 — 5,06; 3 — 6,02; 4 — 7,06; 5 — 7,92; 6 — 8,6.

нение первого электрона (и отдача последнего) в совокупности с быстрой реакцией диспропорционирования. И эта система требует дальнейших исследований.

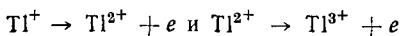
### б. Окислительно-восстановительный электрод $Tl^{3+}/Tl^+$

Антропов и Мизгирева<sup>76</sup>, по-видимому, первые исследовавшие эту систему, пришли к выводу о том, что поляризация является концентрационно-химической. Химическая поляризация, по мнению авторов, связана не с замедленной стадией разряда — ионизации, а с замедленной десорбцией вторичных (восстановленных) ионов.

Феттер и Темке<sup>77</sup> также показали, что перенапряжение определяется не только замедленной электрохимической реакцией, но и диффузией, поэтому кривые, соответствующие экспериментальным точкам, не имеют прямолинейных участков. Построение кривых производилось по уравнению (20) с учетом диффузии. Коэффициенты переноса подбирали таким образом, чтобы кривые соответствовали экспериментальным точкам (рис. 3). Определенные таким способом значения  $\beta_2 = 0,67$  и  $\alpha_1 = 0,36$ . Их сумма была признана не равной единице, хотя

отличие и составляет всего 0,03. Затем были построены прямые, отвечающие зависимости  $\eta - \lg i$  в отсутствие диффузионных затруднений по уравнениям (21), (22) с подстановкой значений  $\beta_2$  и  $\alpha_1$ . Найденные экстраполяцией таких гипотетических прямых токи обмена оказались также несколько различными (рис. 3).

На основании этих данных был сделан вывод о наличии двух стадий, определяющих кинетику процесса:



В статье отмечено, что была произведена обработка данных в соответствии с предположением об одновременном переходе двух электронов, и что это предположение не соответствует экспериментальным результатам.

В литературе имеется указание на то, что гомогенный обмен  $\text{Tl}^+ - \text{Tl}^{3+}$  может протекать по стадиям с образованием  $\text{Tl}^{2+}$ <sup>78</sup>. Было высказано также предположение, что восстановление на электроде  $\text{Tl}^{3+}$  ионов до  $\text{Tl}^+$  атомарным водородом протекает в две стадии<sup>79</sup>.

Таким образом, возможность стадийного протекания электродного процесса до некоторой степени подтверждается предположениями о наличии ионов  $\text{Tl}^{2+}$ , но экспериментальные данные работы<sup>77</sup> не могут служить достаточным доказательством стадийного механизма.

### 3. Участие гидроксил-ионов в электродных процессах

При гомогенных окислительно-восстановительных реакциях между многозарядными катионами в объеме электролита большую роль играют анионы, которые облегчают передачу заряда от одного катиона к другому. Так, например,  $\text{Cl}'$  ускоряет обмен зарядами между  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ , причем образуется активированный комплекс типа  $[\text{Cr}-\text{Cl}-\text{Fe}]^{4+}$ , в котором  $\text{Cl}'$  служит «анионным мостиком» для передачи заряда<sup>4</sup>.

Подобное влияние оказывают и гидроксил-ионы. Участие  $\text{OH}'$ -ионов в электродных процессах при разряде — ионизации металлов обнаруживается в том, что скорость электродной реакции зависит от pH электролита. И здесь наблюдается ускоряющее действие гидроксил-ионов, причем обмен зарядами между поверхностью металла и ионами в растворе через гидроксильный «мостик» настолько облегчается, что создаются условия для стадийной передачи электронов при разряде — ионизации даже таких устойчивых двухвалентных аква-ионов, как ионы металлов железной группы.

Обмен зарядами между  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  протекает на три порядка быстрее, чем между  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ ; аналогичный факт установлен при изучении влияния pH на скорость обмена между ионами хрома, церия, плутония и празеодима различной степени окисления, а также на скорость окисления  $\text{U}^{4+}$  ионами  $\text{Tl}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , а  $\text{Cr}^{2+}$  — ионами  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{3+}$ <sup>4, 80</sup>.

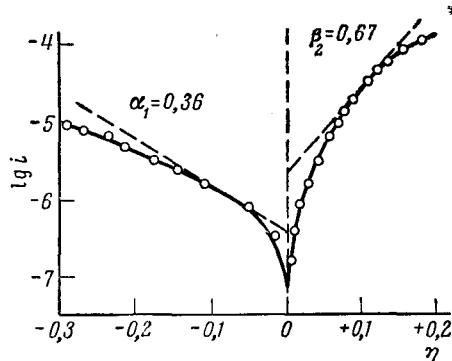


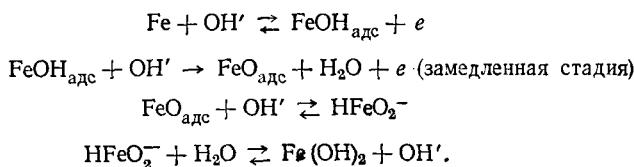
Рис. 3. Поляризационные кривые системы  $\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+$ . Точки — экспериментальные данные. Сплошные линии — кривые по уравнению (20) с поправкой на диффузию. Пунктирные линии — кривые по уравнениям (21), (22)

Кинетика элементарного электрохимического акта в общем случае зависит от разности потенциалов на границе электрод — раствор, концентрации реагирующих веществ у поверхности электрода и прочности связей, которые разрываются и возникают при участии реагирующих частиц в электродном процессе. Поэтому катализическое действие  $\text{OH}'$ -ионов при образовании активных комплексов реагирующих частиц с этими ионами можно объяснить тем, что они вызывают как изменение суммарного заряда реагирующей частицы, так и ее электронной структуры<sup>4</sup>.

Рассмотрим влияние  $\text{OH}'$ -ионов на электродный процесс на примере нескольких металлических электродов.

### а. Электрод $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}$

Участие  $\text{OH}'$ -ионов в процессе анодного растворения железа в щелочных растворах было изучено Кабановым и Лейкис<sup>81</sup> и Кабановым, Бурштейн и Фрумкиным<sup>3</sup>, которые установили, что скорость анодного растворения в щелочных растворах гораздо больше, чем в кислых, причем  $i_a$  пропорционально квадрату концентрации  $\text{OH}'$ . На поверхности электрода имеется электрохимически активный слой адсорбированного продукта, что обусловливает необычно высокие значения емкости двойного слоя (порядка  $1500 \mu F/\text{см}^2$ ). Полученные результаты объясняются авторами на основании стадийного механизма электродного процесса с участием  $\text{OH}'$ -ионов:



Соответствующее кинетическое уравнение:

$$i_a = k_1 [\text{FeOH}]_{\text{адс}} [\text{OH}'] e^{\frac{\beta F \Phi}{RT}} = k_2 [\text{OH}']^2 e^{\frac{(1-\beta)F \Phi}{RT}} \quad (26)$$

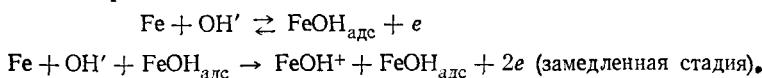
При  $\beta = 0,5$  угловой коэффициент тафелевской прямой равен  $\frac{2}{3} \frac{RT}{F}$ , что и получено экспериментально.

Бонхоффер и Хойслер<sup>82</sup> и Хойслер<sup>83</sup> при изучении анодного растворения чистого железа в хлорной и серной кислотах\* нашли, что скорость анодного растворения зависит от pH, причем эта зависимость при стационарном протекании процесса одинакова для кислых и щелочных растворов, а высокие значения емкости, определенные из гальваностатических кривых включения, можно также объяснить наличием активного слоя промежуточного продукта. Эти результаты свидетельствуют об участии гидроксилионов в электродном процессе в кислых растворах, причем смещение равновесия  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}'$  в прикатодной области из-за лучшей адсорбируемости  $\text{OH}'$ -ионов может обеспечить достаточную для катализического действия концентрацию  $\text{OH}'$ . Авторы определяли порядки реакции [см. уравнение (23)] по концентрации  $\text{OH}'$  для нестационарного процесса ( $v_{\text{OH}'} = 1$ ) и стационарного процесса ( $v_{\text{OH}'} = 2$ )\*\* анодного растворения

\* В условиях постоянной коррозии, когда  $\Phi_p$  не зависит от pH.

\*\* Экспериментальное значение  $v_{\text{OH}'\text{стаци}} = 1,55$ .

железа. Кроме того, были определены угловые коэффициенты тафелевских прямых ( $b_a$  (нестац.) = 0,063 V и  $b_a$  (стац.) = 0,030 V, что явилось основанием для следующей схемы процесса:



Соответствующее кинетическое уравнение запишется следующим образом:

$$i_{a, \text{стац}} = k_+ [\text{OH}']^2 e^{\frac{(1+2\beta)F\Phi}{RT}} \quad (27)$$

где  $\beta = 0,46$  (определен из нестационарной поляризационной кривой).

Высказано предположение, что катодное выделение железа происходит аналогичным способом, причем образование поверхностного катализатора связано с химическим равновесием:  $\text{Fe}^{2+} \cdot \text{aq} + \text{OH}' \rightleftharpoons \text{FeOH}^+ + \text{aq}$ .

Далее происходит разряд  $\text{FeOH}^+$  с образованием катализатора:  $\text{FeOH}^+ + e \rightleftharpoons \text{FeOH}_{\text{адс}}$ .



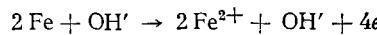
которой соответствует кинетическое уравнение

$$i_{k, \text{стац}} = k_- [\text{OH}']^2 [\text{Fe}^{2+}]^2 e^{-\frac{(2\alpha+1)F\Phi}{RT}} \quad (27a)$$

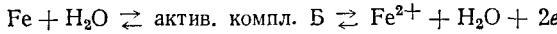
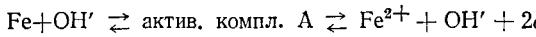
при  $\alpha = 1 - \beta = 0,54$ , угловой коэффициент тафелевской прямой должен составлять  $\sim 0,028$  V.

Такие же величины угловых коэффициентов  $b_a$  и  $b_k$ , равные 0,027—0,030 V были найдены Хурленом и Хором<sup>84-87</sup> при изучении кинетики разряда — ионизации железа в сернокислых и хлоридных растворах при помощи медленного гальваностатического метода с определением выходов по току и построением парциальных поляризационных кривых железа и водорода.

Однако скорость катодного осаждения и анодного растворения железа, по данным этих авторов, пропорциональна первой степени концентрации  $\text{OH}'$ -ионов, а не второй, как это требуется уравнениями (26) и (27). Порядок катодной реакции по  $[\text{Fe}^{2+}]$  соответствует 2. Совокупность данных приводит к схеме процесса с участием двух атомов (или ионов) железа и четырех электронов в лимитирующей стадии:

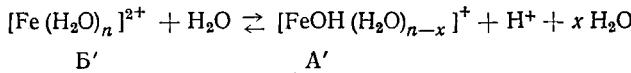


Хурлен<sup>85, 86</sup> предположил, что этот процесс может протекать стадийно, однако предложенные им реакции соответствуют не последовательным стадиям одного процесса, а двум независимым процессам окисления железа:

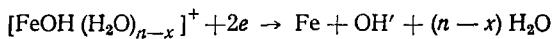


Так что, если процесс и протекает стадийно, то элементарными стадиями его являются иные реакции.

Изучение кинетики электровосстановления железа на капельном ртутном электроде Ивановым и Иофа<sup>58</sup> показало, что скорость восстановления железа, действительно, связана с соотношением комплексов А' и Б', зависящим от pH раствора:



При небольших значениях рН кинетика процесса зависит от разряда иона  $B'$ , в то время как с ростом рН равновесие сдвигается в сторону образования  $A'$ , и скорость процесса определяется стадией:



К сожалению, в статье не приводятся результаты определения  $k$  и  $a$ .

Бокрис, Деспич и Дражич<sup>88</sup> выдвинули гипотезу, согласно которой различие в энергиях активации разных путей электродной реакции для железа необычайно мало, поэтому даже небольшое изменение условий электролиза может изменить механизм электродного процесса.

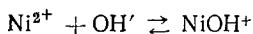
#### б. Электрод $\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}$

Влияние гидроксил-ионов на анодное растворение Ni изучали Хольнагель и Ландсберг<sup>89</sup>. Изучение проводили 60° нестационарным гальваниостатическим методом, причем было замечено, что с увеличением рН анодный потенциал уменьшается. Авторы предполагают, что адсорбция  $\text{OH}'$ -ионов облегчает выход ионов Ni через промежуточное образование  $\text{NiOH}$ , аналогично схеме Хойслера<sup>83</sup> для железа.

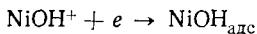
Соловьева и Абраров<sup>90</sup> исследовали влияние рН раствора на катодное осаждение никеля и кобальта при постоянной плотности тока. Авторы отметили резкое снижение катодного потенциала в определенном узком интервале рН раствора, что объясняется переходом аква-комплексов металлических ионов в частично гидролизованные активные комплексы, содержащие  $\text{OH}'$ -группу.

К аналогичному выводу о зависимости кинетики разряда от изменений в составе разряжающейся частицы пришли те же авторы, изучая влияние борной кислоты на разряд кобальта и никеля<sup>91</sup>, а также Коваленко и Надеждина<sup>92</sup>, исследовавшие влияние различных комплексообразователей на разряд аква-ионов Ni и Co на ртутном капельном катоде.

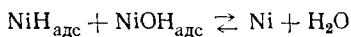
Матулис и Слижис<sup>93</sup>, изучая влияние рН прикатодного слоя на катодный процесс в сульфатном никелевом электролите, пришли к выводу, что резкое снижение катодного потенциала при  $\text{pH}_s \sim 4$  обусловлено разрядом  $\text{NiOH}^+$  ионов, которые образуются в толще раствора при рН 4 в результате гидролиза:



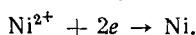
При  $\text{pH} \geq 4$  предполагается стадийный процесс с образованием нейтральной частицы:



Следующая стадия представляет собой десорбцию водорода, одновременно выделяющегося на поверхности металла:



В более кислой области процесс разряда соответствует простой схеме:



#### в. Электрод $\text{Co}/\text{Co}^{2+}$

В работах Кравцова с Локштановой и Пиковым<sup>94, 95</sup> было высказано предположение о возможном механизме электродной реакции разряда ионов кобальта с участием  $\text{OH}'$ -ионов.

Осциллографическим методом были сняты катодные поляризационные кривые при  $\text{pH}=3,5$  и  $4,2$ <sup>95</sup> при комнатной температуре из растворов  $1\text{ N } \text{CoSO}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3$ , а также анодные стационарные и нестационарные кривые в указанных условиях.

Полученные значения  $b_{a,\text{нестац}} = 0,064\text{ V}$  и  $b_{a,\text{стад}} = 0,040\text{ V}$  приводят к предположению, что механизм анодного растворения кобальта сходен с механизмом, предложенным Хойслером для железа<sup>83</sup>.

Кроме того, высказано предположение, что оба электрона, участвующие в анодной реакции, отщепляются последовательно, а не в одном акте, что согласуется с высокими значениями углового коэффициента катодных кривых  $b_k = 0,111 - 0,114\text{ V}$  и низкими значениями  $b_a$ .

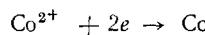
Скорость коррозии и анодного растворения кобальта в зависимости от  $\text{pH}$  в широком интервале изменений последнего изучалась в работе Иофа и Вэй Бао-мин<sup>96</sup>.

Полученные экспериментальные данные  $b_a = 0,026\text{ V}$ ,  $v_{\text{он}'} = 2$  соответствуют механизму анодного растворения железа, описанному в работе<sup>81-83</sup>.

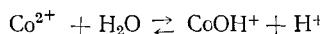
Влияние кислотности раствора на механизм анодного и катодного процесса при разряде-ионизации кобальта из перхлоратных растворов исследовал Хойслер<sup>97, 98</sup>. Получены экспериментальные результаты, которые соответствуют схеме, предложенной этим автором для железа<sup>83</sup>.

Влияние  $\text{pH}$  на катодный процесс при осаждении кобальта из сернокислых растворов при  $55^\circ$  с одновременным измерением  $\text{pH}$  при катодного слоя исследовалось в работе<sup>57</sup>.

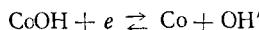
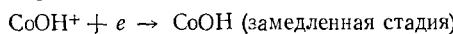
Совокупность экспериментальных данных<sup>57</sup>, полученных для парциальных поляризационных кривых кобальта в области  $\text{pH}_s^*$  от 0,5 до 2,2 ( $b_k = -0,085\text{ V}$ ,  $v_{\text{он}'} = 0$ ,  $v_{\text{Co}^{2+}} = 1$ ) показывает, что разряд кобальта происходит по простой двухэлектронной схеме:



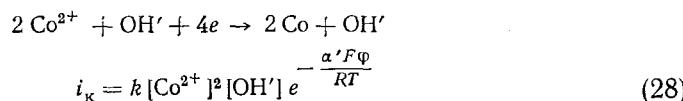
В области  $\text{pH}_s$  от 2,5 до 4,0 на отрицательно заряженной поверхности наблюдается увеличение  $b_k$  от 0,085 до  $0,150\text{ V}$ , что может быть объяснено частичным гидролизом аква-ионов кобальта по схеме:



и параллельным участием ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{CoOH}^+$  в электродном процессе, причем с увеличением  $\text{pH}$  равновесие сдвигается в сторону образования  $\text{CoOH}^+$  и разряд протекает стадийно:

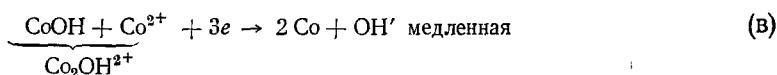
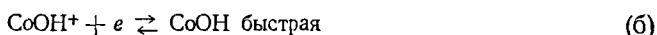
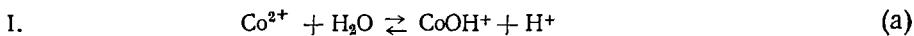


что согласуется с экспериментальными данными Кравцова<sup>95</sup>. В этой же области  $\text{pH}$  происходит разряд кобальта на положительно заряженной поверхности электрода ( $\varphi_{\text{н.з.п.}} \sim -0,45\text{ V}$ ), причем экспериментальные данные  $b_k = -0,026\text{ V}$ ,  $v_{\text{Co}^{2+}} = 2$ ,  $v_{\text{он}'} = 1$  соответствуют суммарной реакции с участием четырех электронов, аналогично схеме, предложенной Хурленом и Хором<sup>84-87</sup> для железа:



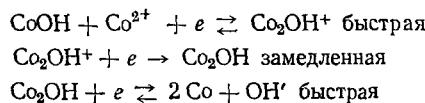
\*  $\text{pH}$  прикатодного слоя.

Протекание такого процесса в одну стадию можно предположить, если представить, что частицей, переносящей заряд, является комплекс  $[\text{Co}_2\text{OH}]^{3+}$ . В этом случае коэффициенты переноса  $\alpha' = 2,5$  и  $\beta' = 1,5^{55,95}*$  рассматриваются следующим образом:  $\alpha' = 4\alpha$ ,  $\alpha = 0,62$  и  $\beta' = 4\beta$ ,  $\beta = 0,38$ . Однако высокая энергия активации, требуемая для переноса трехзарядной частицы, а также возможность передачи электронов от поверхности катода через гидроксильный «мостик» приводят к предположению о стадийном протекании процесса, причем возможны следующие варианты:



В этом случае  $\alpha' = 1 + 3\alpha$ ,  $\alpha = 0,5$ ;  $\beta' = 3\beta$ ,  $\beta = 0,5$ .

П. Стадии (а) и (б) остаются прежними, а присоединение следующих электронов происходит также последовательно:



Экспериментальные значения  $\alpha'$  и  $\beta'$  соответствуют замедленной стадии присоединения третьего электрода [см. уравнение (16)]. Действительно, при  $n = 4$  и  $m = 3$ ,  $\alpha' = \alpha_3 + 3 - 1 = \alpha_3 + 2$ ,  $\alpha_3 = 0,5$ ;  $\beta' = \beta_3 + 4 - 3 = \beta_3 + 1$ ,  $\beta_3 = 0,5$ .

Для того, чтобы сделать выбор между предложенными вариантами, необходимо получить дополнительные данные о промежуточных продуктах, участвующих в электродном процессе.

Нужно отметить, что порядок реакции по ионам гидроксила  $\nu_{\text{OH}'} = 1$ , определяющий механизм данного электродного процесса (см., например, схему Хойслера <sup>55, 97</sup>, где  $\nu_{\text{OH}'} = 2$ ), получается только с учетом pH в прикатодном слое. Зависимости, полученные для pH в объеме раствора, приводят к значениям  $\nu_{\text{OH}'} = 1$ , близким к двум. Этот факт иллюстрирует необходимость измерения pH в приэлектродном слое и учета этой величины при исследовании механизма электродных реакций.

#### г. Электрод In(Hg)/In<sup>3+</sup>

Исследование зависимости электродного процесса от pH проведено Лосевым и Молодовым <sup>44</sup>.

В области концентраций  $\text{HClO}_4 \leqslant 0,1 \text{ M}$  скорость анодного растворения индия пропорциональна первой степени концентрации  $\text{OH}'$  и процесс описывается уравнением:

$$i_a = k [\text{In}] [\text{OH}'] e^{\frac{\beta' F \varphi}{RT}} \quad (\text{где } \beta' = 2,2)$$

Суммарный процесс:  $\text{In} + 5\text{H}_2\text{O} + \text{OH}' \rightleftharpoons \text{In}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+} + 3e$ . Соображения о возможности стадийного протекания этого процесса были высказаны выше.

\* Значение  $\beta'$ , взятое из работы <sup>55</sup>, равно 1,4 при  $t^\circ = 60^\circ$ .

Катодные и анодные поляризационные кривые при различных рН, полученные в этой работе, представлены на рис. 4. Необычайно большой наклон катодных кривых авторы объясняют влиянием предшествующей химической стадии гидролиза, а снижение наклона кривых при увеличении катодного потенциала — ускорением этой реакции.

Возможно, однако, такой вид кривых объяснить перезарядкой поверхности катода. Действительно, значение  $\varphi_{н.з.п.}$  для  $\sim 0,1\%$  (ат.) амальгамы индия, вычисленное по методу Антропова<sup>99</sup>, дает величину порядка  $-0,4$  V\*, что соответствует области потенциалов, где наблю-

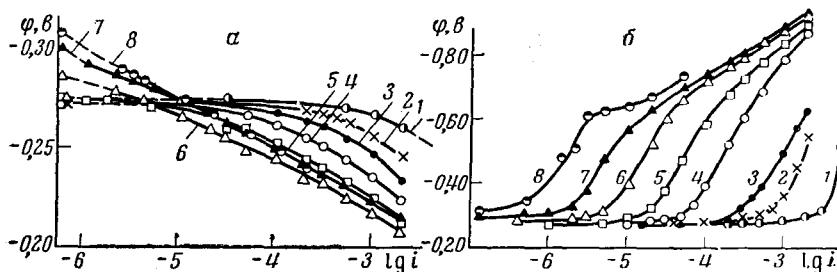


Рис. 4. Зависимость анодных (а) и катодных (б) поляризационных кривых индия от кислотности электролита.  $\text{HClO}_4$  моль/л: 1— $2 \cdot 10^{-3}$  для (а) и  $9,5 \cdot 10^{-4}$  для (б); 2— $7,7 \cdot 10^{-3}$ ; 3—0,016; 4—0,05; 5—0,1; 6—0,5; 7—1,3; 8—3,3.

дается большой наклон поляризационных кривых. Прямолинейный участок с меньшим углом наклона на катодных кривых при потенциалах  $-0,6 \div -0,8$  V соответствует, следовательно, разряду ионов индия на отрицательно заряженной поверхности. Угловой коэффициент этого участка составляет  $\sim 0,14$  V, что дает значение коэффициента переноса  $\alpha'$  порядка 0,4. Такие кинетические параметры могут соответствовать замедленной стадии присоединения электрона к иону  $\text{In}^{3+}$ , а определение порядка реакции по ионам гидроксила может показать, находятся ли ионы индия в виде аква- или частично гидролизованных комплексов.

#### 4. Реакции кислородного электрода

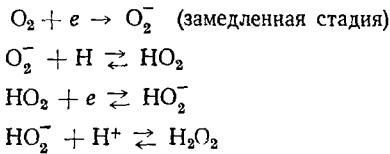
Большое практическое значение электродных реакций кислорода вызвало ряд исследований их механизма. Суммарный четырехэлектронный процесс, несомненно, распадается на ряд стадий. В этом случае наличие хотя бы одного промежуточного продукта — перекиси водорода — экспериментально твердо установлено как при катодном восстановлении молекул кислорода, так и при анодном окислении молекул воды или гидроксильных ионов<sup>101</sup>.

Исследование электрохимических реакций кислорода осложняется окислением поверхности электрода не только при анодном его выделении, но даже в ряде случаев и при катодном восстановлении молекул  $\text{O}_2$ <sup>102</sup>. Вследствие этого на различных электродах механизм может быть различным.

Красильщиков<sup>102</sup> установил, что катодное восстановление кисло-

\* Значение  $\varphi_{н.з.п.}$  для индия взято нами из работы<sup>100</sup>.

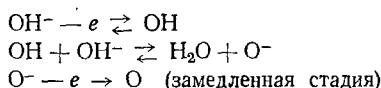
рода на серебряном и золотом электродах в кислой среде протекает по схеме:



В щелочной среде, по данным Красильщикова, имеет место та же замедленная стадия, что и в кислых растворах. Багоцкий и Яблокова<sup>103</sup> считают приемлемой указанную выше схему для кислых растворов, а для щелочных растворов, во всяком случае на ртутном электроде, предлагают иной механизм, обусловленный тем, что в этом случае процесс восстановления кислорода происходит в условиях, близких к равновесным.

При анодном выделении кислорода все электроды окисляются, так что процесс фактически идет на окисленной поверхности. При этом, в зависимости от потенциала электрода (плотности тока), могут образовываться как хемосорбционные слои с изменяющейся во времени энергией связи металл — кислород, так и фазовые окислы различного состава. Их участие в электродном процессе неоднократно обсуждалось в литературе (см., например,<sup>104</sup>).

Для выделения кислорода на никеле и кобальте из щелочных растворов Красильщиков<sup>105</sup> считает справедливой следующую схему:



Хейфец и Ривлин<sup>106</sup> предлагают для кислых растворов механизм, включающий двухэлектронные стадии. Имеются и другие представления о механизме реакции выделения кислорода<sup>11</sup>. Важно отметить, что все они исходят из предположения, что суммарная реакция состоит из ряда стадий.

\* \* \*

Рассмотрение приведенных выше данных, несомненно, свидетельствует, что представление о стадийных (последовательных) электрохимических реакциях в ряде случаев открыло новые возможности в теории замедленного разряда ионов и позволило глубже проникнуть в механизм электродных процессов.

Однако представление об обязательном стадийном протекании многоэлектронной реакции через ряд последовательных одноэлектронных стадий не является оправданным. В действительности наблюдаются также нестадийные реакции и реакции с двухэлектронными промежуточными стадиями.

Приводимые в литературе данные не всегда убедительно свидетельствуют о стадийности процессов. Если откинуть те работы, в которых выводы авторов не подтверждены их же собственными экспериментальными данными, или более поздними публикациями, то все же остается большое число случаев, когда результаты экспериментов довольно противоречивы и не всегда достаточны для однозначного вывода. Кроме того, сами электрохимические критерии таковы, что с их помощью не всегда возможно обосновать детали механизма процесса. Не следует, однако, рассматривать сказанное выше как отрижение самой идеи о последовательных стадиях. В ряде случаев ста-

дийное протекание электрохимических реакций доказано настолько убедительно, что не вызывает сомнений (например электродные реакции кислорода, см. выше); процессы анодного получения надсерной кислоты<sup>101</sup> и высших хлорокислородных соединений<sup>107, 108</sup>, значительное число процессов окисления и восстановления органических соединений (см., например,<sup>109</sup>), восстановление азотной кислоты<sup>109</sup> и др.

### ЛИТЕРАТУРА

1. T. Erdey-Gruz, M. Volmer, Ztschr. phys. Chem., (A), **150**, 203 (1930).
2. A. Frumkin, Там же, (A) **164**, 121 (1933).
3. B. Кавалов, R. Burstein, A. Frumkin, Disc. Faraday Soc., **1**, 259 (1947).
4. А. Н. Фрумкин, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 402.
5. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики. М., 1958, стр. 257—259.
6. D. C. Grahame, Ann. rew. phys. chem., **6**, 337 (1955).
7. B. E. Conway, J. O'M. Bockris, Electrochim. Acta, **3**, 340 (1961).
8. F. Basolo, R. Pearson, Mech. Inorg. Reactions, **1958**, № 4, 315.
9. B. E. Conway, J. O'M. Bockris, Proc. Roy. Soc., Ser. A, **248**, 394 (1958).
10. J. O'M. Bockris, Trans. Symp. electr. proc. N. Y.—L., 1961.
11. Дж. Бокрис, Некоторые проблемы современной электрохимии, М., 1958.
12. А. П. Попков, П. Л. Климаненко, А. Т. Ваграмян, ЖФХ, **34**, 1741 (1960).
13. R. Parsons, Trans. Faraday Soc., **47**, 1332 (1951).
14. K. J. Vetter, Naturforsch., **7a**, 328 (1952); **8a**, 823 (1953).
15. K. J. Vetter, Ztschr. Elektrochem., **59**, 596 (1955).
16. K. J. Vetter, Trans. Symp. electr. proc., N. Y.—L., 1961, стр. 47.
17. K. J. Vetter, Elektrochem. Kinetik, Berlin, 1961.
18. В. В. Лосев, А. И. Молодов, ЖФХ, **35**, 2487 (1961).
19. В. В. Лосев, Г. М. Будов, ЖФХ, **37**, 842 (1963).
20. В. В. Лосев, Г. М. Будов, ЖФХ, **37**, 1461 (1963).
21. H. Mausserg, Ztschr. Elektrochem., **62**, 419 (1958).
22. K. J. Vetter, G. Maneske, Ztschr. phys. Chem. **195**, 270, 337 (1950).
23. K. J. Vetter, Там же, **194**, 284 (1950).
24. K. J. Vetter, Ztschr. Elektrochem., **55**, 121 (1951).
25. H. Gerischer, Ztschr. phys. Chem., **202**, 292 (1953).
26. H. Gerischer, W. Vielstich, Ztschr. Phys. Chem., N. F., **3**, 16 (1955).
27. H. Gerischer, Ztschr. Elektrochem., **57**, 604 (1953).
28. В. В. Лосев, ДАН, **100**, 111 (1955).
29. В. В. Лосев, ДАН, **111**, 626 (1956).
30. В. В. Лосев, Труды Ин-та физ. химии АН СССР, 1957, вып. 6, № 2, 20.
31. Г. М. Будов, В. В. Лосев, ДАН, **122**, 90 (1958).
32. В. В. Лосев, А. М. Хопин, Труды IV сов. по электрохимии, Изд. АН СССР, 1959, стр. 116.
33. В. В. Лосев, ЖФХ, **30**, 1412 (1956).
34. Г. М. Будов, В. В. Лосев, ЖПХ, **34**, 2289 (1961).
35. В. В. Лосев, Г. М. Будов, ЖФХ, **37**, 578 (1963).
36. D. T. Sorenson, A. W. Davidson, J. Kleinberg, J. Inorganic a. Nucl. Chem., **13**, 64 (1960).
37. I. Erelboim, M. Froment, Métaux (Corr. industr.), **32**, 55 (1957).
38. H. Jmai, J. Electrochim. Soc. Japan, **23**, 583 (1955).
39. H. Gerischer, Ztschr. phys. Chem., **202**, 302 (1953).
40. W. Vielstich, H. Gerischer, Ztschr. phys. Chem., N. F., **4**, 10 (1955).
41. H. Gerischer, Ztschr. Elektrochem., **62**, 256 (1958).
42. Г. М. Будов, В. В. Лосев, ДАН, **129**, 1321 (1959).
43. В. В. Лосев, А. И. Молодов, ДАН, **130**, 111 (1960).
44. В. В. Лосев, А. И. Молодов, ДАН, **135**, 1432 (1960).
45. В. В. Лосев, Г. М. Будов, ЖФХ, **37**, 1230 (1963).
46. В. В. Лосев, Г. М. Будов, ЖФХ, **37**, 1461 (1963).
47. B. Lovrcek, V. Markovac, 14-th meet. CITCE, 1963.
48. Л. И. Антропов, С. Я. Попов, ЖПХ, **27**, 55 (1954).
49. J. O'M. Bockris, B. E. Conway, J. Chem. phys., **28**, 707 (1958).
50. H. Gerischer, Ztschr. Elektrochem., **57**, 604 (1953).
51. W. Vielstich, P. Delahay, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1874 (1959).
52. T. Berzins, P. Delahay, Там же, **77**, 6448 (1955).
53. W. Lorenz, Ztschr. Elektrochem., **58**, 912 (1954).

54. А. Л. Ротинян, В. Л. Зельдес, Э. Ш. Иоффе, Е. С. Козич, ЖФХ, **28**, 73 (1954).
55. А. Б. Шейнин, Кандидатская диссертация ЛТИ, Ленинград, 1962.
56. В. Л. Хейфец, Л. С. Рейшахрят, Ученые зап. ЛГУ с хим., **13**, № 169, 173 (1953).
57. М. В. Симонова, А. Л. Ротинян, ЖПХ, **37**, 1951 (1964).
58. В. Ф. Иванов, З. А. Иофа, ДАН, **137**, 1149 (1961).
59. М. Регез-Фернандес, Н. Герисхер, Ztschr. Elektrochem., **64**, 477 (1960).
60. Н. П. Федотов, З. И. Дмитришова, ЖПХ, **30**, 221 (1957).
61. Р. Н. Sandborg, E. F. Orleman, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4852 (1952).
62. A. Viček, Chem. Listy, **50**, 1072 (1956).
63. J. E. Strassner, P. Delahay, J. Am. Chem. Soc., **74**, 6232 (1952).
64. R. Kivalo, K. B. Oldham, H. A. Laitinen, Там же, **75**, 4148 (1953).
65. В. Г. Хлопин, Избранные труды, т. III, стр. 78, Изд. АН СССР, 1957.
66. L. Gierst, Trans. Symp. electr. proc. N. Y.—L., 1961, стр. 109.
67. I. Eipelboim, Ztschr. Elektrochem., **59**, 689 (1955).
68. Д. В. Кокоулина, Б. Н. Кабанов, ДАН, **112**, 692 (1957).
69. R. L. Petty, A. W. Davidson, J. Kleinberg, J. Am. Chem. Soc., **76**, 363 (1954).
70. E. Rajola, W. Davidson, J. Am. Chem. Soc., **78**, 556 (1956).
71. B. Laughlin, J. Kleinberg, W. Davidson, Там же, **78**, 559 (1956).
72. A. Vlček, Nature, **180**, 4589, 753 (1957); **189**, 4762, 393 (1961).
73. K. J. Vetter, Ztschr. Elektrochem., **56**, 797 (1952).
74. М. А. Лошкарев, Б. И. Томилов, Научн. труды Днепропетр. хим.-тех. ин-та, 1961, в. 12, ч. 2, 33.
75. Яо-Лу-ань, Ю. Б. Васильев, В. С. Багоцкий, ЖФХ, **38**, 205 (1964).
76. Л. Антропов, Е. Мизгирева, ЖФХ, **15**, 776 (1941).
77. K. J. Vetter, G. Thiemke, Ztschr. Elektrochem., **64**, 805 (1960).
78. R. S. Gilks, G. M. Waing, Disc. Faraday Soc., **29**, 102 (1960).
79. А. Л. Ротинян, ДАН, **46**, 65 (1945).
80. В. В. Лосев, В. В. Городецкий, ЖФХ, **37**, 842 (1963).
81. В. П. Кабанов, Д. Лейкис, ДАН, **58**, 1685 (1947).
82. K. F. Vonhoeff, K. E. Heusler, Ztschr. phys. Chem., N. F., **8**, 390 (1956).
83. K. E. Heusler, Ztschr. Elektrochem., **62**, 582 (1958).
84. T. P. Hoag, T. Hurlen, Proc. 8-th meet. CITCE Madrid, 1956, London, 1958.
85. T. Hurlen, Acta chem. Scand., **14**, 1533, 1564 (1960).
86. T. Hurlen, Teknisk Ukeblad, **105**, 95, 119 (1958).
87. Т. Хор, Новые проблемы современной электрохимии под ред. Бокриса, ИЛ, 1962, стр. 298.
88. J. O'M. Bockris, D. Dratzic, A. R. Despic, Electrochim. Acta, **4**, 325 (1961).
89. M. Hollnagel, R. Landsberg, Ztschr. phys. Chem., **212**, 94 (1959).
90. З. А. Соловьева, О. А. Абрамов, ЖФХ, **30**, 1572 (1956).
91. З. А. Соловьева, О. А. Абрамов, ЖФХ, **31**, 1248 (1957).
92. П. Н. Коваленко, Л. С. Надеждина, ЖОХ, **22**, 740 (1952).
93. J. Matulis, R. Sizhys, 14-th meet. CITCE, 1963.
94. В. И. Кравцов, Н. Х. Пиков, Вестник ЛГУ, 1961, № 4, 70.
95. В. И. Кравцов, В. Г. Локштаков, ЖФХ, **36**, 2363 (1962).
96. З. А. Иофа, В. Эй Баомин, ЖФХ, **36**, 2558 (1962).
97. K. E. Heusler, Ztschr. Elektrochem., **66**, 177 (1962).
98. K. E. Heusler, 14-th meet. CITCE, Москва, 1963.
99. Л. И. Антропов, М. Г. Смирнова, В. А. Смирнов, Труды Новочерк. политехн. ин-та, **34/48**, 69 (1956).
100. В. А. Кузнецов, Л. С. Загаинова, ЖФХ, **35**, 1640 (1961).
101. В. Маху, Перекись водорода, Химиздат, 1947.
102. А. И. Красильщиков, Труды совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, М., 1953, стр. 71.
103. Б. С. Багоцкий, И. Е. Яблокова, Там же, стр. 56.
104. В. И. Веселовский, Труды 4-го совещ. по электрохимии, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 42.
105. А. И. Красильщиков, Там же, стр. 272.
106. В. Л. Хейфец, И. А. Ривлин, ЖПХ, **28**, 1291 (1955).
107. Т. С. Филиппов, Е. И. Яковлева, Труды 4-го совещ. по электрохимии, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 257.
108. F. Foerster, Elektrochemie der wässriger, Lösungen, 1923.
109. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд. МГУ, 1952.