

ÚJABB ADATOK A HIDROGÉN TÚLFESZÜLTSGÉNEK MECHANIZMUSÁHOZ.

NÁRAY-SZABÓ ISTVÁN-tól.

Előző munkáimban (1, 2) rámutattam arra, hogy igen tiszta higanykatódon leváló hidrogén túlfeszültségét az ERDEY-GRUZ-VOLMER-f.(3) kisülési elmélettel lehet magyarázni abban az esetben, ha előző hosszabb elektrolizissal a higany felületét sikerült hidrogénnel telíteni.

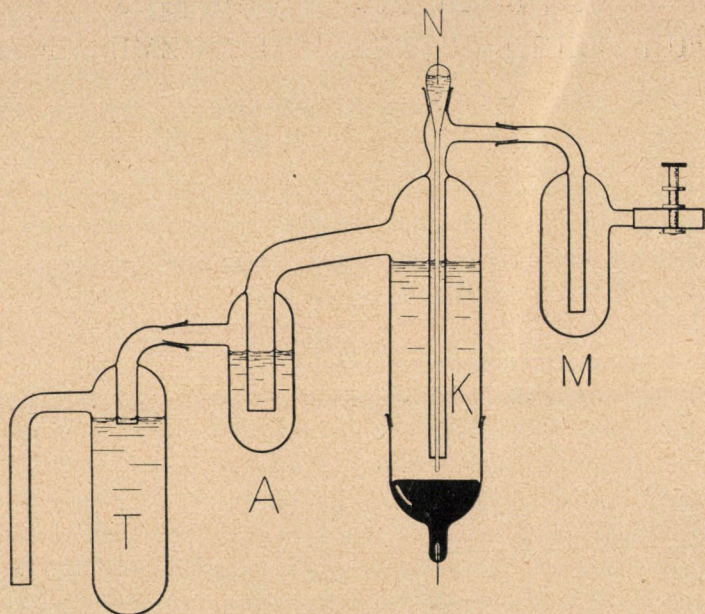
Ismereteseek azonban olyan esetek is, amelyek semmikép sem hozhatók összhangba a kisülési elmélettel, mert az észlelt b -érték rendkívül kicsi, 0.029 V körül van, ami viszont a TAFEL-f.(4) mechanizmust látszik erősíteni. Ilyen esetekben az észlelt áramsűrűség-túlfeszültség-görbe logaritmikusan ábrázolva nem egyenes, hanem felülről konkáv és így a b -érték --- a TAFEL-egyenletet véve alapul --- változó. Ezt a viselkedést csak «aktív» fémeken és pedig előzőleg anódikusan kezelt platinán és palládiumon észlelték.(5) Kétségtelen, hogy itt másféle mechanizmusnak kell szerepet játszani.

A jelen dolgozatban az előzőhöz képest kissé módosított készülékkel különböző katódokon, ú. m. *Pt*, *Ag*, *Cu* és *Hg*, végzett újabb kísérleteimet ismertetem, amelyekből további következtetések vonhatók a túlfeszültség mechanizmusára nézve.

A használt készüléket az 1. rajz mutatja. A K katódtér hengeres, alsó része csiszolattal csatlakozik és magában foglalja a 10 cm² keresztmetszetű, köralakú katódot, amelyet ki lehet cserélni.¹ Az A anódtér ferde összekötő csővel csatlakozik és hozzá egy kellő térfogatú T töltőedény illeszthető csiszolat segítségével. A katód-

¹ A lemezalakú katód alatti tér paraffinnal volt kitöltve.

tér tengelyében levő gázbevezető cső felső végének csiszolatába illeszthető a kapillárisal ellátott N normálelektrod ($Ag/AgCl$ vagy Pt/H_2). Kísérlet előtt megtöltjük a katódteret az elektrolittal, az (ekkor még üres) M mosón át tiszta hidrogént vagy nitrogént vezetünk be 1—2 óráig, miáltal az elnyelt oxigént kiűzzük. A hidrogén átbuborékol az A anódtérben és a T töltőedényben levő elektroliton



1. rajz. Túlfeszültség mérésére szolgáló készülék. K katódter, A anódtér, T tartalékedény, N normálelektrod, M mosó. A készülék a hidrogén bevezetése előtt van ábrázolva.

is. Most a hidrogénbevezetést megszakítva, megfordítjuk a T edényt, ezáltal az anódtér és a katódter összekötő csőve megtelik oxigénmentes elektrolittal, majd T eltávolítása után az anódtérbe Ag , ill. Pt drótból készült anódot vezetünk be (miután az M mosót elzártuk). Az N normálelektrod már előre meg van töltve ugyanazzal az elektrolittal. Ezután a szokott módon végezzük a kísérletet. (1)

Eredményeim összefoglalását az 1. táblázat mutatja. Megjegyzendő, hogy helyszűke miatt a kísérleteknek csak egy részét közöl-

1. Táblázat.

Mért és számított túlfeszültségek (η m. és η sz.) különböző katódokon és különböző elektrolitekben.

I/q 10^{-8} Amp/cm ²	1. Hg		2. Hg		3. Hg		4. Ag		5. Ag		6. Ag		7. Cu		8. Cu	
	η m.	η sz.	η m.	η sz.	η m.	η sz.	η m.	η sz.	η m.	η sz.	η m.	η sz.	η m.	η sz.	η m.	η sz.
1	676	682	—	685	—	715	—	219	—	217	—	145	—	786	—	190
5	731	728	736	741	767	767	308	300	281	282	201	210	845	851	247	257
10	750	747	770	765	790	790	340	335	310	310	232	238	879	879	292	286
20	767	766	791	789	813	812	373	371	340	338	263	266	907	907	318	315
50	789	792	818	821	839	842	418	417	372	375	301	303	942	944	352	353
100	806	811	839	846	860	865	451	452	398	403	327	332	968	972	381	382
200	826	830	866	870	883	888	485	487	427	431	356	359	994	999	410	411
500	—	—	906	902	922	918	534	533	468	468	392	396	1029	1036	448	449
1000	—	—	—	—	—	—	591	568	501	496	419	424	1058	1064	477	478
2000	—	—	—	—	—	—	—	—	529	524	448	452	1090	1092	505	507
5000	—	—	—	—	—	—	—	—	566	561	500	489	1146	1126	548	545
2000	—	—	—	—	—	—	—	—	526	521	442	445	1096	1102	502	502
1000	—	—	—	—	—	—	591	568	497	491	410	412	1064	1069	470	470
500	—	—	906	902	922	918	530	533	465	461	380	379	1030	1036	438	438
200	826	830	866	866	882	884	484	487	422	421	339	335	988	992	395	395
100	806	810	839	839	857	858	449	452	387	391	305	302	955	959	364	363
50	787	790	815	812	834	833	417	417	355	361	270	269	925	926	333	331
20	764	764	774	776	798	799	372	371	322	321	224	225	886	882	291	288
10	749	744	743	749	776	774	339	336	295	291	189	188	854	849	258	256
5	724	724	720	722	744	748	308	300	272	261	156	155	825	816	225	224
1	666	678	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Elektrolit	2n HCl		2n HCl		2n HCl		2n HCl		2n HCl		2n H ₂ SO ₄		2n HCl		2n H ₂ SO ₄	
Előzetes elektroli-																
zis tartama, óra	1		6		7		48		36		2		24		16	
TAFEL-egyenlet																
állandói:																
a (fel)	0·682		0·685		0·714		0·219		0·217		0·145		0·786		0·190	
a (le)	0·682		0·685		0·714		0·219		0·217		0·145		0·803		0·190	
b (fel)	0·064		0·080		0·075		0·116		0·093		0·093		0·093		0·094	
b (le)	0·066		0·090		0·085		0·116		0·100		0·110		0·110		0·107	

10*

ÚJABB ADATOK A HIDROGÉN TÚLFESZÜLTSGÉNEK STB.

hetem, a többiek, amelyeknél a katódfelület hidrogénnel való telítését sikerült kellőképpen elérni, hasonló eredményeket adtak. Az ezüstelektród a platinának elektrolitikus úton való vastag (kb. 0.10—0.15 mm-es) ezüstözése útján készült, hogy így teljesen tiszta és szennyezésektől mentes felületet kapjunk, a rézelektródot pedig rézlemeznek rézzel való elektrolites bevonása útján állítottam elő. A higany mennyisége minden kísérletnél 100 g volt; minden alkalommal friss, anódikusan tisztított higanyt használtam. A kísérlet folyamán gázbevezetés nem történt; a hőfok 25° volt.

Mindezek a kísérletek azt mutatják, hogy *Hg*, *Ag* és *Cu* katódokon a katód felületi rétegének hidrogénnel való telítése után a folyamatot a kisülés (és az ionizálódás) sebessége szabja meg; a kapott *b*-értékek *Hg*-on felfelé 0.064—0.080, lefelé 0.066—0.090 közt, *Ag*-n felfelé 0.093—0.116, lefelé 0.100—0.116 közt, *Cu*-n pedig felfelé 0.093—0.094, lefelé 0.107—0.110 közt váltakoztak. Az *a*-értékek $2n$ *HCl*-ban *Hg*-n 0.682—0.724 közt mozogtak, tehát kissé eltérnek előző közleményemben talált értékektől, bizonyára a készülék eltérő alakja miatt, egyébként a *Hg* mennyiségének minden kísérletben állandó volta miatt jobban reprodukálhatók. Már előző közleményemben is rámutattam arra, hogy az *a*-értékek mennyire függenek az elektrolit minőségétől; ezt még inkább mutatják a jelen kísérletek, amelyek szerint az *a*-érték *Cu*-n $2n$ *HCl*-ban 0.786—0.803, $2n$ *H*₂*SO*₄-ban pedig 0.190, *Ag*-n $2n$ *HCl*-ban 0.219, $2n$ *H*₂*SO*₄-ban 0.145 V, ha az áramsűrűséget 10^{-6} Amp/cm² egységekben mérjük.

Olyan esetekben, amikor a felületnek hidrogénnel való telítése nem volt elegendő, a kapott áramsűrűség-túlfeszültség-görbe nem felel meg a módosított TAFEL-egyenletnek, hanem felülről konkáv lefutást mutat. Ilyenkor további telítéssel fokozatosan meg lehet közelíteni és végül elérni azt, hogy a görbe kiegyenesedjék.

Amint ezekből az eredményekből látjuk, a kapott *b*-értékek az ERDEY-GRUZ-VOLMER-f. elmélet határai, vagyis 25° -on 0.059 és felfelé tetszőlegesen nagy, de leggyakrabban 0.118 közt mozognak.

Egyik elmélet sem mond semmit az *a*-értékekre vonatkozólag, mert ezek sok különböző körülménytől függenek. Egyelőre megleg-

szünk azzal, hogy kísérletileg tanulmányozzuk ezeket az értékeket, amelyekre eddig még nem álltak rendelkezésre szabatos mérések.

Egészen külön lapra tartoznak a platinakatódon végzett kísérletek eredményei, amelyek közül három a 2. táblázatban van összefoglalva. A platinakatódok viselkedése erősen függ előzetes kezelésük módjától. Az 1. kísérletben kiizzított platinalemezt használtam, minden egyéb kezelés nélkül; a platinalemez egyébként a HERAEUS-cégtől érkezett és más célra még nem volt használva.

2. Táblázat.

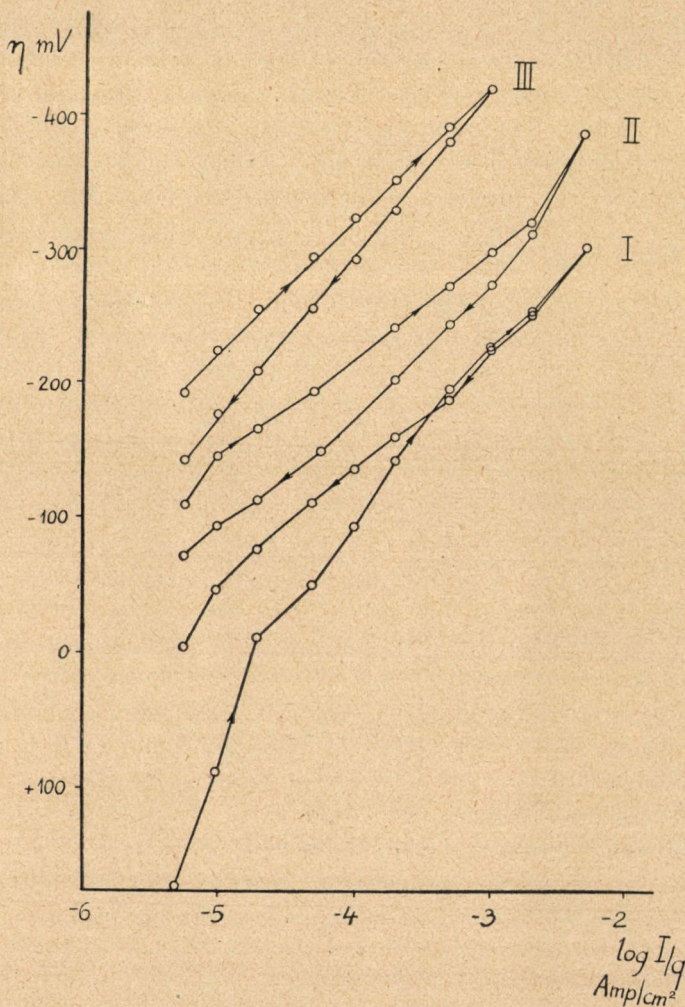
Túlfeszültség Pt elektródon $2n$ H_2SO_4 -ban.

I : q 10 ⁻⁸ Amp/cm ²	1.	2.	3.	
	Először használt platina	Másodszor használt platina	Hosszabb ideig katódosan polarizált platina	
			η m.	η sz.
5	+172	—119	—193	—196
10	+ 87	146	225	226
20	— 11	166	256	256
50	62	195	295	295
100	96	218	324	325
200	146	244	354	355
500	191	275	394	394
1000	232	300	422	424
2000	262	323	—	—
5000	308	380	—	—
2000	258	314	—	—
1000	229	277	422	424
500	199	246	382	386
200	163	204	331	337
100	138	176	294	299
50	112	151	257	261
20	78	113	209	212
10	49	94	177	174
5	6	71	142	136
Előzetes polarizáció tartama, óra	$3\frac{1}{2}$	—	48	
TAFEL-egyenlet állandói:				
a	—	—	0.125	
b (fel)	—	—	0.099	
b (le)	—	—	0.125	

Az először használt, tehát hidrogénnel még nem telített platinának a potenciálja áramáthaladás nélkül erősen pozitív a normál hidrogénelektroddal szemben, mert oxigénelektrodként szerepel. Katódnak kapcsolva (0.005 mA/cm^2 áramsűrűséggel), a potenciál rohamosan közeledik a hidrogénelektrodéhoz, azonban még 45 perc múlva is $+172 \text{ mV}$. Innen kezdve az áramsűrűséget lépésenként emeltem a szokott módon és minden áramsűrűségnél 10 percig vártam. ezalatt a potenciál keveset változott. Az így egészen 5 mA/cm^2 -ig emelt áramsűrűséget azután ugyanilyen lépésekben csökkentettem, a kapott értékek a 2. táblázat 1. jelű rovatában találhatók. Másodszor végezve a kísérletet, a 2. jelű rovatban található értékeket kaptam, amelyek már lényegesen negatívabbak. Két napon át 0.005 mA/cm^2 áramsűrűséggel polarizálva az elektródot, a 3. jelű rovatban feltüntetett értékeket kaptam, amelyek már teljesen egyenes TAFEL-f. diagrammot adnak, b értéke felfelé 0.099 , lefelé 0.125 (2. rajz).

A jelenségek magyarázatára csak egyetlen lehetőség van, még pedig az, hogy aktív fémeken, aminők a Pt és Pd (különösen előzetes anódos kezelés után) más mechanizmussal történik a hidrogénleválás — amint azt KNORR és munkatársai (5) is megállapítják. Szerintük itt csakis a molekuláris hidrogénnek az elektrolitban való diffúziója szabja meg a túlfeszültség értékét; ezen az alapon végzett elméleti számításait a mérések igazolják. Így a túlfeszültséget az áramsűrűség logaritmusá szerinti ábrázolva, felülről konkáv görbét kapunk. Megjegyzendő, hogy ezeken az aktivált Pt és Pd elektródokon a túlfeszültség oly kicsi (30 mV alatt van), hogy arra a kisülési elmélet úgy sem érvényes, mert annak érvényessége csak 60 mV -nál nagyobb értékeknél kezdődik. (6)

A platinának fent leírt kísérleteimből, továbbá MASING és LAUBE(7) vizsgálataiból ismert viselkedése azonban arra mutat, hogy hosszú elektrolízis által hidrogénnel telített platinaelektrodok úgy viselkednek, mint a többi, nem aktív fémek (Ag , Cu , Hg), amennyiben viselkedésük a kisülési elmélettel kielégítően magyarázható. Amint a platinát fokozatosan telítjük hidrogénnel, úgy megy át a túlfeszültség-áramsűrűség-görbe a felülről konkáv alakból az egyenesbe, miközben a túlfeszültség abszolút értékei is erősen növekednek.



2. rajz. Túlfeszültség platinakatódon. I. első ízben használt platinán, II. másodízben használt platinán, III. hosszabb ideig katódosan polarizált platinán.

A közönséges, nem aktív fémek, mint *Ag*, *Cu*, *Hg*, ugyancsak képesek hidrogént elnyelni, azonban sokkal kisebb mértékben, mint a *Pt* és különösen a *Pd* (mely a legaktívabb). Míg ezeknek a felülete nincsen hidrogénnel telítve, addig itt is más mechanizmus

szerint megy a hidrogénfejlődés, azonban ezek oly hamar telítődnek részlegesen, hogy a túlfeszültség abszolút értékei már egészen kis áramsűrűségnél is elég nagyok. Valószínű, hogy ezeken a fémeken is elő lehetne állítani az aktív fémeken talált görbéket, de csak rendkívül kis áramsűrűségeknél, mert csekély adszorpcióképességüknel fogva a felületi réteg könnyebben telítődik. Mikor pedig a felület részben már telítődött hidrogénnel, akkor a görbe a kisülési elméletnek megfelelő egyeneshez közeledik, azonban csak akkor éri ezt el, ha az adszorpció már a telítésig fokozódott, amihez megfelelően hosszú idő kell. A diffúziónak a szerepe itt mindenestre csekélyebb, csak annyiban érvényesül, hogy a felszínből kifelé is diffundálhat hidrogén, így tehát a telítést elérni és fenntartani csak megfelelően választott körülmények közt lehet. Igen kis áramsűrűségnél kevésbé valószínű, hogy a telítést elérhetjük, ilyenkor egyébként oxigénnyomok is nagyobb szerepet játszhatnak, mert a felület csekély adszorbeált hidrogénjével katalitikusan egyesülve, annak viszonylagos mennyiségét erősen csökkenthetik.

Azt pedig, hogy a hidrogénnel nem telített, vagy nem tökéletesen telített felületen miért más a leválás mechanizmusa, egyszerűen magyarázhatjuk azzal a körülménnyel, hogy adszorbeált hidrogén leválása lényegesen kisebb túlfeszültséggel lehetséges, mint atomos hidrogén leválása.(8) Ha a felület már telítve van, akkor nincs mód további adszorbeált hidrogén leválására, tehát a hidrogén csak atomos állapotban válhat le. Az atomos hidrogén leválását pedig a kisülési elmélet kellőképpen leírja. Természetesen megvannak az átmenetek a kétféle mechanizmus közt minden olyan esetben, amikor a felület csak részben van hidrogénnel telítve — amíg tehát egyik vagy másik esetet nem tudjuk kísérletileg szabatosan megvalósítani, addig rosszul reprodukálható átmeneti görbéket kapunk. Így tehát a különböző szerzők sokszor eltérő eredményeket észleltek.

Amint említettük, az elméletek semmit sem mondanak a TAFEL-képlet a állandójáról. Kísérleteimből azt a következtetést lehet levonni, hogy ez is összefüggésben van a katódfelület telítettségével. Így pl. az a tény, hogy az a érték azonos elektrolitban jól reprodukálható, kénsavban és sósavban azonban erősen különbözik, szintén magyarázható úgy, hogy a különböző elektrolitekben

különböző mértékben telítődik egyébként azonos kísérleti körülmények közt a fém felületi rétege. Tekintettel arra, hogy idegen anyagok akár igen kis mennyiségben is befolyásolhatják a túlfeszültséget, feltehető, hogy ez a katódfelületre kifejtett hatás is összefüggésben van a hidrogén adszorpciójával. Ilyen anyagok könnyen csökkenthetik az adszorpcióképességet azáltal, hogy maguk adszorbeálódnak — különösen az oxigén, amelynek nagy hatása ismeretes — vagy pedig a különböző mérges anyagok. Ha ezeknek adszorpciója által a katódfelület egy része inaktíválódik, ennek következménye az adszorpcióképesség csökkenése, a túlfeszültség abszolút értékének és a b értékének növekedése.

Amint látjuk, a kétféle, ú. m. a kisülési és az adszorpciós, mechanizmus fellépésével a túlfeszültség jelenségei mind megmagyarázhatók. Megérthető a platinán észlelt, igen hosszú ideig tartó lassú túlfeszültség-emelkedés is, amely egyszerűen azáltal áll elő, hogy a platina felülete lassan telítődik tökéletesen hidrogénnel, mert az adszorbeált hidrogén tovább diffundálhat a platina belsejébe. MASING és LAUE(9) azon megfigyelése, hogy a platina-katód annál több hidrogént nyelt el, minél magasabb túlfeszültséget mutatott, ugyancsak összhangban van felfogásunkkal.

A kísérletek végzésében nagy segítségemre volt BOROS JÁNOS okl. középiskolai tanár úr, amiért neki e helyen is köszönetet mondok. Munkám a Széchenyi-Társaság, a Rockefeller Alap és a szegedi Természettudományi Kutatási Bizottság támogatásával készült. Mindezen támogatásokért hálás köszönetemet fejezem ki.

Irodalom.

1. NÁRAY-SZABÓ I.: Math. Természettud. Ért. **55**, 672. (1937.).
2. NÁRAY-SZABÓ I.: Z. f. phys. Chem. A **178**, 355. (1937.).
3. ERDEY-GRUZ u. VOLMER: Z. f. phys. Chem. A **150**, 203. (1930.).
4. TAFEL: Z. f. phys. Chem. **50**, 641. (1905.).
5. KANDLER, KNORR u. SCHWITZER, Z. f. phys. Chem. A **180**, 281. (1937.).
6. VOLMER u. WICK: Z. f. phys. Chem. A **172**, 429. (1935.).
7. MASING u. LAUE: Z. f. phys. Chem. A **178**, 1. (1936.).
8. BUTLER: Proc. Roy. Soc. A **157**, 423. (1936.).

(A M. T. Akadémia III. osztályának 1937. nov. 22-én tartott üléséből.)

BETRAG ZUM MECHANISMUS DER WASSERSTOFFÜBERSPANNUNG.

Von St. v. NÁRAY-SZABÓ.

1. Es wurde die Überspannung des Wasserstoffes an Kathoden aus *Pt*, *Ag*, *Cu* und *Hg* in $2n\text{ HCl}$ und $2n\text{ H}_2\text{SO}_4$ untersucht. Nach Sättigung der Kathodenoberfläche erhält man reproduzierbare Werte, die der TAFEL'schen Gleichung gehorchen. Die Konstanten b dieser Gleichung bewegten sich an *Hg* aufwärts zwischen 0·064—0·080 V, abwärts 0·066—0·090 V, an *Ag* aufw. 0·093—0·116, abw. 0·100—0·116, an *Cu* aufw. 0·093—0·094, abw. 0·107—0·110 und an *Pt* nach Sättigung durch lange Polarisation aufw. 0·099, abw. 0·125. Die a -Werte der TAFEL'schen Gleichung hängen ausser dem Kathodenmetall auch von dem Elektrolyten ab und zwar in erheblichen Masse.

2. Zur Deutung sämtlicher Erscheinungen der Überspannung des Wasserstoffes genügt die Annahme zweier Mechanismen und zwar Entladungsmechanismus an mit Wasserstoff gesättigten, Adsorptionsmechanismus an ungesättigten Kathodenoberflächen. Die schwer reproduzierbaren Übergangsformen entsprechen einer teilweisen Sättigung.

3. Die Wirkung von Sauerstoff und Giften wird durch die Beeinflussung der Adsorption erklärt.

(Aus der Sitzung der III. Klasse der Ungarischen Akademie
der Wissenschaften vom 22. Nov. 1937.)