
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ROBERTO PIONTELLI, LUISA PERALDO BICELLI, MARIA
ROSA GRAZIANO, AURELIO LA VECCHIA

Sovratensione di idrogeno su monocristalli di cobalto in ambiente acido

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 32 (1962), n.4, p.
445–450.*

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1962_8_32_4_445_0

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Elettrochimica. — *Sovratensione di idrogeno su monocristalli di cobalto in ambiente acido* (*). Nota di ROBERTO PIONTELLI, LUISA PERALDO BICELLI, MARIA ROSA GRAZIANO e AURELIO LA VECCHIA, presentata (**) dal Corrip. R. PIONTELLI.

In continuazione delle ricerche sistematiche, svolte in questo Laboratorio sul comportamento elettrochimico dei monocristalli metallici (1), abbiamo determinato le sovratensioni di idrogeno su elettrodi: monocristallini di cobalto, a superficie orientata secondo i piani (0001), (10 $\bar{1}$ 0), (11 $\bar{2}$ 0) (2), (e, per confronto, anche policristallini ottenuti per elettrodeposizione); in bagni di HClO₄ 0,01 e 0,1 M e di H₂SO₄ 0,01 M, a 25°C e 55°C.

I dati esistenti nella letteratura, a questo riguardo, sono piuttosto scarsi.

Limitandoci a ricordare alcuni tra i più recenti e attendibili, (in ogni caso, inerenti ad elettrodi policristallini a 25°C), notiamo che, secondo Murtazaev (3), in soluzioni di HCl 0,1 M vale la legge di Tafel con: $b \approx 200$ mV, e con valori di sovratensione dell'ordine: di 170 mV a 1 A/m², e di 275 mV a 10 A/m²; mentre, in soluzioni 1 N di HCl, HBr, H₂SO₄, $b \approx 150$ mV e le sovratensioni sono dell'ordine: di 170 mV a 1 A/m² e di 220 mV a 10 A/m².

(*) Istituto di Chimica Fisica, Elettrochimica e Metallurgia del Politecnico di Milano; Laboratorio del Gruppo di ricerca « Elettroliti e processi elettrochimici » del C.N.R.

La presente ricerca è stata finanziata in parte dall'ARDC, USAF mediante il Contratto AF61(052)-144, tramite l'European Office ARDC, Bruxelles. Parte dell'apparecchiatura è stata procurata con fondi del C.N.R.

(**) Nella seduta del 14 aprile 1962.

(1) Cu: R. PIONTELLI, U. BERTOCCI e C. TAMPLENIZZA, « Istituto Lombardo (Rend. Sc.) », *A* 91, 378 (1959).

Ag: I. MARTIN TORDESILLAS, L. PERALDO BICELLI e B. RIVOLTA, « Ann. Chim. », 49, 1585 (1959).

Pb: I. MARTIN TORDESILLAS e L. PERALDO BICELLI, « Z. f. Elektrochem. », 63, 1049 (1959).

Sn: R. PIONTELLI e L. PERALDO BICELLI, questi « Rendiconti », VIII, 27, 162 (1959).

Ni: R. PIONTELLI, L. PERALDO BICELLI e A. LA VECCHIA, id., VIII, 27, 312 (1959).

Cd: ID., VIII, 28, 139 (1960).

Bi: ID., VIII, 28, 777 (1960).

Zn: ID., VIII, 30, 149 (1961).

Sn: ID., VIII, 30, 644 (1961).

Au: L. PERALDO BICELLI e M. R. GRAZIANO, « Istituto Lombardo (Rend. Sc.) »; in corso di stampa.

(2) Cioè gli stessi, per i quali, in questo laboratorio sono state studiate le sovratensioni inerenti agli scambi (anodico e catodico) di ioni Co²⁺ (Memoria in preparazione).

(3) A. MURTAZAEV, « Zhur. Fiz. Khim. », 23, 1247 (1949).

TABELLA I.

Co (0001).

| Soluzione | Temp. (°C) | a (mV) | b (mV) | log i_0 (A/m ²) | Sovratensione a | | ΔH (Kcal) |
|---------------------------------------|---------------|-----------|-----------|----------------------------------|------------------------------|-----------------------------|----------------------|
| | | | | | 0,1 A/m ² (mV) | 10 A/m ² (mV) | |
| HClO ₄ 0,01 M | 25 | 140 | 120 | — 1,25 | 65 | 265 | 4 |
| | 55 | 80 | 160 | — 0,50 | 65 | 190 | |
| HClO ₄ 0,1 M | 25 | 40 | 135 | — 0,30 | 45 | 175 | |
| H ₂ SO ₄ 0,01 M | 25 | 120 | 125 | — 1,00 | 80 | 245 | |

TABELLA II.

Co (10 $\bar{1}$ 0).

| Soluzione | Temp. (°C) | a (mV) | b (mV) | log i_0 (A/m ²) | Sovratensione a | | ΔH (Kcal) |
|---------------------------------------|---------------|-----------|-----------|----------------------------------|------------------------------|-----------------------------|----------------------|
| | | | | | 0,1 A/m ² (mV) | 10 A/m ² (mV) | |
| HClO ₄ 0,01 M | 25 | 170 | 100 | — 1,65 | 80 | 270 | 3 |
| | 55 | 40 | 150 | — 0,15 | 35 | 170 | |
| HClO ₄ 0,1 M | 25 | 70 | 115 | — 0,65 | 85 | 185 | |
| H ₂ SO ₄ 0,01 M | 25 | 115 | 125 | — 0,90 | 70 | 240 | |

TABELLA III.

Co (11 $\bar{2}$ 0).

| Soluzione | Temp. (°C) | a (mV) | b (mV) | log i_0 (A/m ²) | Sovratensione a | | ΔH (Kcal) |
|---------------------------------------|---------------|-----------|-----------|----------------------------------|------------------------------|-----------------------------|----------------------|
| | | | | | 0,1 A/m ² (mV) | 10 A/m ² (mV) | |
| HClO ₄ 0,01 M | 25 | 140 | 125 | — 0,15 | 65 | 265 | 5 |
| | 55 | 35 | 155 | — 0,25 | 40 | 175 | |
| HClO ₄ 0,1 M | 25 | 70 | 115 | — 0,60 | 65 | 185 | |
| H ₂ SO ₄ 0,01 M | 25 | 100 | 120 | — 0,85 | 55 | 220 | |

TABELLA IV.

Co *policristallino*.

| Soluzione | Temp. (°C) | a (mV) | b (mV) | $\log i_0$ (A/m ²) | Sovratensione a | | ΔH (Kcal) |
|---------------------------------------|---------------|-------------|-------------|-----------------------------------|------------------------------|-----------------------------|----------------------|
| | | | | | 0,1 A/m ² (mV) | 10 A/m ² (mV) | |
| HClO ₄ 0,01 M | 25 | 145 | 130 | — 1,15 | 65 | 275 | 4 |
| | 55 | 70 | 140 | — 0,55 | 95 | 210 | |
| HClO ₄ 0,1 M | 25 | 50 | 105 | — 0,45 | 100 | 155 | |
| H ₂ SO ₄ 0,01 M | 25 | 125 | 110 | — 1,10 | 90 | 235 | |

In soluzioni di H₂SO₄ 1 M, tanto secondo Sergeev⁽⁴⁾, quanto secondo Pecherskaya e Stender⁽⁵⁾, b è dell'ordine di 100 mV e le sovratensioni sono dell'ordine: di 250 mV a 1 A/m² e di 350 e 320 a 10 A/m².

Per la tecnica sperimentale, rimandiamo alle note precedenti e ricorderemo solo quanto segue.

Dopo lucidatura elettrolitica, in bagno di acido fosforico (densità 1,35), a 200 A/m², gli elettrodi sono stati trattati catodicamente, con soluzioni identiche a quelle di misura, per 5' a 75 A/m², e trasferiti nella cella di misura, avendo la superficie completamente ricoperta dalla soluzione. Nella cella di misura, gli elettrodi sono stati prepolarizzati per 1^h a 10 A/m².

Le soluzioni sono state assoggettate a purificazione elettrolitica (50–100 Coulomb/cm³ a 0,15 A).

I principali risultati sono riassunti nelle Tabelle I a IV e nelle figure 1 a 5. Tali risultati conducono alle seguenti conclusioni.

1° la sovratensione di idrogeno, su elettrodi monocristallini di Co, nei bagni indicati, dopo un primo intervallo di scarsa influenza della d. c. sulle tensioni di elettrodo, segue la legge di Tafel;

2° i valori: dei parametri a e b , di $\log i_0$ ⁽⁶⁾, di ΔH (dedotto dalla legge di dipendenza da T), sono riportati nelle tabelle, insieme ai valori di sovratensione a 0,1 e 10 A/m².

(4) P. V. SERGEEV, « Zhur. Priklad. Khim. », 30, 1252 (1957).

(5) A. G. PECHERSKAYA e V. V. STENDER, « Zhur. Fiz. Khim. », 24, 856 (1950).

(6) Questi valori (come quelli analoghi delle nostre precedenti Note e gran parte dei numerosissimi riportati nella letteratura) sono ricavati dalla legge di dipendenza della sovratensione dalla d. c. nell'intervallo di validità della legge di Tafel.

Pertanto, l'interpretazione usuale di i_0 come d. c. di scambio di ioni H⁺ tra elettrodo e soluzione, in condizione di equilibrio, è per lo meno dubbia.

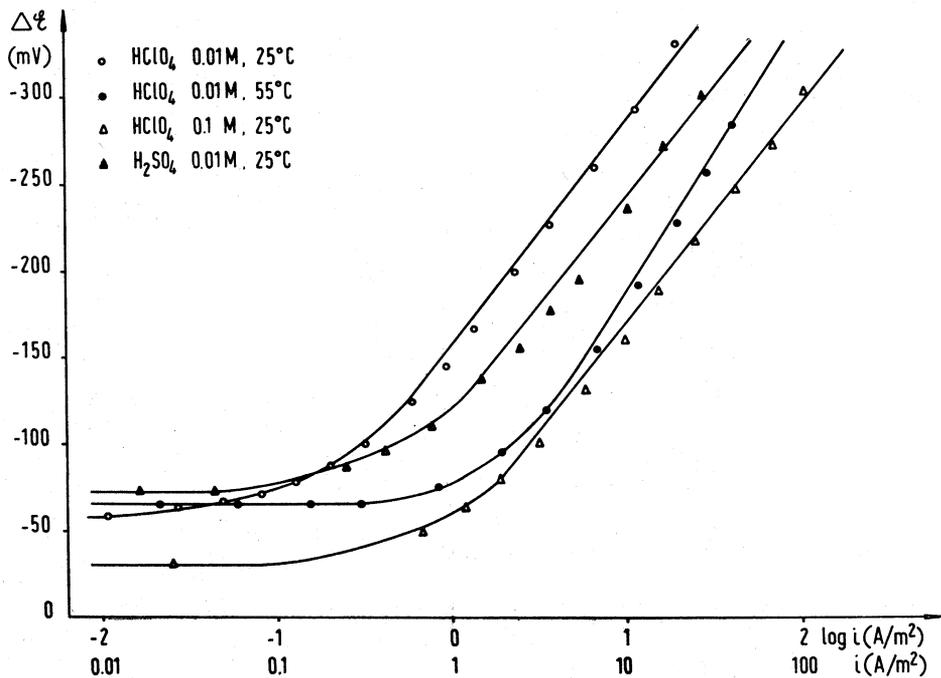


Fig. 1. - Co (0001).

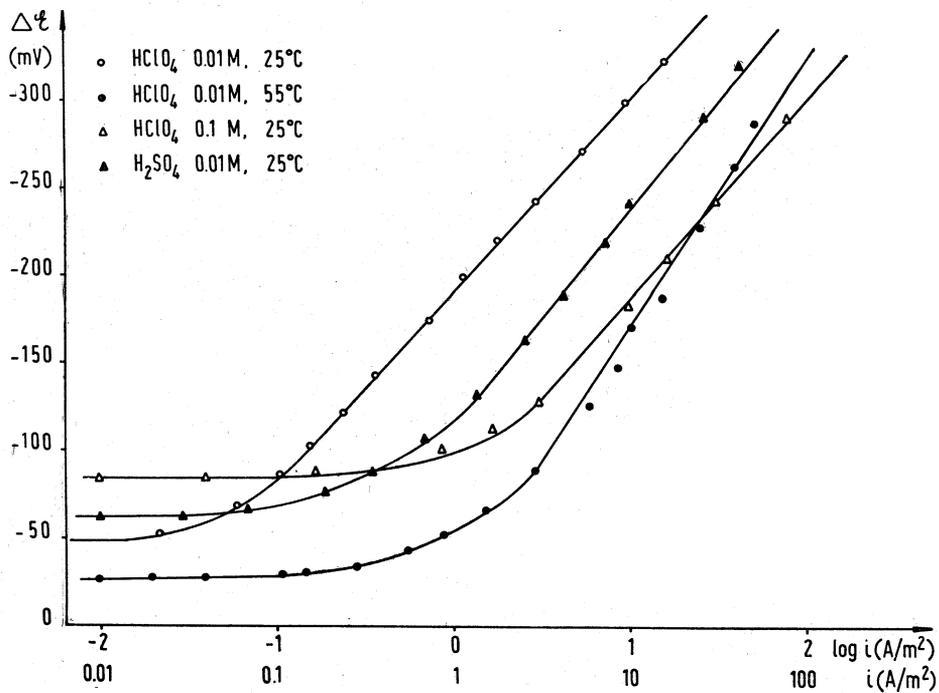


Fig. 2. - Co (1010).

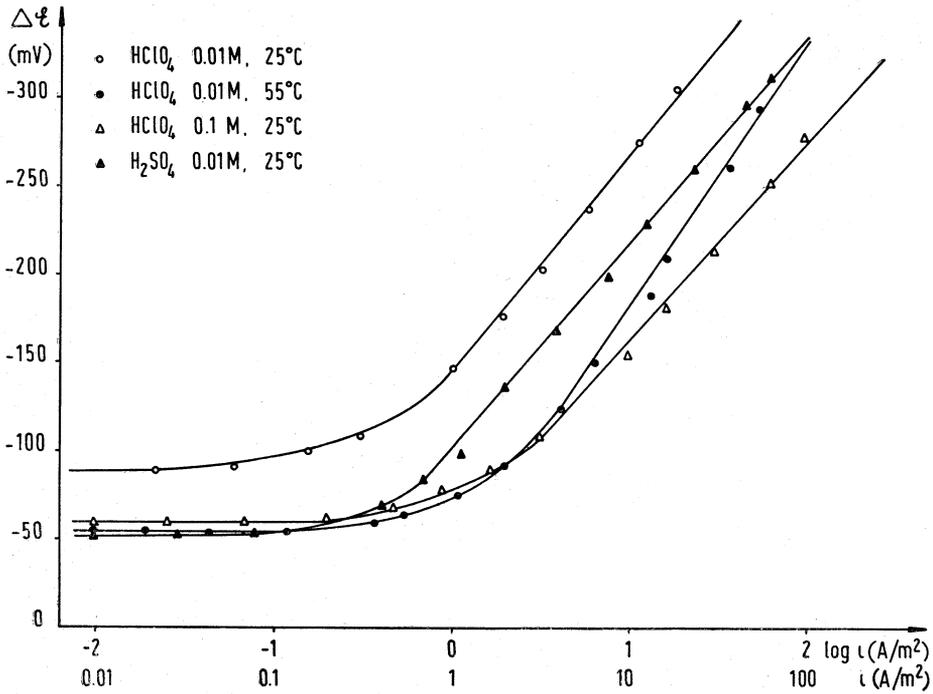


Fig. 3. - Co (1120).

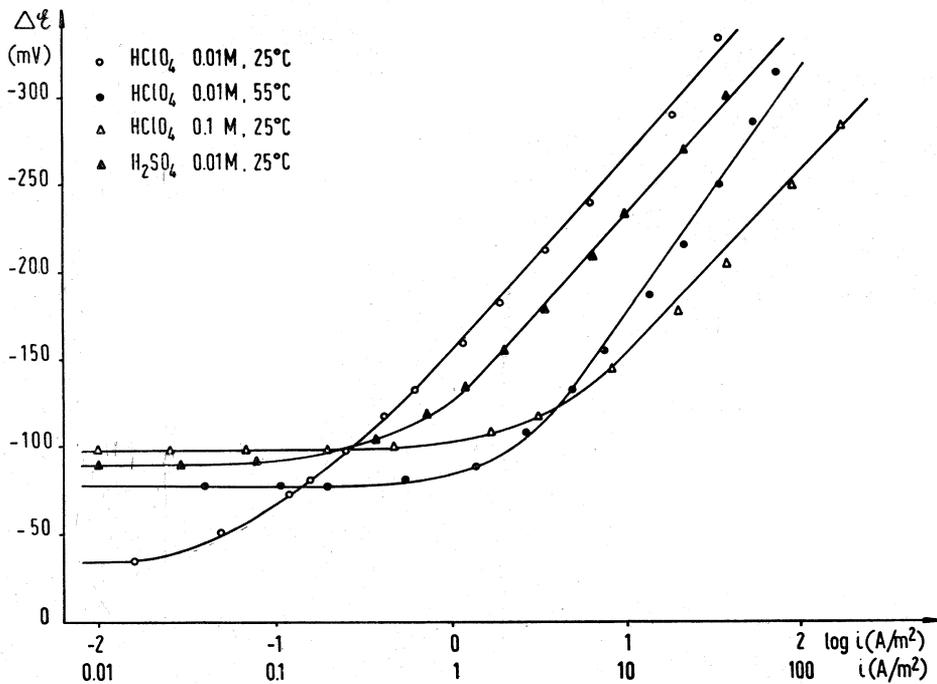


Fig. 4. - Co policristallino.

L'ordine di grandezza è in sufficiente accordo con quello delle migliori determinazioni di precedenti Autori;

3° il valore assoluto $|\Delta\phi|$ delle sovratensioni è scarsamente influenzato dall'orientamento: sia in HClO_4 0,01 M, a 55°C , e 0,1 M a 25°C ;

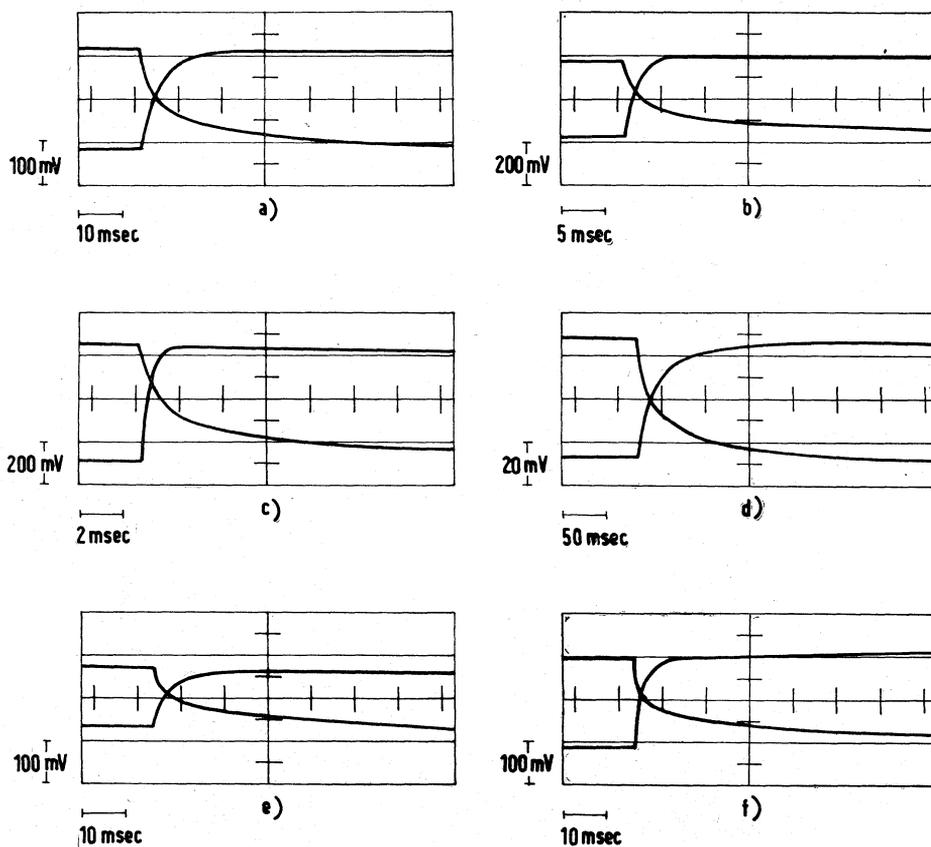


Fig. 5. - Oscillogrammi sovratensione funzione del tempo $\text{Co}(10\bar{1}0)$.

| | |
|---------------------------|------------------------|
| a) HClO_4 0,01 M | $i = 4 \text{ A/m}^2$ |
| b) HClO_4 0,01 M | $i = 10 \text{ A/m}^2$ |
| c) HClO_4 0,01 M | $i = 50 \text{ A/m}^2$ |
| d) HClO_4 0,1 M | $i = 2 \text{ A/m}^2$ |
| e) HClO_4 0,1 M | $i = 10 \text{ A/m}^2$ |
| f) HClO_4 0,1 M | $i = 50 \text{ A/m}^2$ |

sia in H_2SO_4 0,01 M (25°C); mentre, in HClO_4 0,01 M, a 25°C , tale valore assoluto cresce nell'ordine $(11\bar{2}0)$, policristallino $\leq (0001) < (10\bar{1}0)$;

4° al crescere della temperatura, $|\Delta\phi|$ (in HClO_4 0,01 M) decresce regolarmente (β aumenta);

5° a 25°C , in bagni di HClO_4 , $|\Delta\phi|$ decresce al crescere della concentrazione;

6° a 25°C , in bagni di H_2SO_4 0,01 M, $|\Delta\phi|$ è minore che in HClO_4 0,01 M.