
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ROBERTO PIONTELLI, LUISA PERALDO BICELLI,
AURELIO LA VECCHIA

Sovratensione di idrogeno su monocristalli di cobalto in ambiente alcalino

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 32 (1962), n.6, p.
827–830.*

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1962_8_32_6_827_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 alcalino* (*). Nota di ROBERTO PIONTELLI, LUISA PERALDO BICELLI e AURELIO LA VECCHIA, presentata (**) dal Corrisp. R. PIONTELLI.

In continuazione delle ricerche sistematiche, svolte in questo Laboratorio sul comportamento elettrochimico dei cristalli metallici ⁽¹⁾, abbiamo determinato le sovratensioni di idrogeno su elettrodi: monocristalli 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 NaOH 0,1 M (talora in NaOH 1 M) a 25° 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 KOH 0,1 M, vale la legge di Tafel, con: $b \simeq 190$ mV e con valori di sovratensione dell'ordine: di 90 mV a 1 A/m² e di 220 mV a 10 A/m², mentre, in soluzioni 1 M di KOH, $b \simeq 160$ mV e le sovratensioni sono dell'ordine di 55 mV a 1 A/m² e di 165 a 10 A/m². Secondo Zholuder e Stender ⁽⁴⁾, la legge di Tafel è valida anche in soluzione di NaOH 6 M, tra 10 e 4000 A/m² ($b \simeq 140$ mV; valori di sovratensione dell'ordine di 190 mV a 10 A/m²).

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

(*) 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 AF(61(052)-144), tramite l'European Office ARDC, Bruxelles. Parte dell'apparecchiatura è stata procurata con fondi del C.N.R.

(**) Nella seduta del 12 giugno 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). Sb: ID., VIII, 30, 644 (1961). Au: L. PERALDO BICELLI e M. R. GRAZIANO, « Istituto Lombardo (Rend. Sc.) », A 96, 98 (1962). Co (soluzione acida): R. PIONTELLI, L. PERALDO BICELLI, M. ROSA GRAZIANO e AURELIO LA VECCHIA, questi « Rendiconti » (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) e le sovratensioni di idrogeno in soluzione acida (1).

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

(4) M. D. ZHOLUDER e V. V. STENDER, « Zhur. Priklad Khim », 31, 719 (1958).

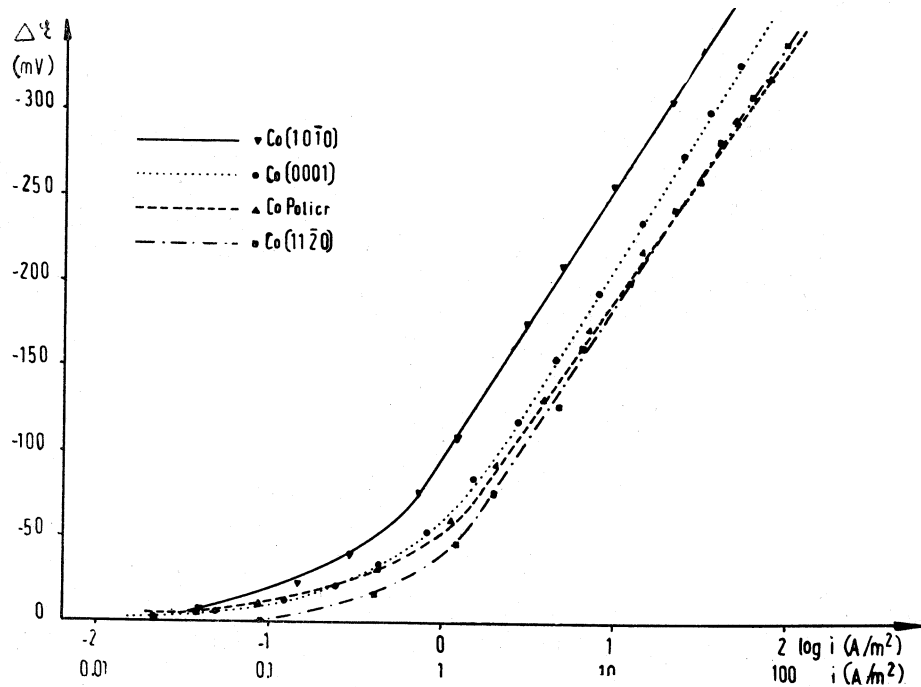
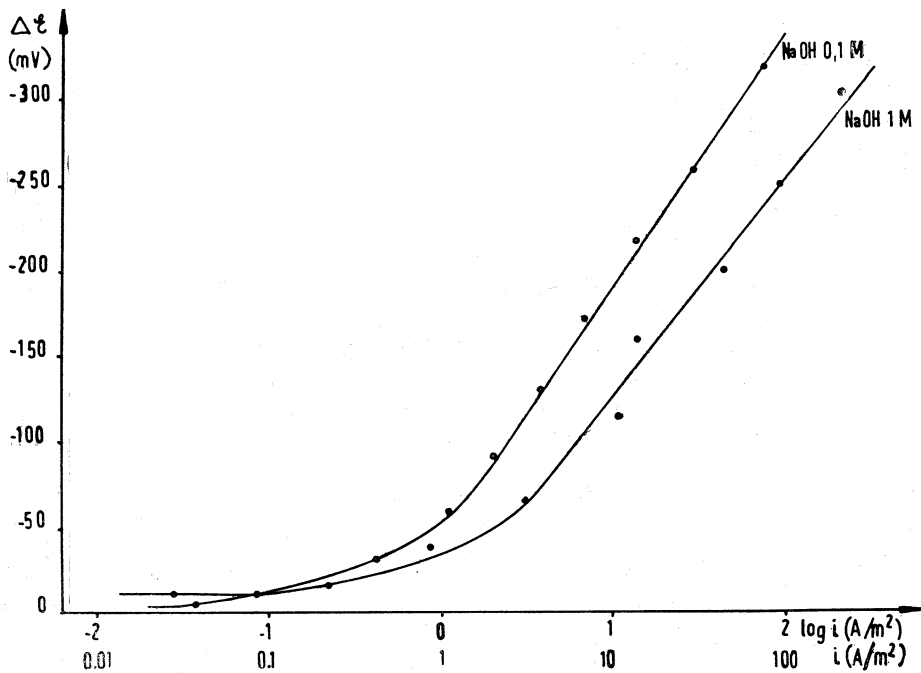


Fig. 1. - Comportamento in NaOH 0,1 M.

Fig. 2. - Co Policristallino: $t = 25^\circ \text{C}$.

Dopo lucidatura elettrolitica, in bagno di acido fosforico (densità 1,35), a 200 A/m^2 , gli elettrodi sono stati trattati catodicamente, in soluzioni di acido solforico 0,1 M, per $10'$ a 75 A/m^2 , lavati con acqua bidistillata e con la soluzione di misura e trasferiti nella cella di misura, avendo la superficie completamente ricoperta dalla soluzione di misura. Nella cella di misura, gli elettrodi venivano prepolarizzati per 1^h a 10 A/m^2 .

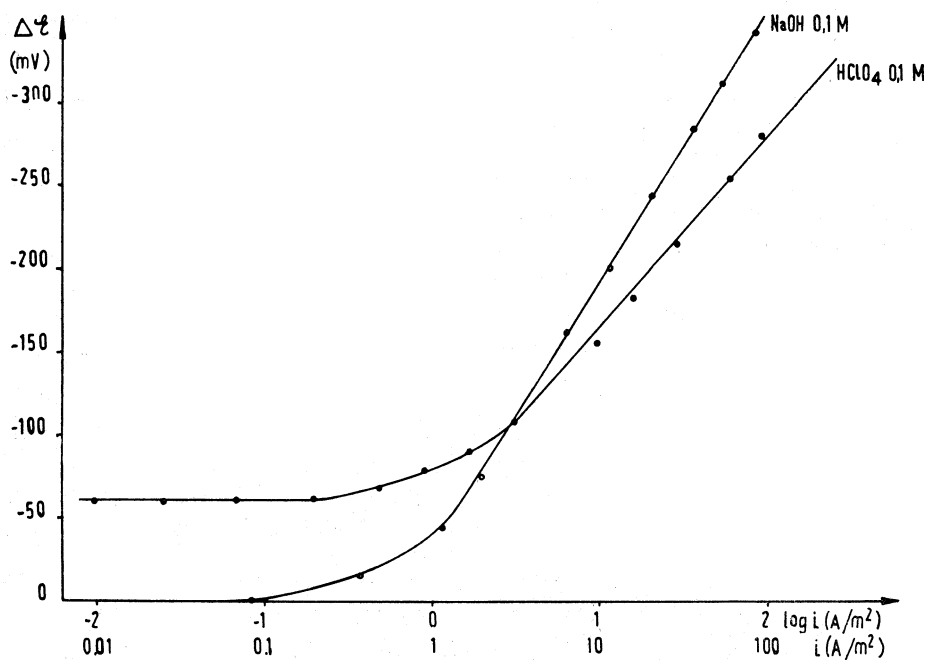


Fig. 3. - Co (1120); $t = 25^\circ \text{C}$.

Le soluzioni sono state assoggettate a purificazione elettrolitica (50–100 Coulomb/cm³ a 0,1 A).

I principali risultati sono riassunti nella Tabella I e nelle figg. 1 a 4.

TABELLA I (25°C).

Piano	Soluzione	a (mV)	b (mV)	$\log i_0$ (A/m ²)	Sovratensione a	
					0,1 A/m ² (mV)	10 A/m ² (mV)
Co (0001)	NaOH 0,1 M	65	165	— 0,40	10	235
Co (1010)	NaOH 0,1 M	125	150	— 0,85	10	275
Co (1120)	NaOH 0,1 M	50	155	— 0,30	5	200
Co policristallino	NaOH 0,1 M	50	145	— 0,35	10	195
	NaOH 1 M	0	125	0,00	10	125

Tali risultati conducono alle seguenti conclusioni:

1° la sovratensione di idrogeno, su elettrodi monocristallini di Co, nel bagno indicato, dopo un primo intervallo in cui la tensione di elettrodo è molto vicina al valore reversibile per l'idrogeno a 1 atm, segue la legge di Tafel;

2° i valori dei parametri a e b e di $\log i_0$, sono riportati nella tabella, insieme ai valori di sovratensione a 0,1 e a 10 A/m². L'ordine di grandezza

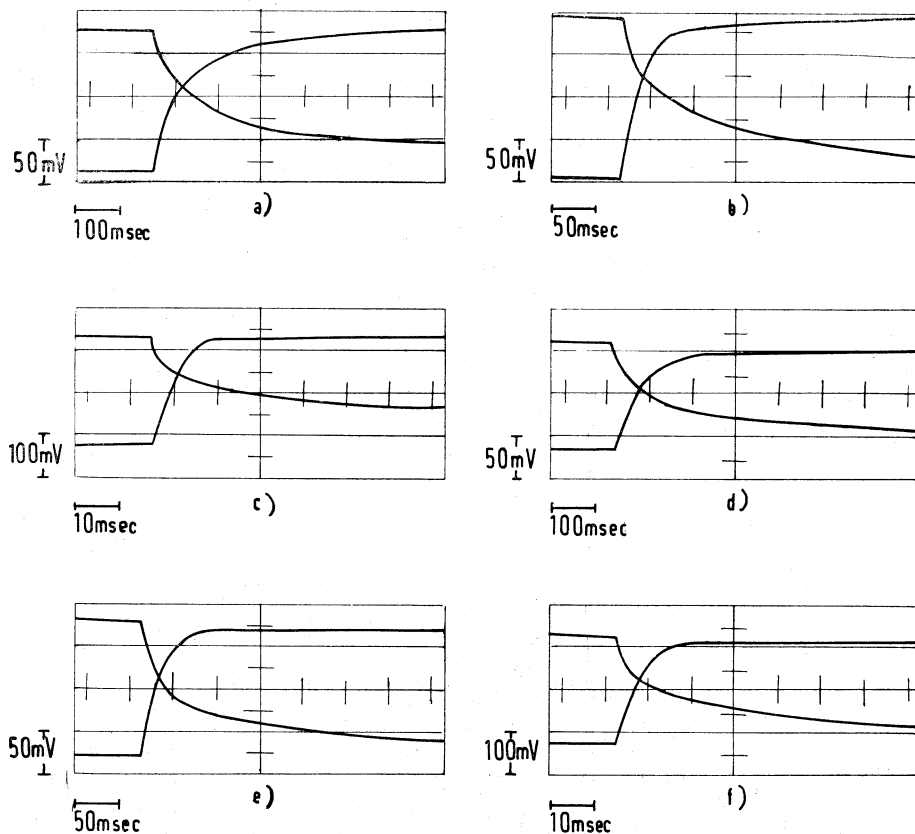


Fig. 4. - Oscillogramma sovratensione funzione del tempo in NaOH 0,1 M.

a) Co (0001)	$i = 5 \text{ A/m}^2$
b) Co (0001)	$i = 10 \text{ A/m}^2$
c) Co (0001)	$i = 50 \text{ A/m}^2$
d) Co (1120)	$i = 5 \text{ A/m}^2$
e) Co (1120)	$i = 10 \text{ A/m}^2$
f) Co (1120)	$i = 50 \text{ A/m}^2$

è in un sufficiente accordo con quello delle migliori determinazioni di precedenti Autori;

3° il valore assoluto $|\Delta\mathcal{E}|$ delle sovratensioni è scarsamente influenzato dall'orientamento: in NaOH 0,1 M a 25°C, tale valore assoluto cresce nell'ordine (1120), policristallino $\leq$ (0001) < (1010); ossia nello stesso ordine osservato nelle soluzioni acide (fig. 1);

4° a 25°C, $|\Delta\mathcal{E}|$ decresce al crescere della concentrazione (fig. 2);

5° in NaOH 0,1 M, b è maggiore che in HClO₄ 0,1 M, mentre $|\Delta\mathcal{E}|$ è minore alle basse d. c. e maggiore alle alte d. c. (fig. 3).