
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ROBERTO PIONTELLI, LUISA PERALDO BIGELLI,
CLEMENTINA ROMAGNANI

Sovratensione di idrogeno su monocristalli di nichel in ambiente alcalino

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 34 (1963), n.3, p.
233–236.*

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_34_3_233_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 nichel in ambiente alcalino* (*). Nota di ROBERTO PIONTELLI, LUISA PERALDO BICELLI e CLEMENTINA ROMAGNANI, presentata (**) dal Corrisp. 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 nichel, a superficie orientata secondo i piani: (100), (110) e (111) ⁽²⁾ in bagni di NaOH 0,1 M a 25°C e talora a 50°C.

I dati esistenti in letteratura, a questo riguardo, sono relativi al caso di elettrodi policristallini.

Limitandoci a ricordarne alcuni tra i più recenti ed attendibili, notiamo che, secondo Makrides ⁽³⁾, in soluzioni di NaOH 0,1 M, vale la legge di Tafel con: $b = 90$ mV e con valori di sovratensione dell'ordine: di ~ 100 mV a 1 A/m² e ~ 190 mV a 10 A/m², mentre secondo Devanathan e Selvaratnam ⁽⁴⁾, in soluzione di NaOH 2 M: $b = 100$ mV ed i valori di sovratensione sono 95 mV ad 1 A/m² e 195 mV a 10 A/m².

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

Dopo lucidatura elettrolitica in bagno di acido solforico al 70% a 40 A/dm², gli elettrodi sono stati trattati catodicamente, in soluzione di NaOH 0,1 M, per 10' a 75 A/m² e sono stati lavati con acqua bidistillata. Nella cella di misura, gli elettrodi venivano prepolarizzati per 2^h 30' a 10 A/m². Le soluzioni sono state assoggettate a purificazione elettrolitica (100–150 Coulomb/cm³ a 0,1 A).

(*) Istituto di Chimica Fisica, Elettrochimica e Metallurgia del Politecnico di Milano; Laboratorio 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 (61052)–144), tramite l'European Office ARDC, Bruxelles. Parte dell'apparecchiatura è stata procurata con fondi del C.N.R.

(**) Nella seduta del 9 marzo 1963.

(1) Ved. in particolare: R. PIONTELLI, L. PERALDO BICELLI e A. LA VECCHIA, questi « Rendiconti », VIII, 27, 312 (1959); VIII, 38, 827 (1962).

(2) Cioè gli stessi, per i quali in questo laboratorio, sono state studiate le sovratensioni inerenti agli scambi (anodici e catodici) di Ni²⁺ (ved. R. PIONTELLI, G. POLI e G. SERRAVALLE, *Yeager Transactions of the Symposium on electrode processes*, J. Wiley and Sons, Inc., 67 (1961)) e le sovratensioni di idrogeno in soluzione acida ⁽¹⁾.

(3) A. C. MAKRIDES, « J. Electrochem. Soc. », 109, 256 e 977 (1962).

(4) M. A. V. DEVANATHAN e M. SELVARATNAM, « Trans. Faraday Soc. », 56, 1820 (1960).

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

TABELLA I.
(NaOH 0,1 M).

Piano	Tempe- ratura (°C)	a (mV)	b (mV)	$\log i_0$ (A/m ²)	Sovratensione a	
					0,1 A/m ² (mV)	10 A/m ² (mV)
Ni (100)	25	155	165	-0,95	30	325
Ni (110)	25	185	135	-1,40	60	320
Ni (111)	25	100	180	-0,55	10	280
	50	70	180	-0,40	10	245

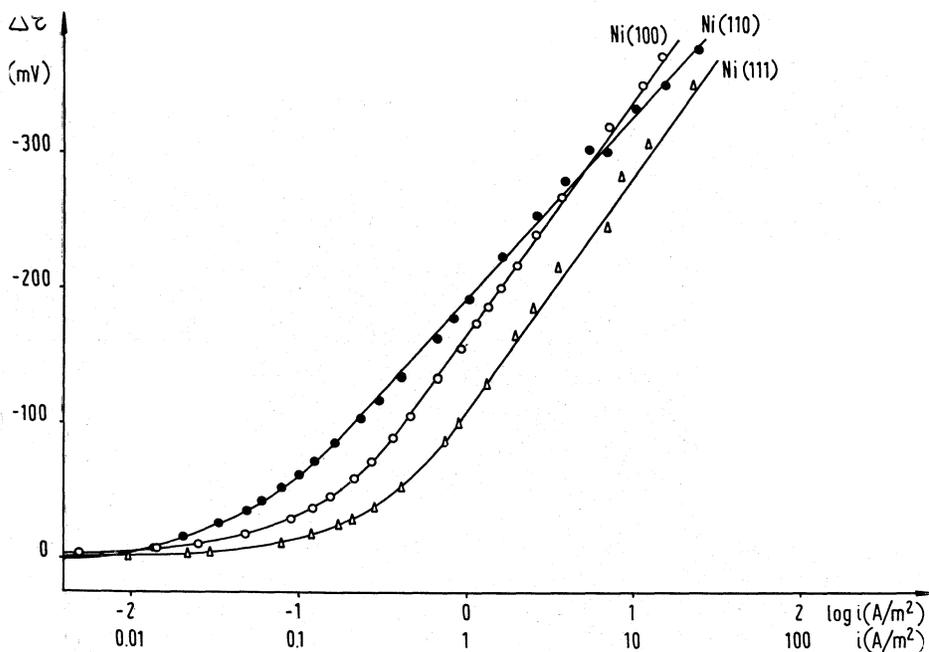


Fig. 1. - Comportamento in NaOH 0,1 M.

Tali risultati conducono alle seguenti conclusioni:

(1) La sovratensione di idrogeno, su elettrodi monocristallini di nichel, 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.

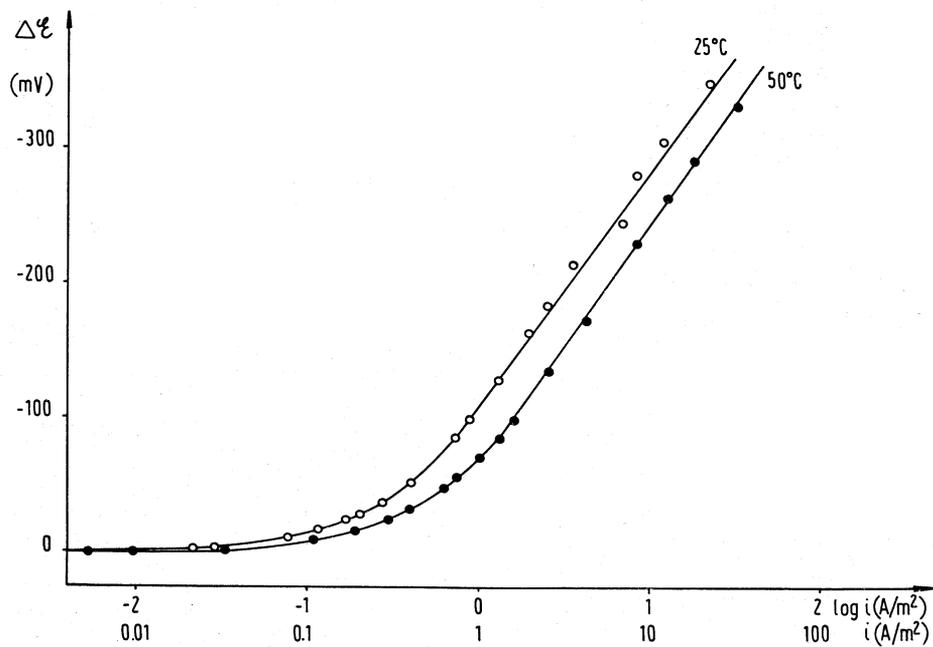


Fig. 2. - Ni (111); influenza temperatura.

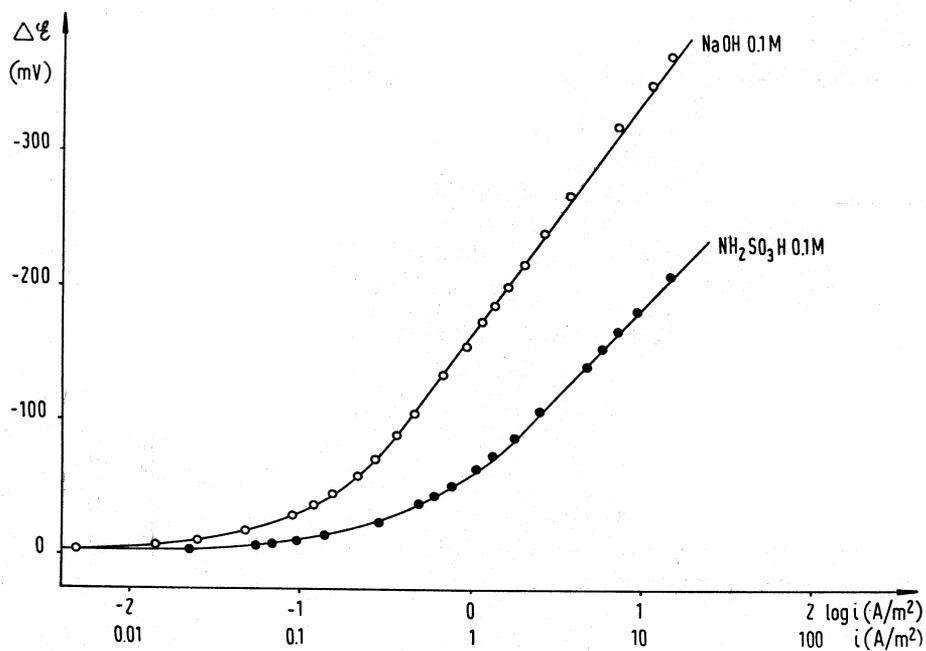


Fig. 3. - Ni (100); $t = 25^\circ\text{C}$.

(3) Il valore assoluto $|\Delta\phi|$ delle sovratensioni è influenzato dall'orientamento: in NaOH 0,1 M a 25°C, tale valore assoluto cresce nell'ordine: (111) < (100) ≤ (110); ossia nello stesso ordine osservato nelle soluzioni di acido solfamminico e di acido cloridrico (fig. 1).

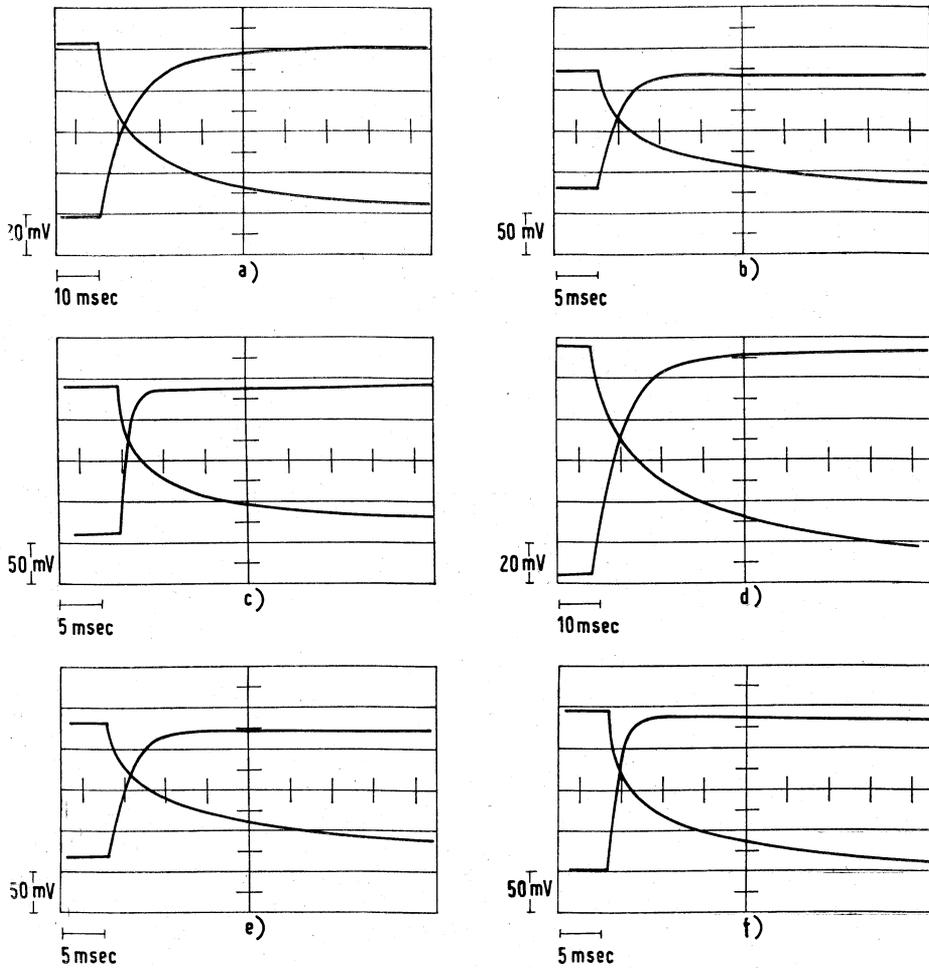


Fig. 4. - Oscillogramma sovratensione funzione del tempo.

a) Ni (111) $i = 5 \text{ A/m}^2$; b) Ni (111) $i = 20 \text{ A/m}^2$; c) Ni (111) $i = 50 \text{ A/m}^2$;
 d) Ni (110) $i = 5 \text{ A/m}^2$; e) Ni (110) $i = 20 \text{ A/m}^2$; f) Ni (110) $i = 50 \text{ A/m}^2$.

(4) L'influenza della temperatura è regolare (fig. 2).

(5) In NaOH 0,1 M, b è maggiore che in $\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_3\text{H}$ 0,1 M, mentre $|\Delta\phi|$ è sempre maggiore (fig. 3).