
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ROBERTO PIONTELLI, LUISA PERALDO BICELLI,
CLEMENTINA ROMAGNANI

Sovratensione anodica di idrogeno su mono-cristalli di nichel e di cobalto in ambiente alcalino

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 34 (1963), n.5, p.
480–487.*

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_34_5_480_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 anodica di idrogeno su monocristalli di nichel e di cobalto in ambiente alcalino*^(*). Nota di ROBERTO PIONTELLI, LUISA PERALDO BICELLI e CLEMENTINA ROMAGNANI, presentata^(**) dal Corresp. R. PIONTELLI.

In continuazione delle ricerche sistematiche, svolte in questo Laboratorio, sul comportamento elettrochimico dei monocristalli metallici⁽¹⁾,⁽²⁾, abbiamo determinato le tensioni di dissoluzione anodica dell'idrogeno su elettrodi di nichel, a superficie orientata secondo i piani: (100), (110) e (111)⁽³⁾, in bagni di NaOH 0,1 M, a 25°C, e, per confronto, su elettrodi monocristallini di cobalto, orientati secondo (0001), (10 $\bar{1}$ 0) e (11 $\bar{1}$ 0)⁽⁴⁾.

I dati pubblicati nella letteratura, a questo riguardo, sono: assai scarsi per il nichel⁽⁵⁾ ed inesistenti per il cobalto e comunque sono relativi al caso di elettrodi policristallini.

Per la tecnica sperimentale, rimandiamo alle Note precedenti⁽¹⁾,⁽²⁾. I principali risultati sono riassunti nella Tabella I e nelle figg. 1 a 6. Tali risultati conducono alle seguenti conclusioni:

1° La sovratensione anodica di idrogeno, su elettrodi monocristallini di nichel e di cobalto, dopo un primo intervallo, in cui la tensione di elettrodo è molto vicina al valore reversibile per l'idrogeno a 1 atm, presenta un andamento, che si scosta dalla legge di Tafel, poiché la pendenza aumenta con

(*) 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 nel quadro del programma di ricerca del C.N.R. « Chimica e Tecnologia nel campo delle Fonti di energia ».

(**) Nella seduta dell'11 maggio 1963.

(1) Ni: R. PIONTELLI, L. PERALDO BICELLI e A. LA VECCHIA, questi « Rendiconti », VIII, 27, 312 (1959); R. PIONTELLI, L. PERALDO BICELLI e C. ROMAGNANI, questi « Rendiconti », in corso di stampa.

(2) Co: R. PIONTELLI, L. PERALDO BICELLI, M. R. GRAZIANO e A. LA VECCHIA, questi « Rendiconti », VIII, 32, 445 (1962); R. PIONTELLI, L. PERALDO BICELLI e A. LA VECCHIA, questi « Rendiconti », VIII, 32, 827 (1962).

(3) 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, in YEAGER: *Transactions of the Symposium on electrode processes*, J. WILEY and SONS, Inc., 67 (1961)) e le sovratensioni di idrogeno in soluzione acida e alcalina⁽¹⁾.

(4) Cioè gli stessi per i quali sono state studiate le sovratensioni di idrogeno in soluzione acida e alcalina⁽²⁾.

(5) A. C. MAKRIDES, « J. Electrochem. Soc. », 109, 977 (1962); M. A. V. DEVANATHAN e M. SELVARATNAM, « Trans. Farad. Soc. », 56, 1820 (1960).

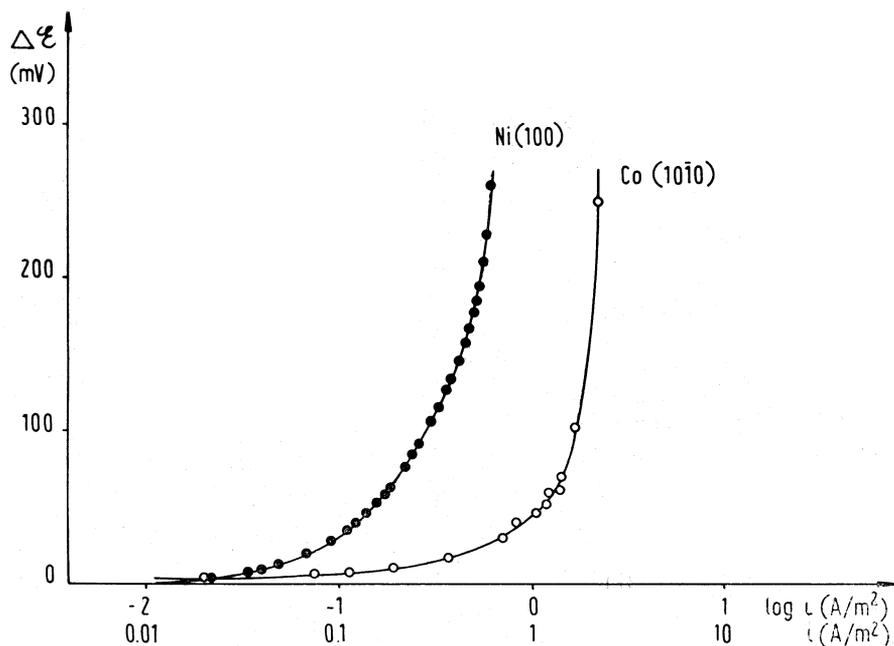


Fig. 1. - Comportamento in NaOH 0,1 M.

la densità di corrente (fig. 1). Inoltre, alle alte densità di corrente, in cui la pendenza è molto elevata, non si raggiungono mai valori stazionari (Tabella I).

TABELLA I.

Valori di sovratensione (mV) in funzione del tempo - Ni (III).

$i(A/m^2)$ \ $t_{(min.)}$	2'	20'	40'	60'	80'	180'
$16 \cdot 10^{-2}$	62	75	88	102	110	178
$35 \cdot 10^{-2}$	140	175	204	243	316	
$65 \cdot 10^{-2}$	266					

Per densità di corrente maggiori di quelle dell'intervallo considerato in fig. 1, si raggiungono rapidamente valori di sovratensione, ai quali ha sicuramente luogo anche il processo di sviluppo di ossigeno.

2° Mentre i valori delle sovratensioni catodiche di idrogeno sono influenzati dall'orientamento degli elettrodi ⁽⁶⁾; quelli relativi alle sovratensioni anodiche sono: scarsamente influenzati (seppure all'incirca nello stesso ordine: $(111) \simeq (100) < (100)$ per il nichel (fig. 2)), e non sono influenzati per il cobalto.

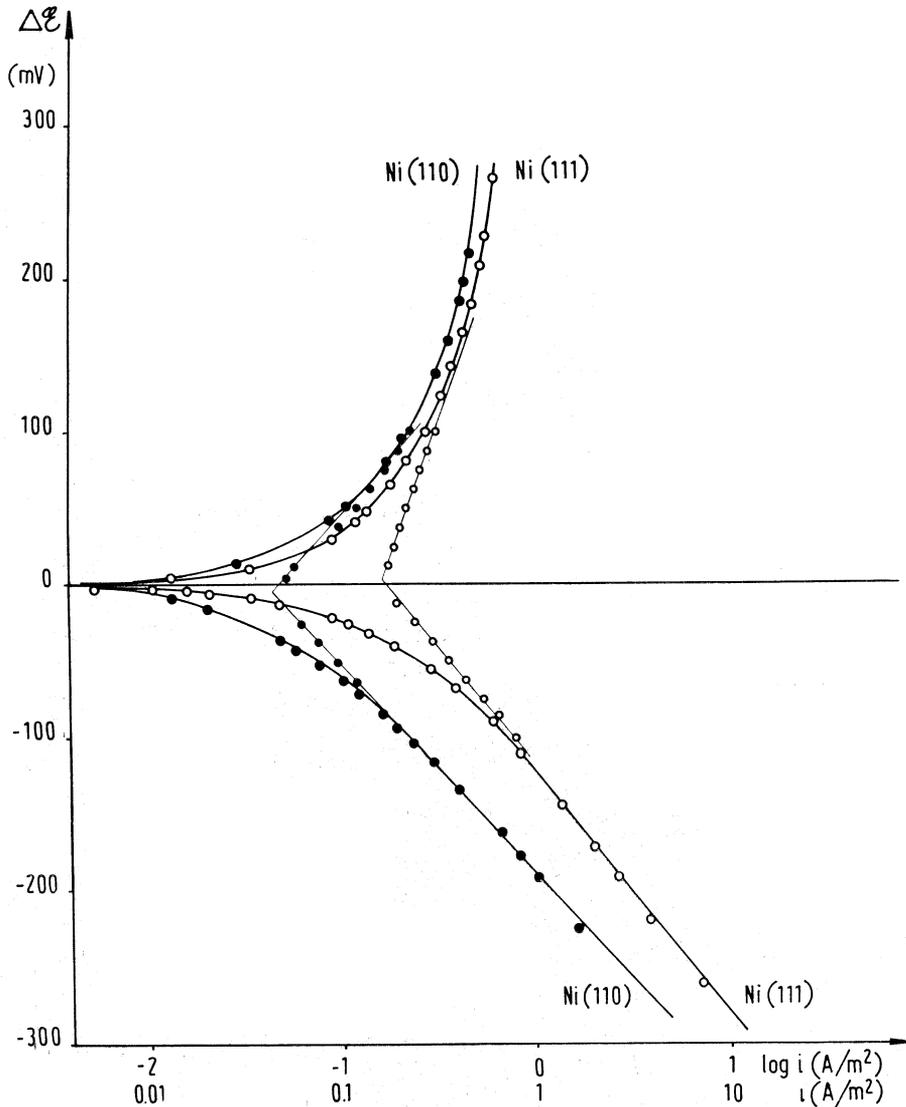


Fig. 2. - Comportamento in NaOH 0,1 M.

In fig. 2 sono state riportate anche le curve di sovratensione anodica di idrogeno in funzione della densità di corrente anodica totale, ricavate

(6) Il valore assoluto delle sovratensioni catodiche di idrogeno cresce, per Ni, nell'ordine: $(111) < (100) \leq (110)$ e, per Co, nell'ordine: $(11\bar{2}0) \leq (0001) < (10\bar{1}0)$.

sommando, per ciascun valore di sovratensione, al valore della densità di corrente anodica applicata, il valore del contributo catodico, ottenuto prolungando, nella regione anodica, la retta di Tafel catodica sperimentale.

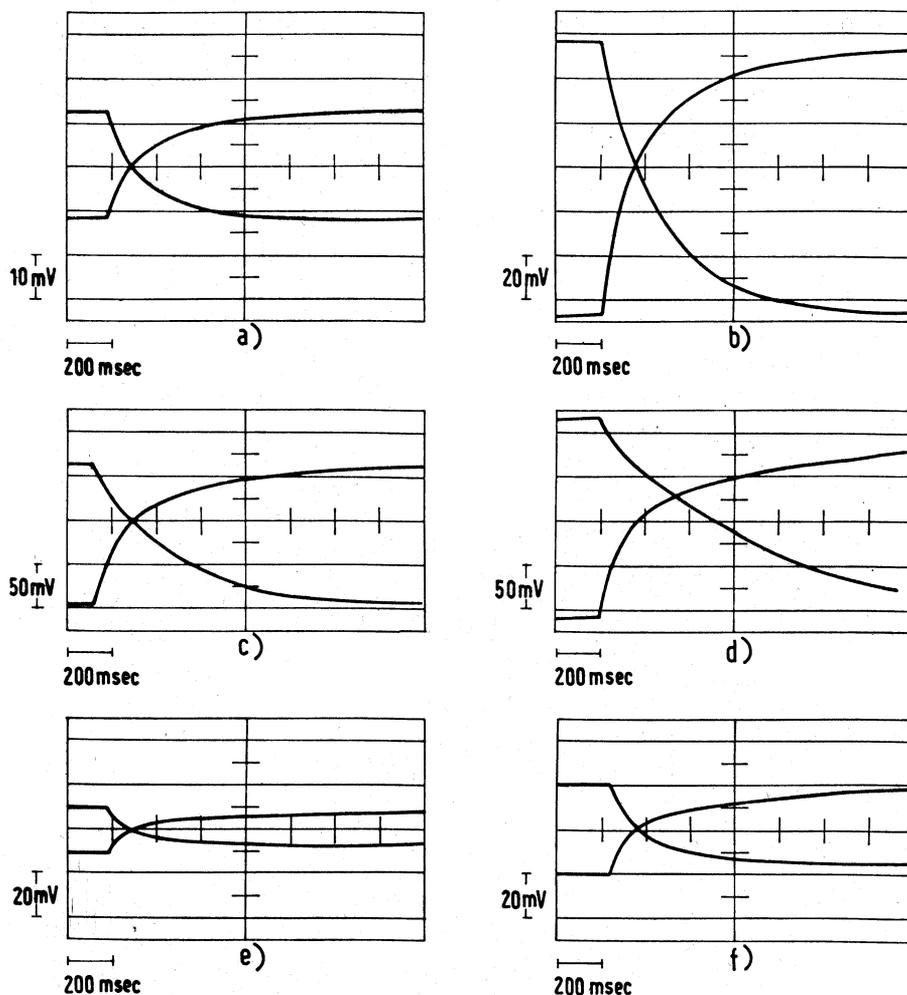


Fig. 3. - Oscillogramma sovratensione funzione del tempo.

a) Ni (III) $i = 0,1 \text{ A/m}^2$; b) Ni (III) $i = 0,5 \text{ A/m}^2$; c) Ni (III) $i = 0,7 \text{ A/m}^2$; d) Ni (III) $i = 1 \text{ A/m}^2$;
 e) Co (III) $i = 0,5 \text{ A/m}^2$; f) Co (III) $i = 1 \text{ A/m}^2$.

Successivamente, utilizzando questi dati, è stata calcolata anche la curva di sovratensione catodica di idrogeno in funzione della densità di corrente catodica totale. Si ottengono dei punti situati sulla retta di Tafel catodica sperimentale. Inoltre entrambe queste rette (cioè quella catodica sperimentale, riconfermata dal calcolo, e quella anodica valutata) si intersecano per un valore di tensione elettrodica assai prossimo al valore di equilibrio per l'idrogeno a 1 atm.

3° Le curve di sovratensione anodica in funzione del tempo alla chiusura del circuito (curva ascendente) ed alla apertura (curva discendente) presentano l'usuale andamento soltanto nel campo delle densità di corrente, alle quali ha presumibilmente luogo soltanto il processo di dissoluzione dell'idrogeno (fig. 3). Alle densità di corrente più elevate, le curve di chiusura

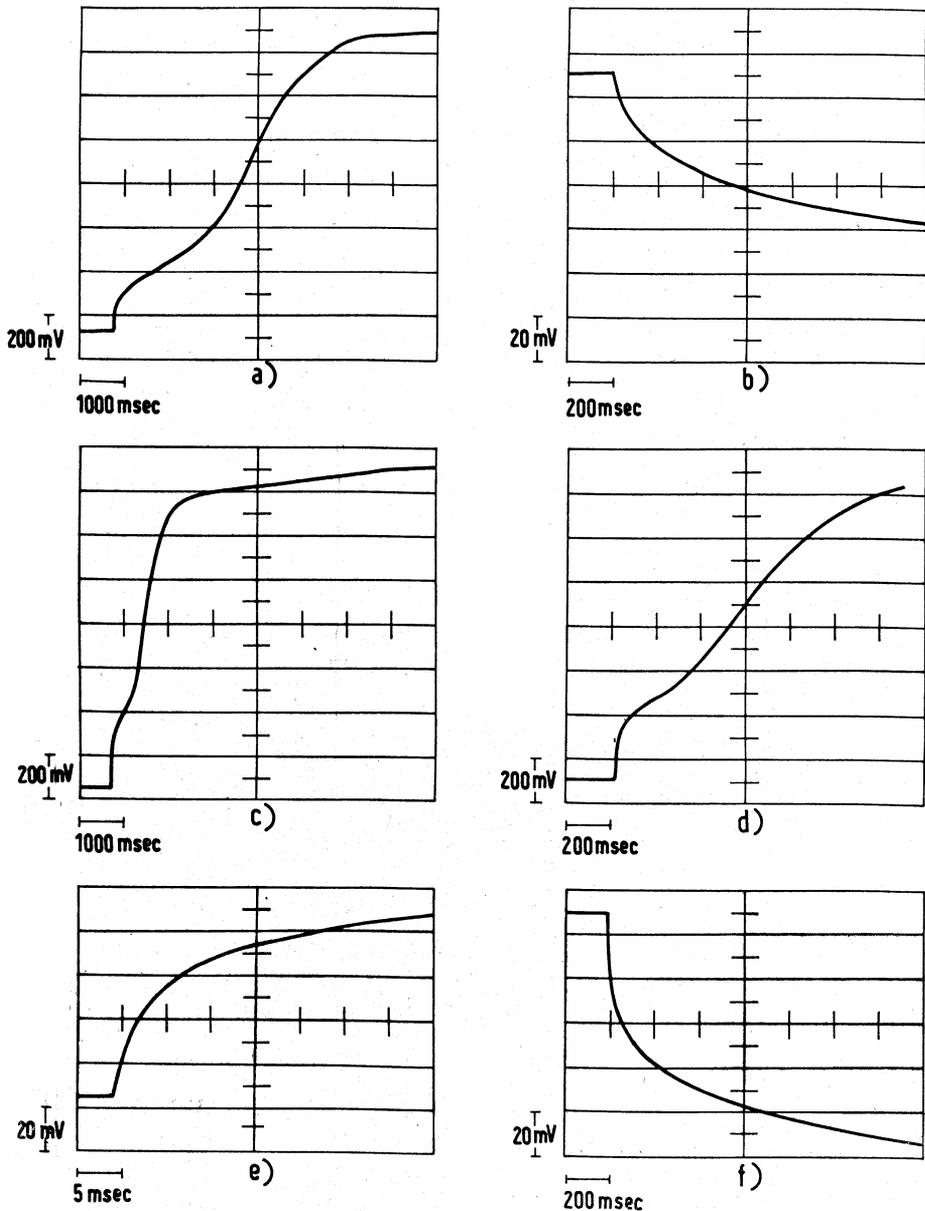


Fig. 4. - Oscillogramma sovratensione funzione del tempo.

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

presentano un andamento caratteristico con flessi, mentre le curve di apertura raggiungono il valore stazionario in un tempo molto elevato (figg. 4 e 5).

4° In fig. 6, vengono riportate le curve di sovratensione catodica in funzione del tempo alla chiusura del circuito, dopo aver lasciato l'elettrodo

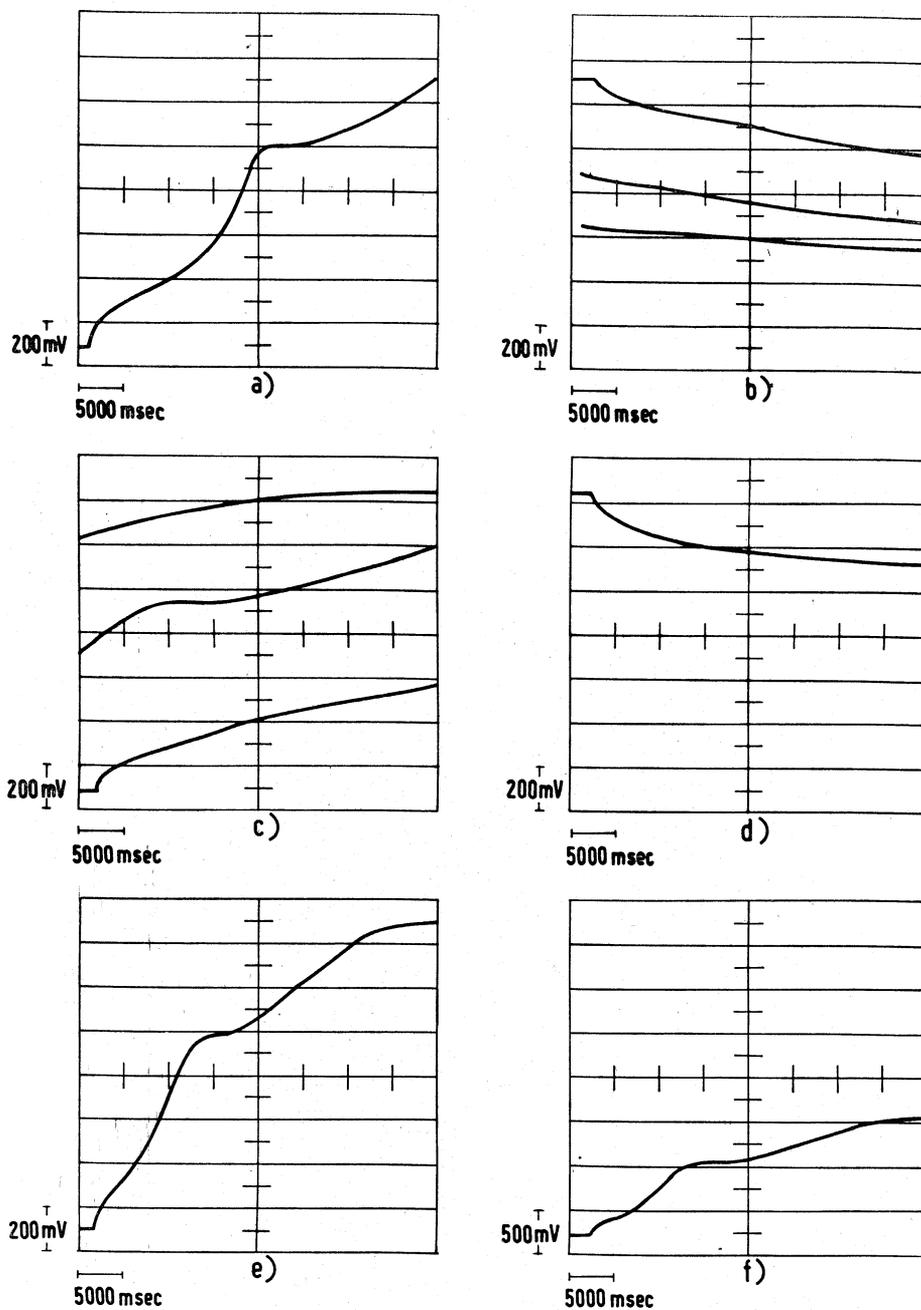


Fig. 5. - Oscillogramma sovratensione funzione del tempo.

- a) Co (1010) $i = 5 \text{ A/m}^2$; b) Co (1010) $i = 5 \text{ A/m}^2$; c) Co (0001) $i = 5 \text{ A/m}^2$; d) Co (0001) $i = 5 \text{ A/m}^2$;
 e) Co (0001) $i = 10 \text{ A/m}^2$; f) Co (0001) $i = 10 \text{ A/m}^2$.

sotto corrente anodica per qualche minuto e ottenuto con il metodo del segnale ricorrente.

Esse mostrano che, a causa della presenza di ossigeno, è necessario un periodo piuttosto lungo, affinché si raggiungano condizioni stazionarie.

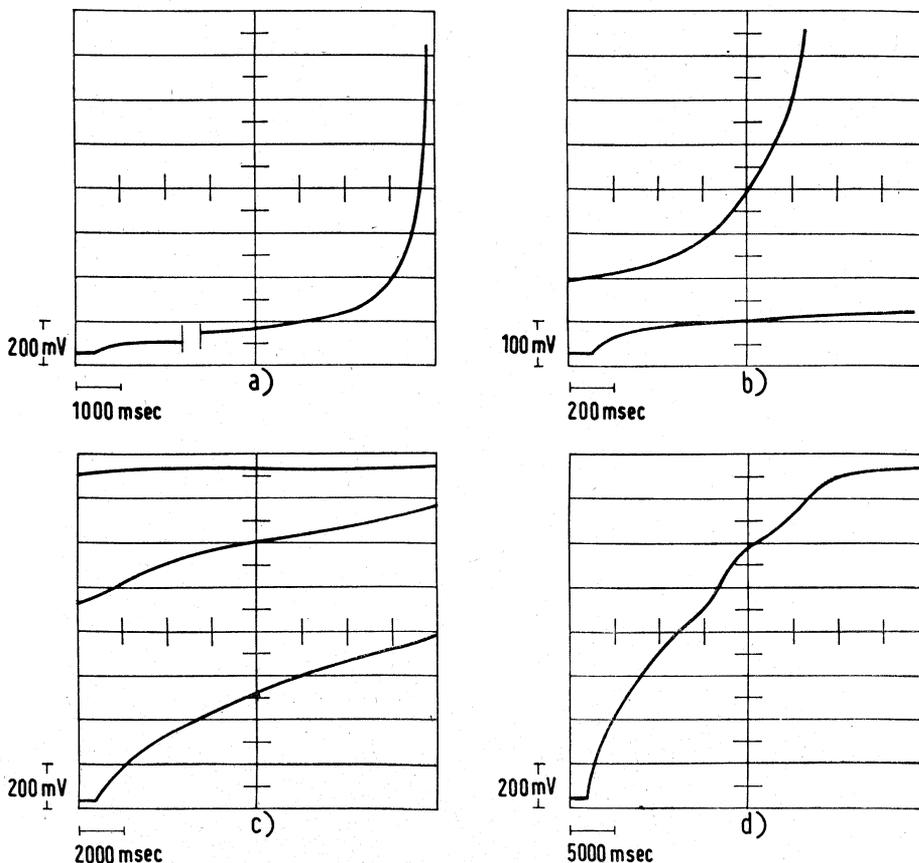


Fig. 6. - Oscillogramma sovratensione funzione del tempo.

a) Ni (111) $i = 2 \text{ A/m}^2$; b) Ni (111) $i = 5 \text{ A/m}^2$; c) Co (0001) $i = 5 \text{ A/m}^2$; d) Co (0001) $i = 5 \text{ A/m}^2$.

5° Il confronto tra il comportamento degli elettrodi di nichel e di cobalto, nella regione in cui ha presumibilmente luogo soltanto il processo di dissoluzione dell'idrogeno mette in evidenza che, analogamente a quanto osservato per le sovratensioni catodiche, le sovratensioni anodiche di idrogeno del nichel sono più elevate di quelle del cobalto.

Alle alte densità di corrente, alle quali hanno luogo più processi ⁽⁷⁾, l'andamento delle curve di sovratensione anodica, in occasione della chiusura e

(7) Questi processi, in base a recenti risultati di S. SCHULDINER e R.M. ROE, « J. Electrochem. Soc. », *110*, 332 (1963), su elettrodi di platino, sono, nell'ordine: la ionizzazione dello idrogeno, la carica del doppio strato, l'adsorbimento degli atomi di ossigeno e l'evoluzione dell'ossigeno molecolare.

apertura del circuito, è simile per i due metalli; inoltre, a parità di densità di corrente, vengono raggiunti all'incirca gli stessi valori stazionari.

Si osservano tuttavia delle differenze, che si possono così riassumere:

a) le modificazioni di regime elettrodoico sono più lente per gli elettrodi di cobalto che per quelli di nichel; così, ad esempio, il valore stazionario, corrispondente alle condizioni, in cui ha prevalentemente luogo il processo di evoluzione dell'ossigeno, viene raggiunto dal cobalto in un periodo di tempo che è almeno cinque volte superiore al tempo necessario per il nichel;

b) le inflessioni osservate nelle curve di chiusura del cobalto sono molto marcate e sono situate sempre a circa 0,3 e 0,9 V.

Inoltre il flesso situato a 0,9 V presenta una tangente quasi orizzontale.

Per il nichel, le inflessioni sono invece poco marcate e di difficile localizzazione.