
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ROBERTO PIONTELLI, LUISA PERALDO BICELLI,
CLEMENTINA ROMAGNANI

Sovratensione di idrogeno su monocristalli di rame in ambiente alcalino

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 35 (1963), n.3-4, p.
135-142.*

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_35_3-4_135_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/>

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

Ferie 1963 Settembre-Ottobre

NOTE DI SOCI

(Ogni Nota porta a pie' di pagina la data di arrivo o di presentazione).

Elettrochimica. — *Sovratensione di idrogeno su monocristalli di rame 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 catodiche ed anodiche di idrogeno su elettrodi di rame a superficie orientata secondo i piani: (100), (110) e (111) ⁽²⁾ e di rame policristallino, in soluzione di NaOH 0,1 M, a 25° C.

(*) Istituto di Chimica Fisica, Elettrochimica e Metallurgia del Politecnico di Milano, Laboratorio di ricerche « 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 ».

(**) Pervenuta all'accademia il 7 ottobre 1963.

(1) Ved. in particolare: R. PIONTELLI, U. BERTOCCI e C. TAMPLENIZZA, « Istituto Lombardo (Rend. Sc.) », *A 91*, 378 (1957); B. RIVOLTA e A. PAPPAGALLO, Istituto Lombardo (Rend. Sc.) », *A 95*, 786 (1961).

(2) Cioè gli stessi, per i quali, in questo Laboratorio, sono state studiate le sovratensioni inerenti agli scambi (anodici e catodici) di Cu^{2+} (ved. G. POLI e B. RIVOLTA, « Istituto Lombardo (Rend. Sc.) », *A 93*, 262 (1959) e le sovratensioni catodiche di idrogeno in soluzione di H_2SO_4 0,1 M ⁽¹⁾).

I dati pubblicati nella letteratura, a questo riguardo, sono relativi al caso di elettrodi policristallini ⁽³⁾.

Limitandoci a ricordare alcuni tra i più recenti, notiamo che, secondo Bockris, in soluzioni di NaOH 0,01 M, vale per le sovratensioni catodiche di idrogeno la legge di Tafel con $b = 120$ mV e con valori di sovratensione dell'ordine di ~ 245 mV a 1 A/m²; mentre, secondo Zholuder e Stender, in soluzioni di NaOH 6 M, $b = 160$ mV e la sovratensione è di 380 mV a 10 A/m².

Per la tecnica sperimentale rimandiamo alle Note precedenti ⁽⁴⁾ e ricorderemo solo quanto segue: dopo lucidatura elettrolitica in bagno di acido fosforico al 50 %, a 8 A/dm², gli elettrodi sono stati trattati catodicamente in soluzione di NaOH 0,1 M, per 5', a $15-20$ A/dm², e lavati con acqua bidistillata. Nella cella di misura, gli elettrodi sono stati prepolarizzati per 1 h, a 20 A/m². Le soluzioni sono state assoggettate a purificazione elettrolitica (100-150 Coulomb/cm³ a 0,1 A).

I principali risultati sono riassunti nella Tabella I e nelle figure 1 a 8.

(a) *Sovratensioni catodiche.*

(1) La sovratensione catodica di idrogeno, su elettrodi di rame, nel bagno indicato, in un primo intervallo, è più nobile del valore di equilibrio per l'idrogeno a 1 atm ed è poco influenzata dai valori della d.d.c., dopo di che essa segue la legge di Tafel (fig. 1).

I valori dei parametri a e b e di $\log i_0$ sono riportati nella tabella, insieme ai valori di sovratensione a 0,1 ed a 10 A/m². Per confronto sono riportati anche i corrispondenti valori per le soluzioni di acido solforico 0,1 M.

(2) Il valore assoluto $|\Delta\phi|$ delle sovratensioni è scarsamente influenzato dall'orientamento; esso cresce nell'ordine $(111) < (110) \leq (100) < P$ (fig. 1). Nelle soluzioni di acido solforico, non si è invece osservata alcuna influenza dell'orientamento.

(3) In NaOH 0,1 M, b è maggiore che in H₂SO₄ 0,1 M, mentre $|\Delta\phi|$ è sempre minore, contrariamente a quanto osservato per il cobalto, il nichel e l'oro ⁽⁵⁾ (fig. 2).

(4) L'andamento delle sovratensioni in funzione del tempo alla chiusura (curve ascendenti) ed all'apertura del circuito (curve discendenti) è regolare

(3) *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Kupfer*, Teil A, Lieferung 2, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstrasse (1955); N. PENTLAND, J. O'M. BOCKRIS e E. SHELTON, « J. Electrochem. Soc. », **104** 182 (1957); M. D. ZHOLUDER e V. V. STENDER, « Zhur. Priklad. Khim. », **31**, 719 (1958).

(4) Sn: R. PIONTELLI e L. PERALDO BICELLI, questi « Rendiconti », VIII, 27, 162 (1959).
Au: L. PERALDO BICELLI e C. ROMAGNANI, « Istituto Lombardo (Rend. Sc.) », **A** 97, 155 (1963).

(5) Co: R. PIONTELLI, L. PERALDO BICELLI e A. LA VECCHIA, questi « Rendiconti », VIII, 32, 827 (1962).

Ni: R. PIONTELLI, L. PERALDO BICELLI e C. ROMAGNANI, questi « Rendiconti », VIII, 34, 233 (1963).
Au: vedi (4).

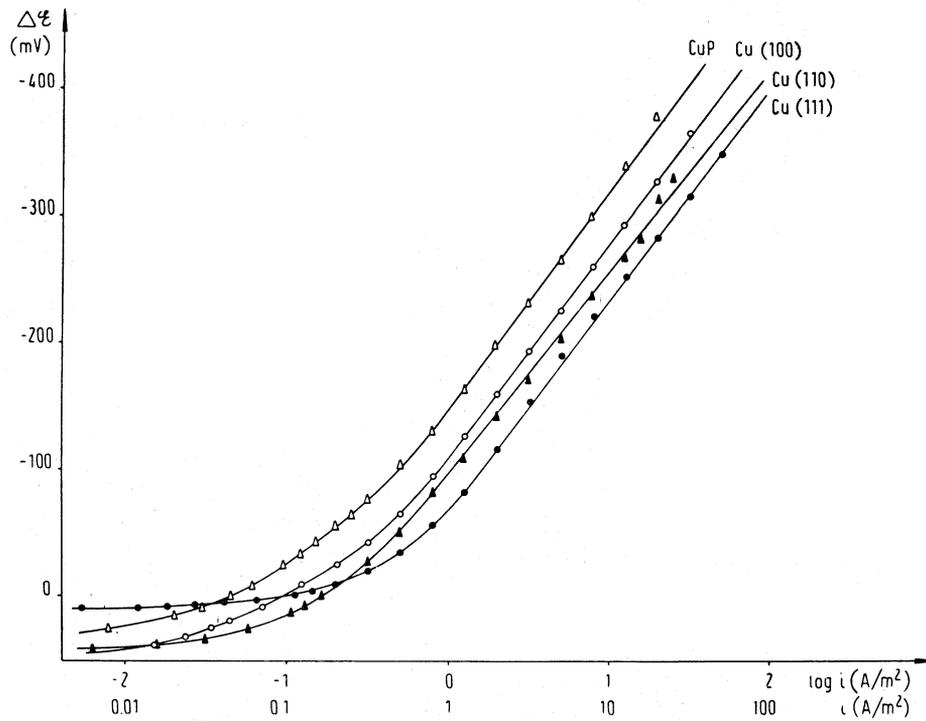


Fig. 1. - Comportamento catodico di NaOH 0,1 M.

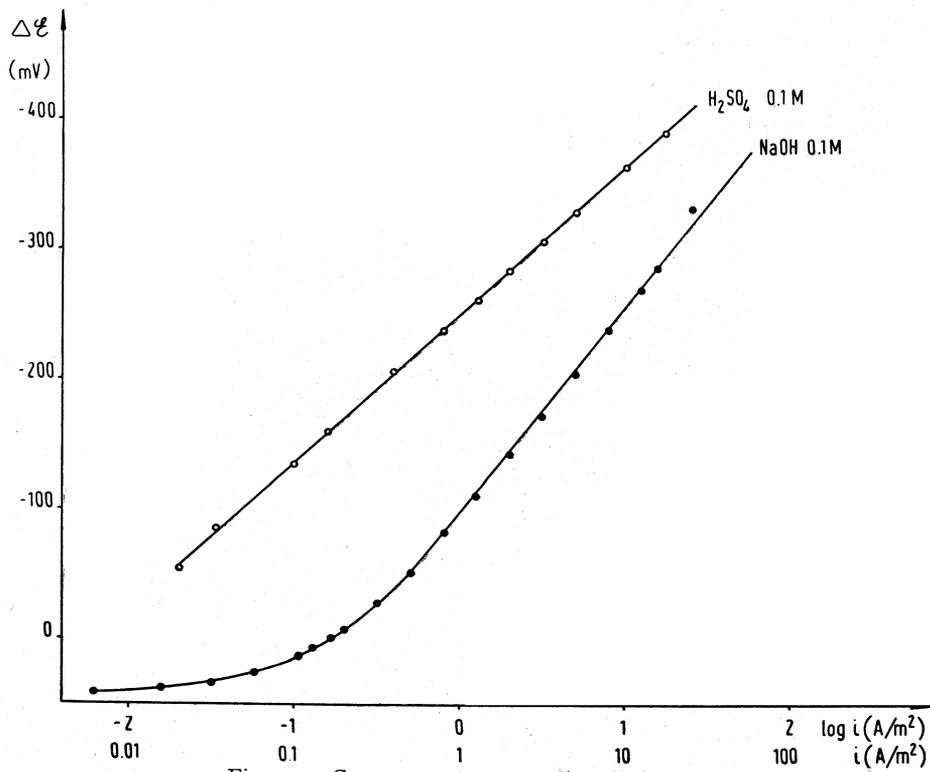


Fig. 2. - Comportamento catodico di Cu (110).

in soluzione alcalina; ma i valori stazionari di sovratensione sono minori, in valore assoluto, dei corrispondenti valori ottenuti, alla stessa d.d.c., durante le misure con il registratore (fig. 3).

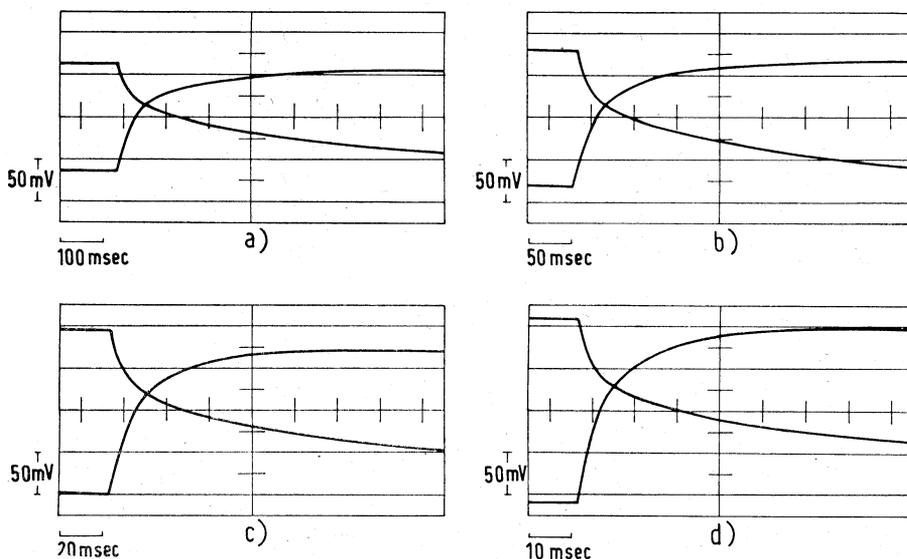


Fig. 3. - Oscillogrammi sovratensione catodica funzione del tempo di Cu (100) in NaOH 0,1 M.

a) $i = 2 \text{ A/m}^2$; b) $i = 5 \text{ A/m}^2$; c) $i = 10 \text{ A/m}^2$; d) $i = 20 \text{ A/m}^2$.

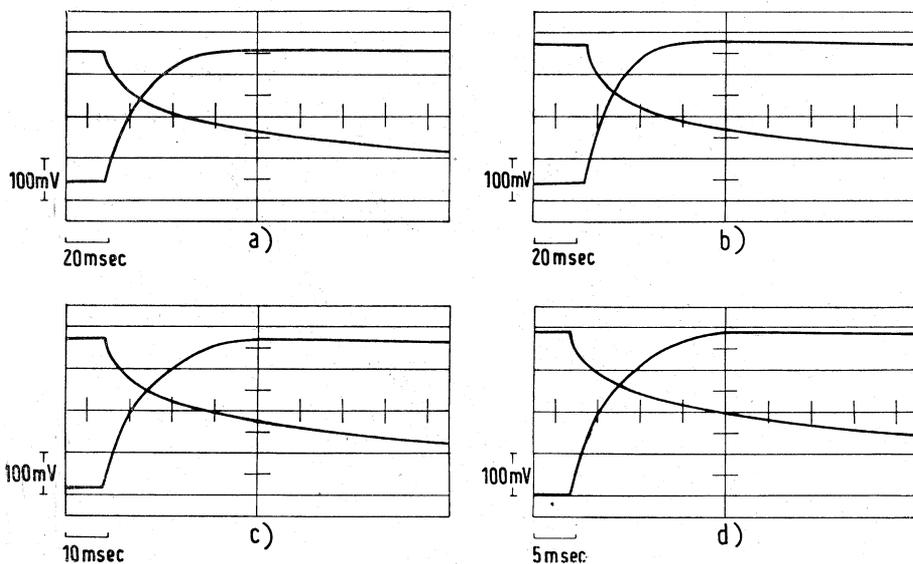


Fig. 4. - Oscillogrammi sovratensione catodica funzione del tempo di Cu (110) in H_2SO_4 0,1 M.

a) $i = 5 \text{ A/m}^2$; b) $i = 7 \text{ A/m}^2$; c) $i = 10 \text{ A/m}^2$; d) $i = 20 \text{ A/m}^2$.

Gli oscillogrammi: sovratensione in funzione del tempo, alla chiusura ed all'apertura del circuito, presentano invece forme e valori regolari in soluzione acida (fig. 4).

(b) *Sovratensioni anodiche.*

(1) La sovratensione anodica di idrogeno, su elettrodi mono- e policristallini di rame, dopo un primo intervallo, in cui la tensione di elettrodo è più nobile del valore di equilibrio per l'idrogeno ad 1 atm, e dipende poco dai valori delle d.d.c., presenta un andamento, che si scosta dalla legge di Tafel, poiché la pendenza aumenta con la d.d.c.

Si raggiungono pertanto rapidamente valori di sovratensione, ai quali ha sicuramente luogo anche il processo di sviluppo di ossigeno.

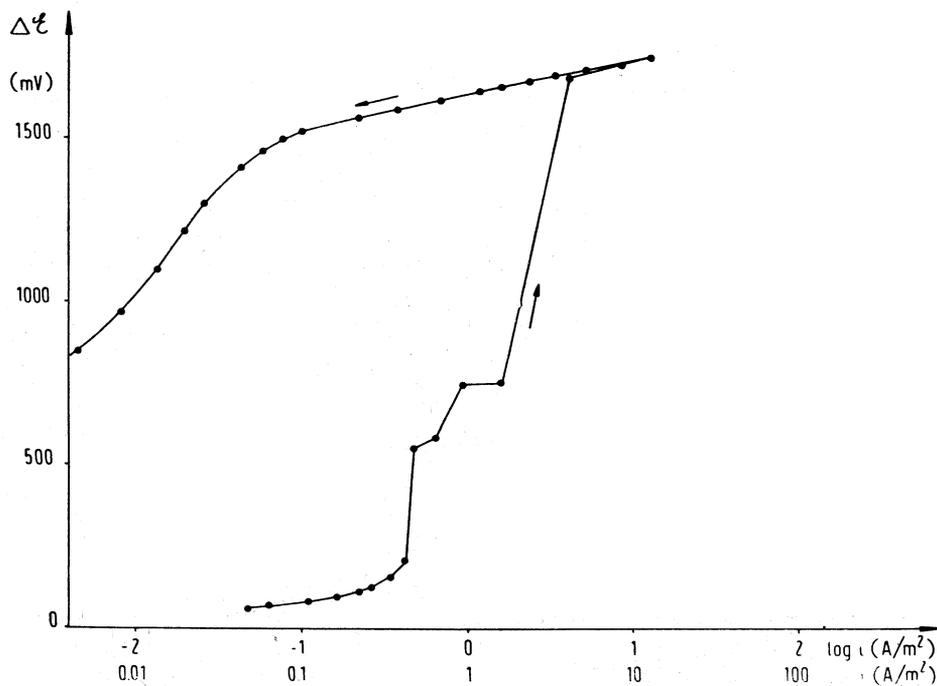


Fig. 5. - Comportamento anodico di Cu (110) in NaOH 0,1 M.

(2) A causa dei diversi processi che possono aver luogo, l'andamento è poco riproducibile (anche per uno stesso elettrodo) ed è caratterizzato, durante la fase a d.d.c. crescente, da un arresto a ~ 780 mV, che, talora, particolarmente per il rame monocristallino, orientato secondo il piano (110), è per il rame policristallino, è accompagnato da un altro arresto, situato a valore minore, cioè a ~ 550 mV (fig. 5).

La differenza che si osserva in figura tra i valori di sovratensione ottenuti durante le fasi a d.d.c. crescente e decrescente, si manifesta anche sul valore della tensione di riposo, che, alla fine della misura, è sempre ~ 750 mV.

La superficie dell'elettrodo, dopo il primo ed il secondo arresto, è ricoperta rispettivamente da ossido rameoso (di solito monocristallino isoorientato con la base) e da ossido rameico (di solito policristallino) ⁽⁶⁾.

(3) L'andamento delle curve potenziostatiche ottenute imponendo alla pila tensiometrica (costituita dall'elettrodo in studio e dall'elettrodo di riferimento) una tensione costante e via via crescente, e registrando i valori della densità di corrente circolante tra elettrodo e controelettrodo, corrisponde so-

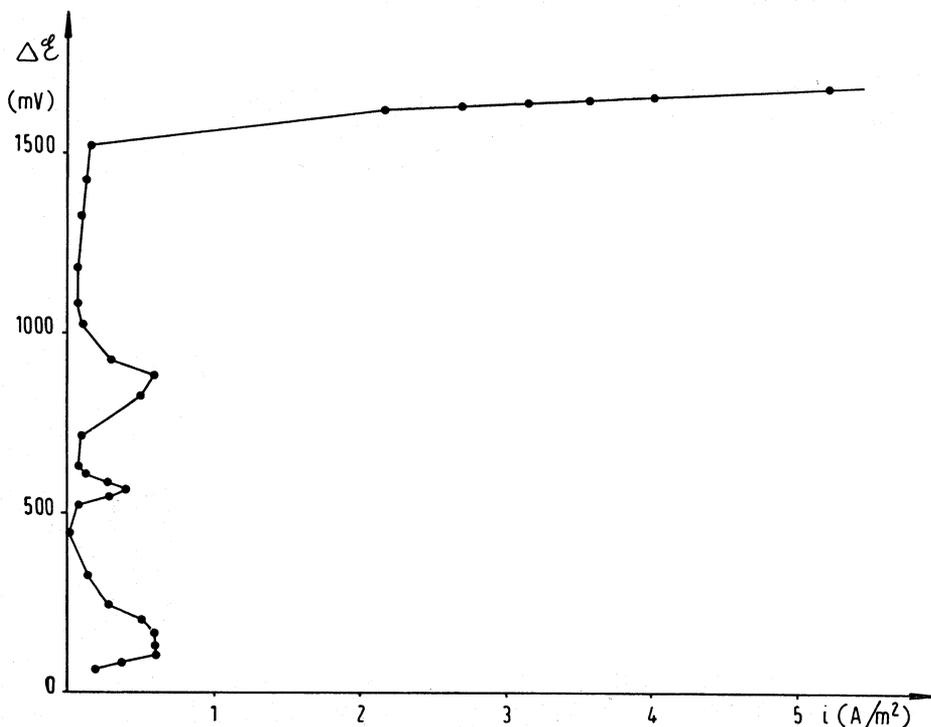


Fig. 6. - Comportamento anodico di Cu (III) in NaOH 0,1 M (curva potenziostatica).

stanziamente a quello prevedibile ammettendo il susseguirsi dei processi: dissoluzione dell'idrogeno, formazione di ossido rameoso, sua ossidazione ad ossido rameico e sviluppo di ossigeno (fig. 6).

(4) Le curve di sovratensione anodica in funzione del tempo, alla chiusura del circuito (curve ascendenti) ed alla apertura (curve discendenti), presentano l'usuale andamento nel campo delle d.d.c., alle quali ha presumibilmente luogo soltanto il processo di dissoluzione dell'idrogeno (fig. 7). Alle d.d.c. più elevate, le curve di chiusura presentano un andamento caratte-

(6) I valori termodinamici della sovratensione relativi alla reazione di formazione dell'ossido rameoso e alla sua ossidazione a ossido rameico anidro ed idrato sono rispettivamente 471, 669 e 747 mV.

M. POURBAIX, *Atlas d'équilibres électrochimiques a 25° C*, Gauthier-Villars e C^{ie} Editeur Paris, 386 (1963).

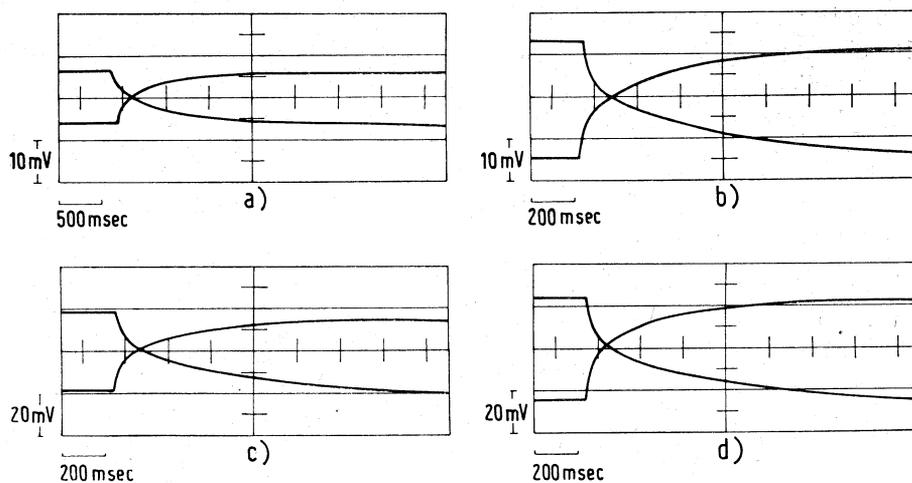


Fig. 7. — Oscillogrammi sovratensione anodica funzione del tempo di Cu (III) in NaOH 0,1 M.

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

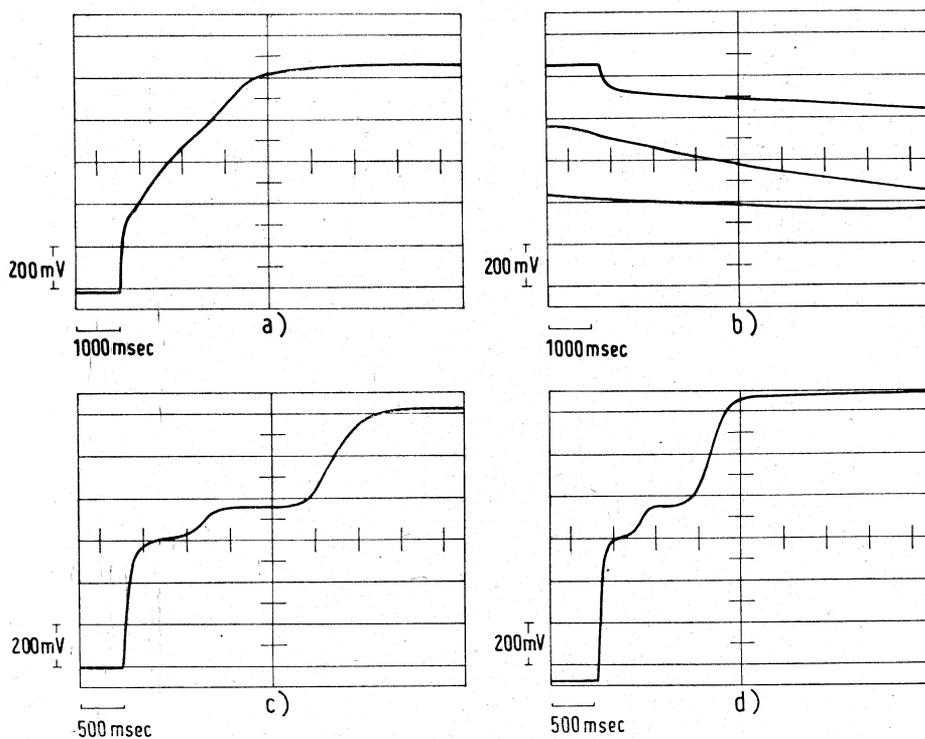


Fig. 8. — Oscillogrammi sovratensione anodica e catodica funzione del tempo di Cu (I00) in NaOH 0,1 M.

a) $i = 20 \text{ A/m}^2$; b) $i = 20 \text{ A/m}^2$; c) $i = 20 \text{ A/m}^2$; d) $i = 40 \text{ A/m}^2$.

ristico e le curve di apertura raggiungono il valore stazionario in un tempo molto elevato (fig. 8 *a* e *b*). In fig. 8 *c* e *d* sono riportate le curve; sovratensione catodica in funzione del tempo alla chiusura del circuito, dopo aver lasciato l'elettrodo sotto corrente anodica per qualche minuto.

TABELLA I.

Piano	Soluzione	<i>a</i> (mV)	<i>b</i> (mV)	log <i>i</i> ₀ (<i>i</i> ₀ in A/m ²)	Sovratensione a	
					0,1 A/m ² (mV)	10 A/m ² (mV)
Cu (100)	NaOH 0,1 M	95	175	— 0,55	0	270
Cu (110)	NaOH 0,1 M	100	160	— 0,60	0	260
Cu (111)	NaOH 0,1 M	60	170	— 0,35	0	235
Cu P	NaOH 0,1 M	155	155	— 1,00	35	310
Cu (100), (110), (111) e P	H ₂ SO ₄ 0,1 M	250	115	— 2,20	135	365

In questo caso, sono molto evidenti le inflessioni, che corrispondono al prodursi, in senso inverso, dei diversi processi più sopra menzionati: riduzione dell'ossido rameico ad ossido rameoso, riduzione dell'ossido rameoso a rame e sviluppo di idrogeno.