
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ROBERTO PIONTELLI, LUISA PERALDO BIGELLI,
CLEMENTINA ROMAGNANI

Sovratensioni catodica ed anodica di idrogeno su monocristalli di argento in ambiente alcalino

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 36 (1964), n.1, p. 18–24.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1964_8_36_1_18_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. — *Sovratensioni catodica ed anodica di idrogeno su monocristalli di argento 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 argento, a superficie orientata secondo i piani: (100), (110) e (111) ⁽²⁾, in soluzione di NaOH 0,1 M, a 25° C.

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

Limitandoci a ricordarne alcuni tra i più recenti, notiamo che, secondo Ammar e Awad, in soluzioni di NaOH 0,1 M, vale per le sovratensioni catodiche di idrogeno la legge di Tafel, con $b = 120$ mV e con valori di sovratensione dell'ordine di ~ 310 mV a 1 A/m² (valori in accordo con quelli più recenti di Devanathan, Bockris e Mehl); mentre, secondo Zholunder e Stender, in soluzioni di NaOH 6 M, $b = 120$ mV e la sovratensione è di 390 mV a 10 A/m².

Per la tecnica sperimentale rimandiamo alle Note precedenti ⁽⁴⁾ e ricorderemo solo quanto segue:

dopo lucidatura chimica con soluzione costituita da 100 p. KCN 0,2 M e 2,5 p. H₂O₂ al 30 %, gli elettrodi sono stati sciacquati in acqua bidistillata ed in HClO₄ 1 M, trattati catodicamente in soluzione di NaOH 0,1 M, per 10', a 10–15 A/dm², e lavati con acqua bidistillata. Nella cella di mi-

(*) 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 ».

(**) Nella seduta dell'11 gennaio 1964.

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

(2) Cioè gli stessi, per i quali, in questo Laboratorio, sono state studiate le sovratensioni, inerenti agli scambi (anodici e catodici) di Ag⁺ (ved. G. POLI e B. RIVOLTA, « Istituto Lombardo (Rend. Sc.) », A 94, 299 (1960)) e le sovratensioni catodiche di idrogeno in soluzione di H₂SO₄ 0,1 M ⁽⁴⁾.

(3) J. A. AMMAR e S. A. AWAD, « J. Phys. Chem. », 60, 1290 (1956); M. A. V. DEVANATHAN, J. O' M. BOCKRIS e W. MEHL, « J. Electroanal. Chem. », 1, 143 (1959); M. D. ZHOLUNDER e V. V. STENDER, « Zhur. Priklad. Khim. », 31, 719 (1958).

(4) Sn: R. PIONTELLI e L. PERALDO BICELLI, questi « Rendiconti », VIII, 27, 162 (1959); Cu: R. PIONTELLI, L. PERALDO BICELLI e C. ROMAGNANI, questi « Rendiconti », VIII, 35, 136 (1963).

sura, gli elettrodi sono stati prepolarizzati per 1 h a 20 A/m². Le soluzioni sono state assoggettate a purificazione elettrolitica (50-100 Coulomb/cm³ a 0,15 A).

I principali risultati sono riassunti nella Tabella I e nelle figure 1 a 7.

PIANO	a (mV)	b (mV)	log i_0 (i_0 in A/m ²)	SOVRATENSIONE A	
				0,1 A/m ² (mV)	10 A/m ² (mV)
Ag (100)	105	165	- 0,65	25	270
Ag (110)	125	170	- 0,75	25	300
Ag (111)	145	160	- 0,90	35	310

(a) *Sovratensioni catodiche.*

(1) La sovratensione catodica di idrogeno, su elettrodi di argento, nel bagno indicato, in un primo intervallo è di poco 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).

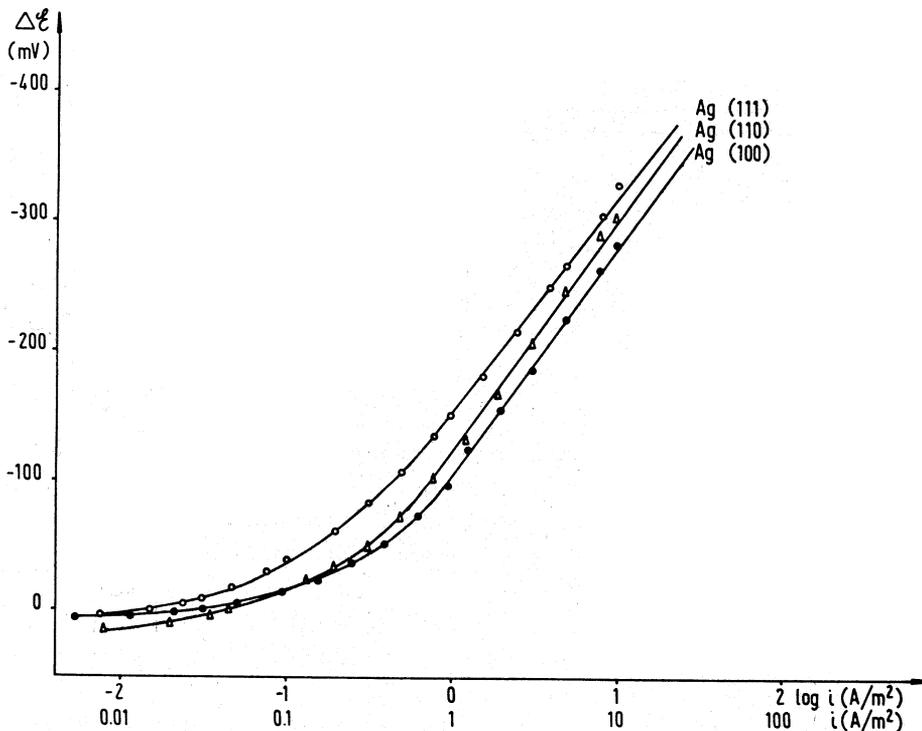


Fig. 1. - Comportamento catodico in NaOH 0,1 M.

I valori dei parametri a e b di $\log i_0$ sono riportati nella tabella, insieme ai valori di sovratensione a 0,1 ed a 10 A/m².

(2) Il valore assoluto $|\Delta\mathcal{E}|$ delle sovratensioni è scarsamente influenzato dall'orientamento; esso cresce nell'ordine: (100) \leq (110) \leq (111) (fig. 1).

Anche nelle soluzioni di acido solforico, si era osservata una scarsa influenza dell'orientamento (1).

(3) L'andamento delle sovratensioni in funzione del tempo: alla chiusura (curve ascendenti) ed all'apertura del circuito (curve discendenti) è regolare (fig. 2).

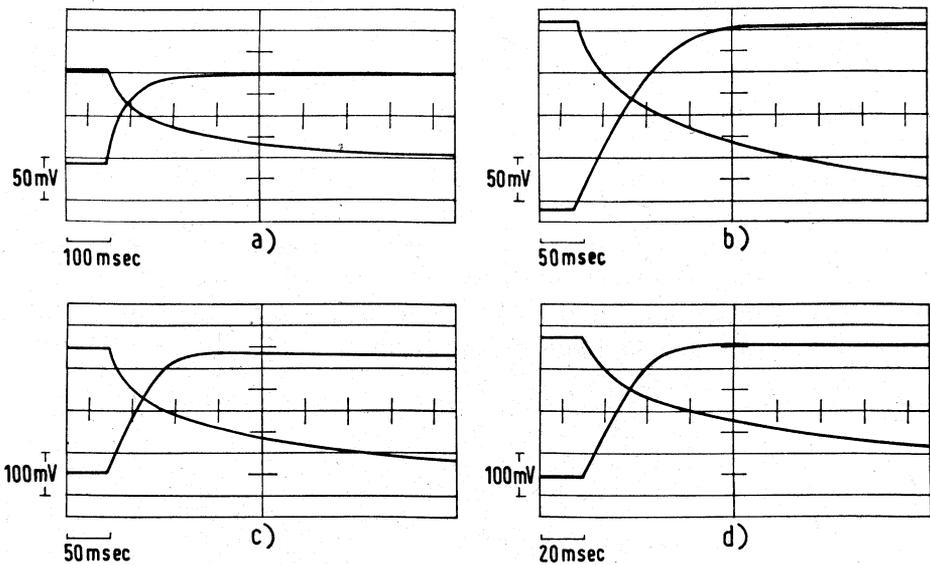


Fig. 2. - Oscillogrammi sovratensione catodica funzione del tempo di Ag (100) in NaOH 0,1 M

a) $i = 1$ A/m²;

b) $i = 5$ A/m²;

c) $i = 10$ A/m²;

d) $i = 20$ A/m².

(b) *Sovratensioni anodiche.*

(1) La sovratensione anodica, 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. (fig. 3) e si raggiungono rapidamente valori di sovratensione, ai quali ha sicuramente luogo anche il processo di sviluppo di ossigeno.

A causa dei diversi processi possibili, l'andamento delle curve è poco riproducibile anche per uno stesso elettrodo.

(2) In fig. 3 sono riportate, oltre alle curve di sovratensione anodica e catodica di idrogeno per il piano (100), anche quella anodica in funzione

della densità di corrente anodica totale, ricavata 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.

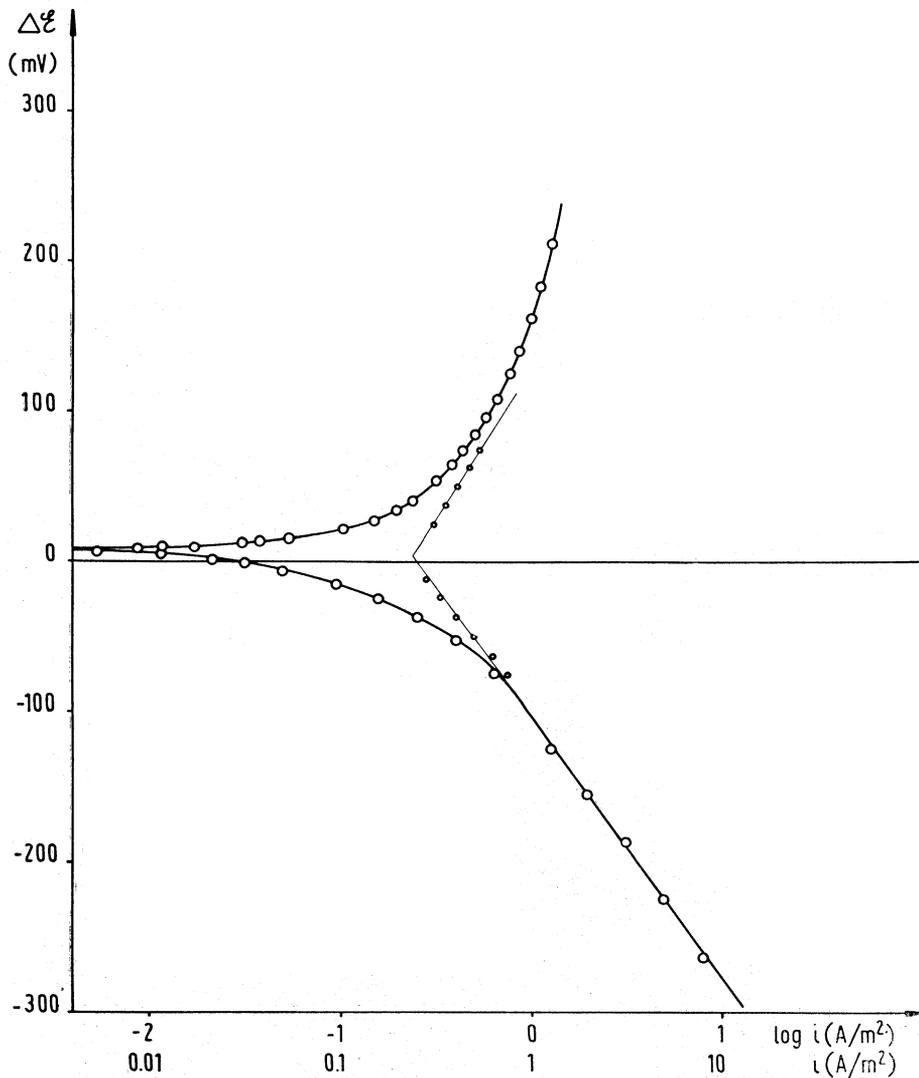


Fig. 3. — Comportamento anodico e catodico di Ag (100) in NaOH 0,1 M.

Successivamente, utilizzando questi dati, è stata calcolata la curva di sovratensione catodica di idrogeno in funzione della d.d.c. catodica totale. Si ottengono dei punti situati sulla retta di Tafel catodica sperimentale. 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) L'andamento delle curve tensione anodica-d.d.c. è caratterizzato, durante la fase a d.d.c. crescente, da un arresto ad una tensione iniziale di ~ 1230 mV (rispetto all'elettrodo reversibile a idrogeno a 1 atm. nella stessa soluzione), arresto che può essere più o meno lungo, ma che però non supera mai la d.d.c. di 5 A/m^2 e che è seguito da un secondo arresto a ~ 1550 mV

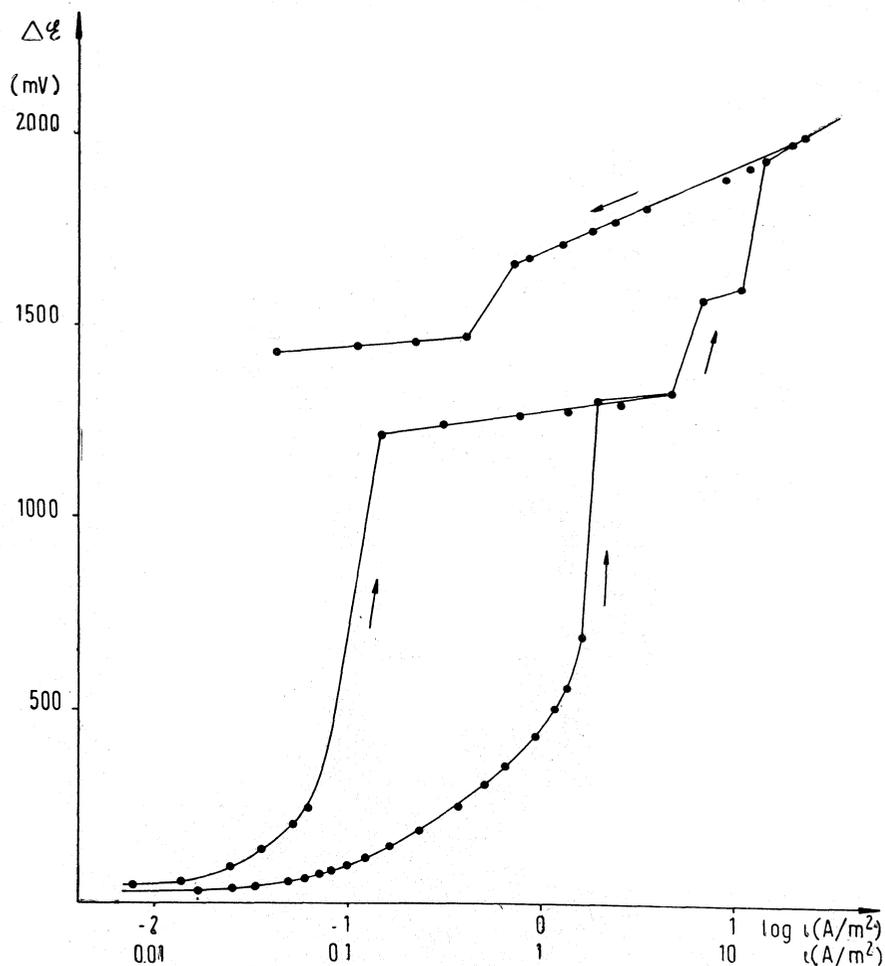


Fig. 4. - Comportamento anodico di Ag (111) in NaOH 0,1 M.

(fig. 4 relativa a due comportamenti diversi di uno stesso elettrodo). Il valore della tensione di riposo alla fine della misura è sempre ~ 1430 mV.

Pertanto questo comportamento corrisponde sostanzialmente a quello prevedibile ammettendo il susseguirsi dei processi: dissoluzione dell'idrogeno, formazione di Ag_2O , sua ossidazione ad AgO e sviluppo di ossigeno ⁽⁵⁾.

⁽⁵⁾ I valori termodinamici della sovratensione relativi alla reazione di formazione dell' Ag_2O anidro e idrato e alla sua ossidazione a AgO anidro ed idrato sono rispettivamente 1173, 1505, 1398 e 1066 mV. (M. POURBAIX, *Atlas d'équilibres électrochimiques a 25° C*, Gauthier-Villars e C^{ie} Editeur Paris, 394 (1963)).

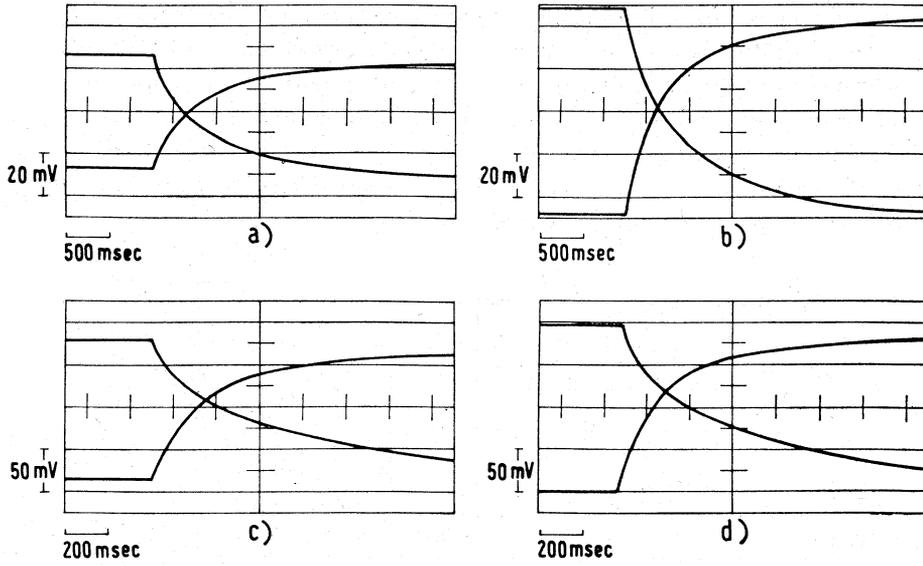


Fig. 5. - Oscillogrammi sovratensione anodica funzione del tempo di Ag (100) in NaOH 0,1 M.
 a) $i = 0,1 \text{ A/m}^2$; b) $i = 0,2 \text{ A/m}^2$; c) $i = 0,5 \text{ A/m}^2$; d) $i = 0,7 \text{ A/m}^2$.

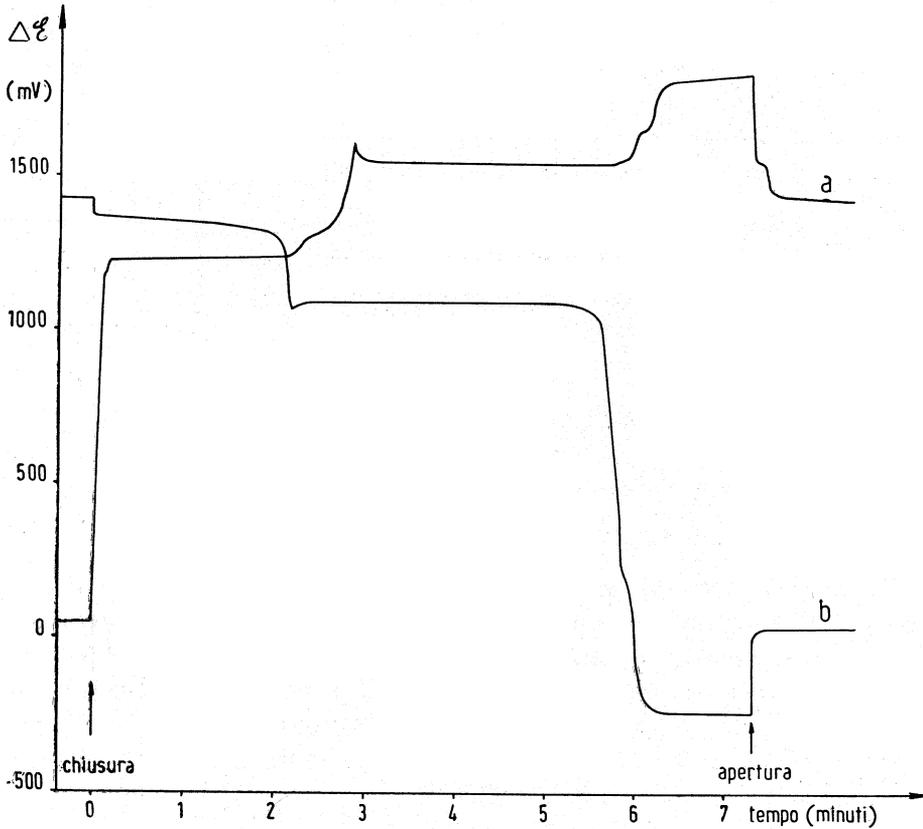


Fig. 6. - Regrazioni sovratensione anodica e catodica funzione del tempo di Ag (100) in NaOH 0,1 M; $i = 10 \text{ A/m}^2$
 a) anodica; b) catodica dopo anodica.

(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. 5). Alle d.d.c. più elevate, le curve di chiusura presentano un andamento caratteristico (vedere in fig. 6 *a* la curva ottenuta con registratore ed in fig. 7 *a* e 7 *b* le curve ottenute con l'oscillografo).

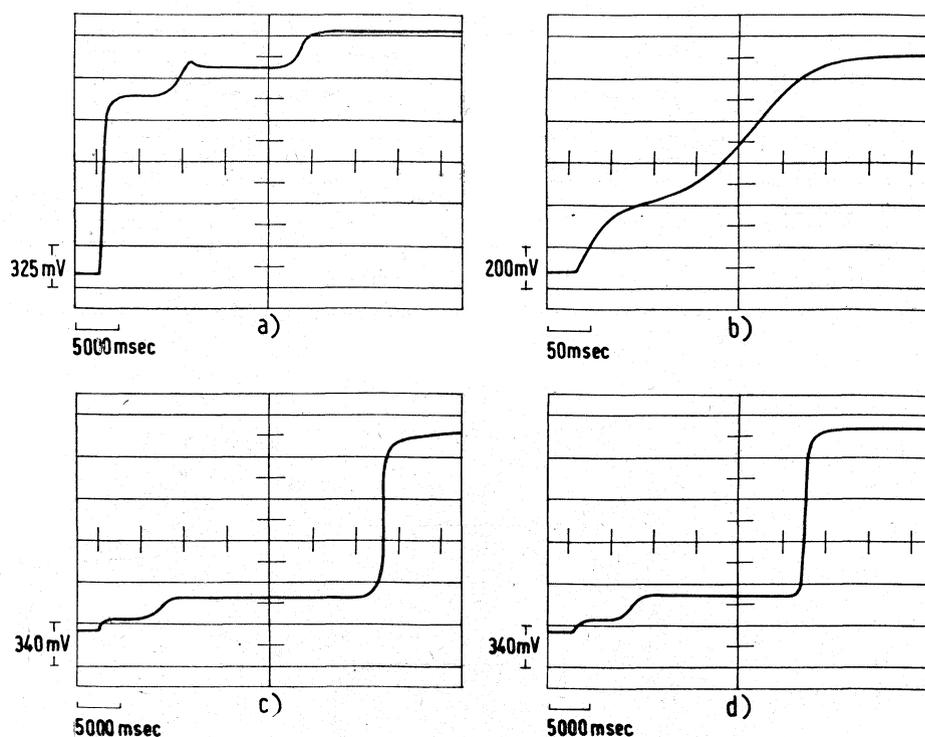


Fig. 7. - Oscillogrammi sovratensione anodica e catodica funzione del tempo in NaOH 0,1 M

- | | |
|--|---|
| <i>a</i>) Ag (110) $i = 50 \text{ A/m}^2$; | <i>b</i>) Ag (110) $i = 50 \text{ A/m}^2$; |
| <i>c</i>) Ag (100) $i = 50 \text{ A/m}^2$; | <i>d</i>) Ag (100) $i = 100 \text{ A/m}^2$. |

Similmente le curve sovratensione catodica in funzione del tempo, alla chiusura del circuito, dopo aver lasciato l'elettrodo sotto corrente anodica per qualche minuto, presentano delle inflessioni che, in questo caso, corrispondono al prodursi, in senso inverso, dei diversi processi più sopra menzionati: riduzione di AgO ad Ag₂O, riduzione di Ag₂O ad argento e sviluppo di idrogeno (vedere in fig. 6 *b* la curva ottenuta con il registratore e in fig. 7 *c* e 7 *d* le curve ottenute con l'oscillografo).