
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 acido

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 36 (1964), n.3, p. 281–290.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1964_8_36_3_281_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 acido* (*). 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),(2)}, abbiamo determinato le sovratensioni catodiche ed anodiche di idrogeno su elettrodi di argento, a superficie orientata secondo i piani: (100), (110) e (111) ⁽³⁾, nelle soluzioni: H₂SO₄ 0,1 M ed HClO₄ 0,1 M, a 25°C.

I dati pubblicati nella letteratura a questo riguardo, antecedentemente al 1959 e relativi ad elettrodi policristallini, sono stati considerati precedentemente ⁽⁴⁾.

Tra i più recenti, Antoniou e Wetmore ⁽⁴⁾, operando su elettrodi policristallini e monocristallini, orientati secondo i piani cristallografici (110) e (111), in soluzione di H₂SO₄ 1 M, hanno osservato che le sovratensioni catodiche seguono la legge di Tafel con due rami distinti (con valori di *b* rispettivamente: $\simeq 60$ mV e $\simeq 120$ mV), che si intersecano intorno a 200 mV.

La scarsa riproducibilità dei loro risultati non ha permesso a questi autori di pervenire a conclusioni sull'influenza dell'orientamento.

Per la tecnica sperimentale da noi adottata, rimandiamo alle Note precedenti ⁽⁵⁾, ricordando solo quanto segue:

dopo lucidatura chimica con una soluzione costituita da 100 p. KCN 0,2 M e 2,5 p. H₂O₂ al 30%, gli elettrodi sono stati sciacquati in acqua bidi-

(*) 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 del 14-3-1964.

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

(2) R. PIONTELLI, L. PERALDO BICELLI e C. ROMAGNANI, questi « Rendiconti », in corso di stampa.

(3) 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 ⁽¹⁾ e catodiche e anodiche in soluzione di NaOH 0,1 M ⁽²⁾.

(4) A. A. ANTONIOU e F. E. W. WETMORE, « Can. J. Chem. », 37, 222 (1959).

(5) Sn: R. PIONTELLI e L. PERALDO BICELLI, questi « Rendiconti », VIII, 27, 162 (1959). Ag: R. PIONTELLI, L. PERALDO BICELLI e C. ROMAGNANI, questi « Rendiconti » (in corso di stampa).

stillata ed in HClO_4 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 misura, gli elettrodi sono stati dapprima prepolarizzati per 30' a 20 A/m², in soluzione di NaOH 0,1 M e quindi, dopo eliminazione di questa soluzione e accurati lavaggi dello scomparto con soluzione di misura, sono stati nuovamente prepolarizzati, per 10' a 20 A/m², in soluzione di misura.

Per realizzare questo trattamento, che avviene sempre in atmosfera di idrogeno, è stata adottata una cella a doppio scomparto di preelettrolisi, come descritto precedentemente (6).

In questo modo è stato possibile ottenere degli elettrodi di argento, la cui tensione di riposo era con buona approssimazione quella di equilibrio per un elettrodo ad idrogeno a 1 atm.

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 figg. 1 a 9.

TABELLA I.

Piano	Soluzione	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)	H_2SO_4 0,1 M	65	70	- 0,95	20	130
	HClO_4 0,1 M	100	95	- 1,05	35	195
Ag (110)	H_2SO_4 0,1 M	75	70	- 1,05	25	145
	HClO_4 0,1 M	90	110	- 0,80	25	200
Ag (111)	H_2SO_4 0,1 M	65	60 e 130	-1,10 e -0,20	10	155
	HClO_4 0,1 M	105	150	- 0,70	25	255

(a) *Sovratensioni catodiche.*

1) Le tensioni di elettrodo, su elettrodi di argento, nel bagno indicato, in un primo intervallo sono molto vicine al valore di equilibrio per l'idrogeno a 1 atm e poco influenzate dai valori della d.d.c., dopo di che esse seguono la legge di Tafel (figg. 1-3).

In un solo caso (Ag (111) in H_2SO_4 0,1 M), si osservano due rette di Tafel a pendenza diversa (fig. 3).

(6) R. PIONTELLI, G. POLI e G. SERRAVALLE, questi « Rendiconti », VIII, 25, 431 (1958).

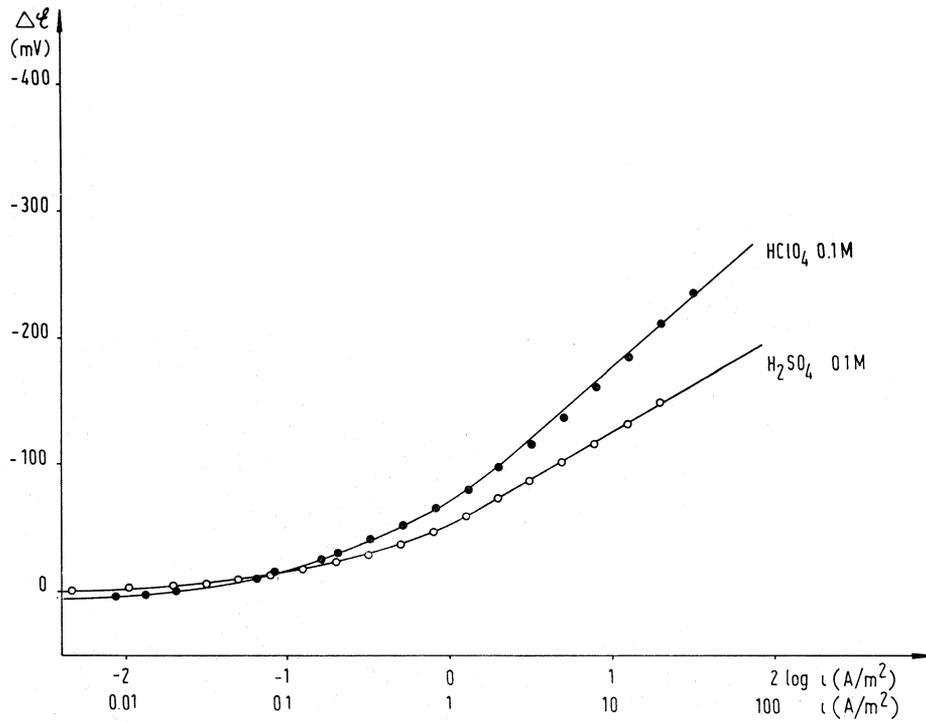


Fig. 1. - Comportamento catodico di Ag (100).

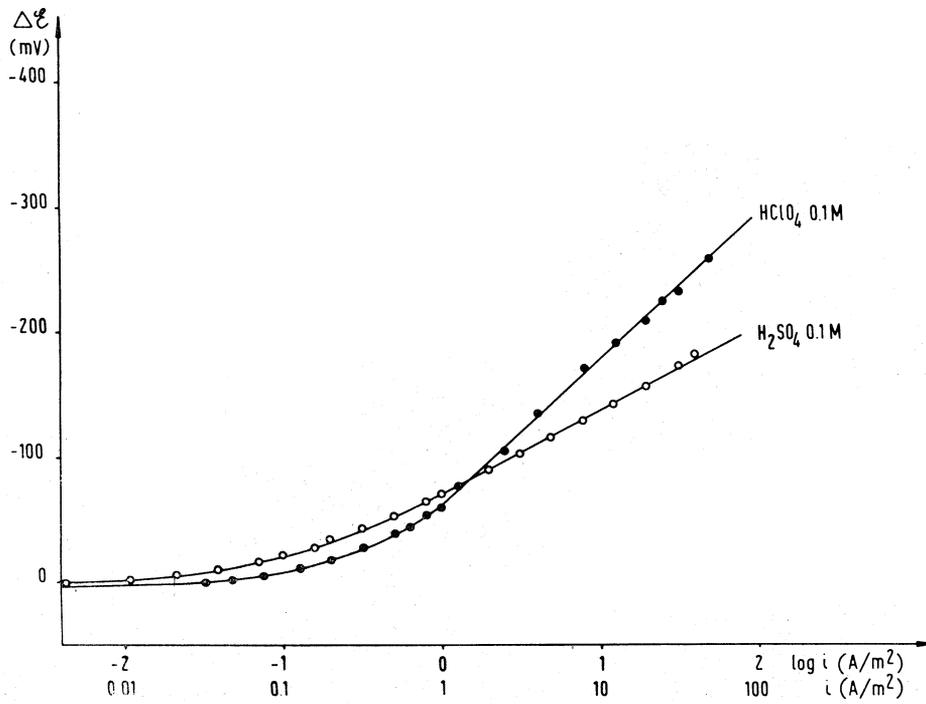


Fig. 2. - Comportamento catodico di Ag (110).

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.

2) In entrambe le soluzioni, il valore assoluto $|\Delta\phi|$ delle sovratensioni degli elettrodi, orientati secondo i piani (100) e (110), è all'incirca il medesimo, mentre quello dell'elettrodo orientato secondo il piano (111) è maggiore dei precedenti. Tuttavia, nella soluzione di acido solforico, lo scostamento è assai scarso e si osserva solo alle d.d.c. più elevate.

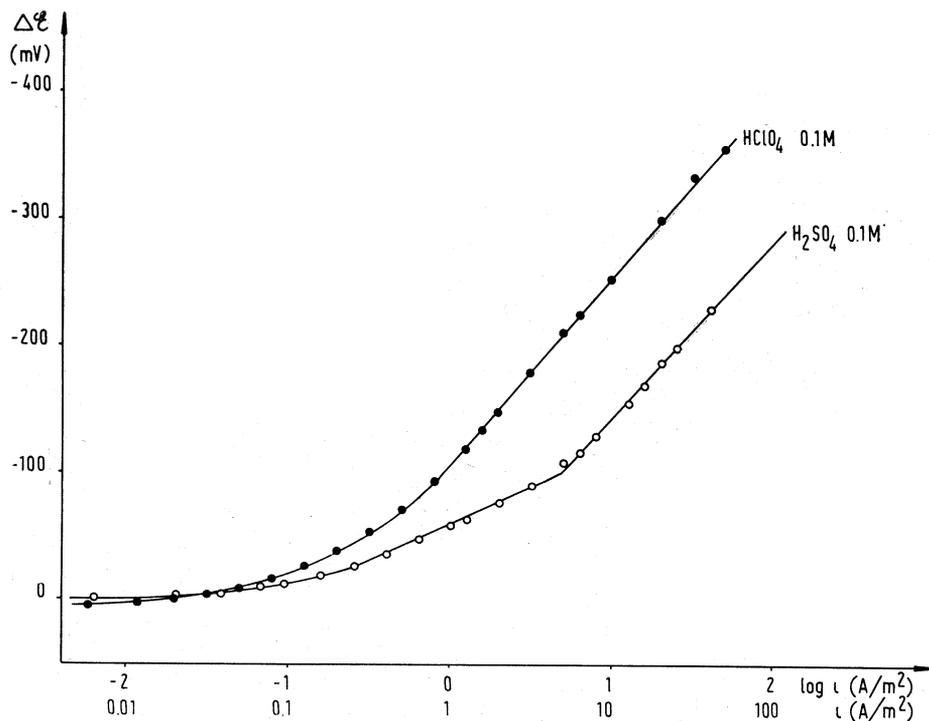


Fig. 3. - Comportamento catodico di Ag (111).

3) Il pretrattamento catodico degli elettrodi con NaOH 0,1 M, nella stessa cella di misura, ha permesso di ottenere valori di sovratensione più riproducibili e di minor entità di quelli ottenuti in assenza di questo trattamento⁽¹⁾.

4) a 25°C, il valore assoluto della sovratensione è minore in bagni di acido solforico 0,1 M che in bagni di acido perclorico, avente la stessa molarità, ad eccezione delle basse d.d.c. (figg. 1-3).

5) L'andamento delle sovratensioni in funzione del tempo sia alla chiusura (curve ascendenti), sia all'apertura del circuito (curve discendenti), è regolare (fig. 4).

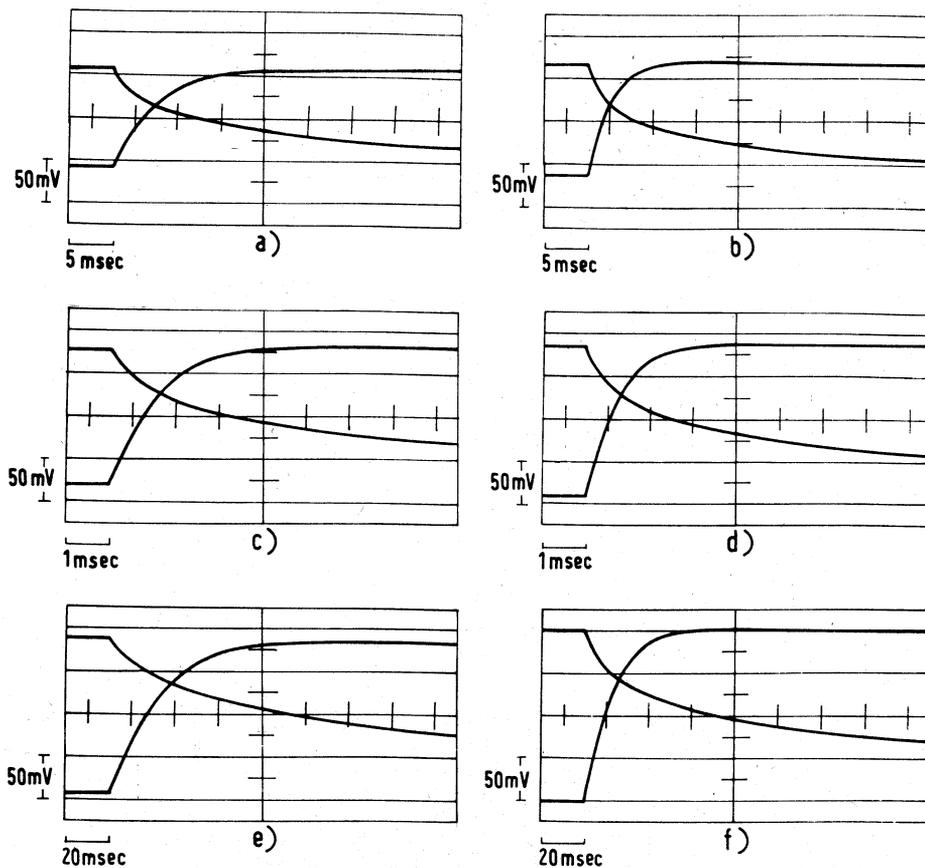


Fig. 4. - Oscillogrammi sovratensione catodica funzione del tempo

Ag (100)/H ₂ SO ₄ 0,1 M	
a) $i = 5 \text{ A/m}^2$	b) $i = 10 \text{ A/m}^2$
c) $i = 30 \text{ A/m}^2$	d) $i = 50 \text{ A/m}^2$
Ag (111)/HClO ₄ 0,1 M	
e) $i = 3 \text{ A/m}^2$	f) $i = 5 \text{ A/m}^2$

(b) *Sovratensioni anodiche.*

1) La tensione anodica, dopo un primo intervallo, in cui la tensione di elettrodo è di poco 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. sino a raggiungere bruscamente valori di sovratensione, ai quali, anziché dissoluzione dell'idrogeno, si produce attacco dell'argento (figg. 5 e 6). Ne consegue che l'andamento delle curve è poco riproducibile anche per uno stesso elettrodo.

2) In soluzione di H₂SO₄ 0,1 M, a causa della scarsa solubilità del solfato di argento, si perviene, alle d.d.c. più elevate, ad un secondo brusco aumento di tensione, dopo di che sulla superficie dell'elettrodo si formano delle macchie nerastre.

Tra l'inizio della dissoluzione dell'argento ed il probabile punto di saturazione rispetto all' Ag_2SO_4 , la tensione di elettrodo varia nell'intervallo di valori compreso tra 610 mV e 830 mV (fig. 5), in buon accordo con quanto prevedibile su base termodinamica (7), tenendo conto del probabile inter-

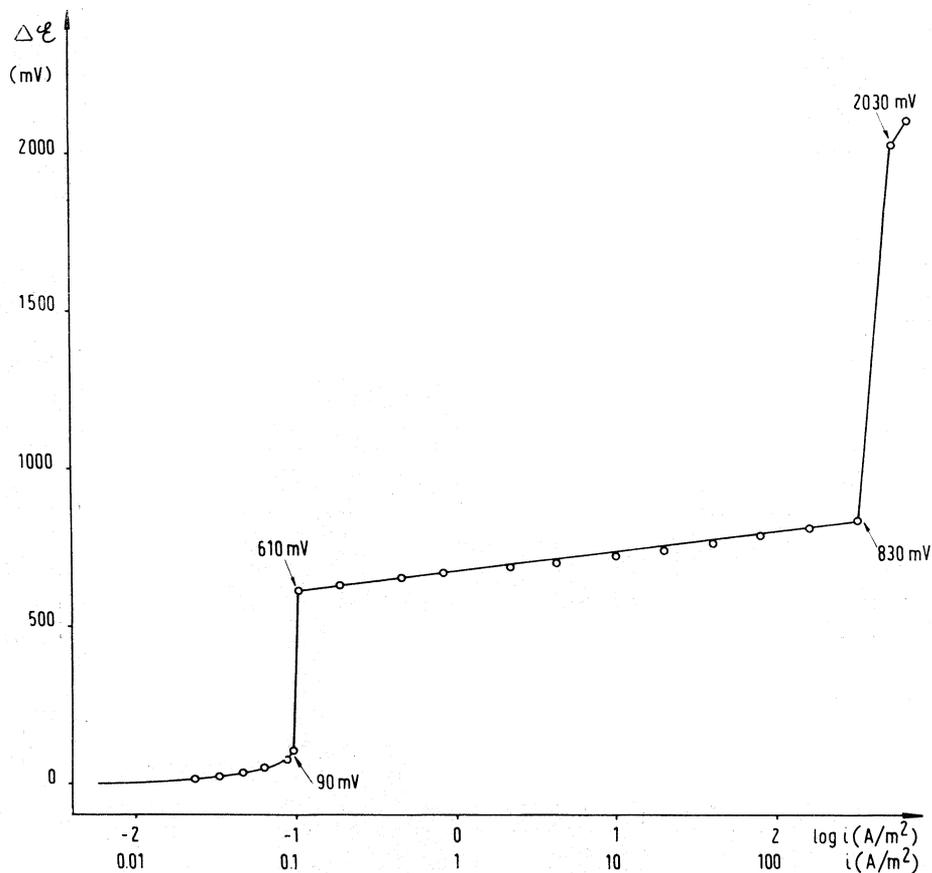
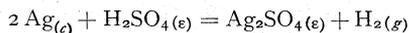


Fig. 5. - Comportamento anodico di Ag (III) in H_2SO_4 0,1 M.

(7) La tensione di elettrodo in condizione di reversibilità per la catena



in cui ha luogo la reazione:



è:

$$\begin{aligned} E_{\text{Ag}, \text{Pt}} &= \frac{\Delta G^{\text{Ag}, \text{Pt}}}{2 F} = \frac{\mu_{\text{Ag}_2\text{SO}_4}^{\epsilon} - \mu_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\epsilon}}{2 F} - \frac{2 \mu_{\text{Ag}}^c - \mu_{\text{H}_2}^{\epsilon}}{2 F} = \\ &= E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^{\circ} + \frac{RT}{2 F} \ln \left\{ \frac{a_{\text{Ag}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \right\}^{\epsilon}. \end{aligned}$$

In condizioni di saturazione: $a_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = P_{\text{Ag}_2\text{SO}_4}$, essendo quest'ultimo il prodotto di solu-

vento di effetti irreversibili, dopo l'inizio della separazione di uno strato di solfato sulla superficie elettrodica, i quali portano a nobilitare la tensione anodica, rispetto al valore termodinamico, nella soluzione saturo di Ag_2SO_4 (per la concentrazione di H_2SO_4 da noi utilizzata).

Al termine di questo intervallo, l'aumento di tensione è attribuito alla conversione dello strato in prodotti di ossidazione superiore, sulla cui natura chimica e sulle cui proprietà strutturali, ci riserviamo di indagare⁽⁸⁾.

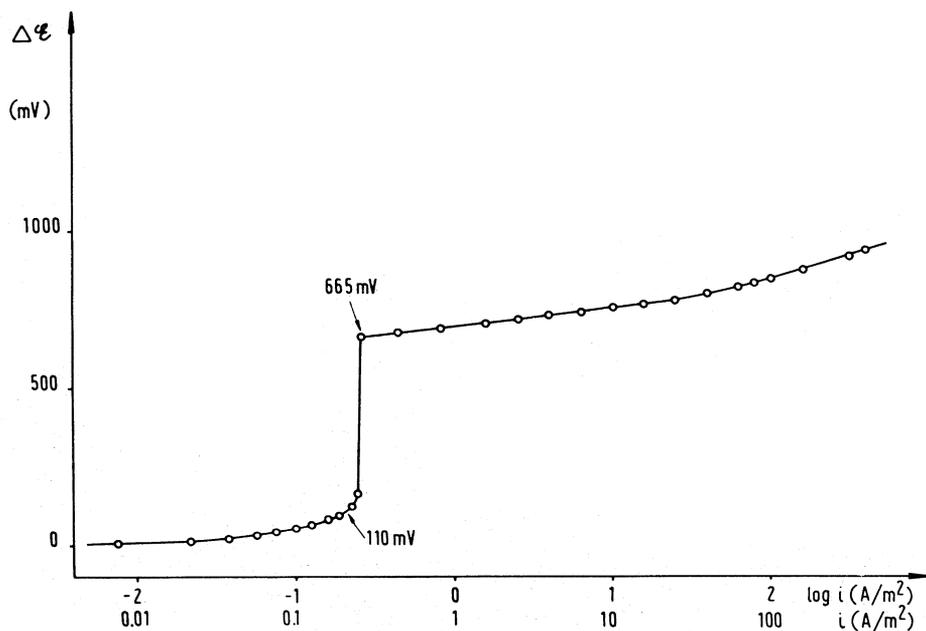


Fig. 6. - Comportamento anodico di Ag(111) in HClO_4 0,1 M.

bilità del sale e pertanto, quando la soluzione è saturo:

$$E^{\text{Ag,Pt}} = E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln P_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}_2\text{SO}_4}^e$$

Ne consegue che, in H_2SO_4 0,1 M, alla condizione di saturazione corrisponde (a 25°C e per $\text{H}_2(g)$ a 1 atm) una tensione reversibile di 775 mV.

(8) La tensione di elettrodo (in condizioni di reversibilità) per la catena:



nella quale ha luogo la reazione:



è:

$$E^{\text{Ag,Pt}} = E_{\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{AgO}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}_2\text{SO}_4}^e$$

ed è uguale a 1,795 V in H_2SO_4 0,1 M, valore che può concordare con quello osservato sperimentalmente se si tiene conto dell'intervento di effetti irreversibili.

3) In soluzione di H_2SO_4 0,1 M, l'andamento delle curve potenziostatiche (ottenute imponendo alla pila tensiometrica, costituita dall'elettrodo

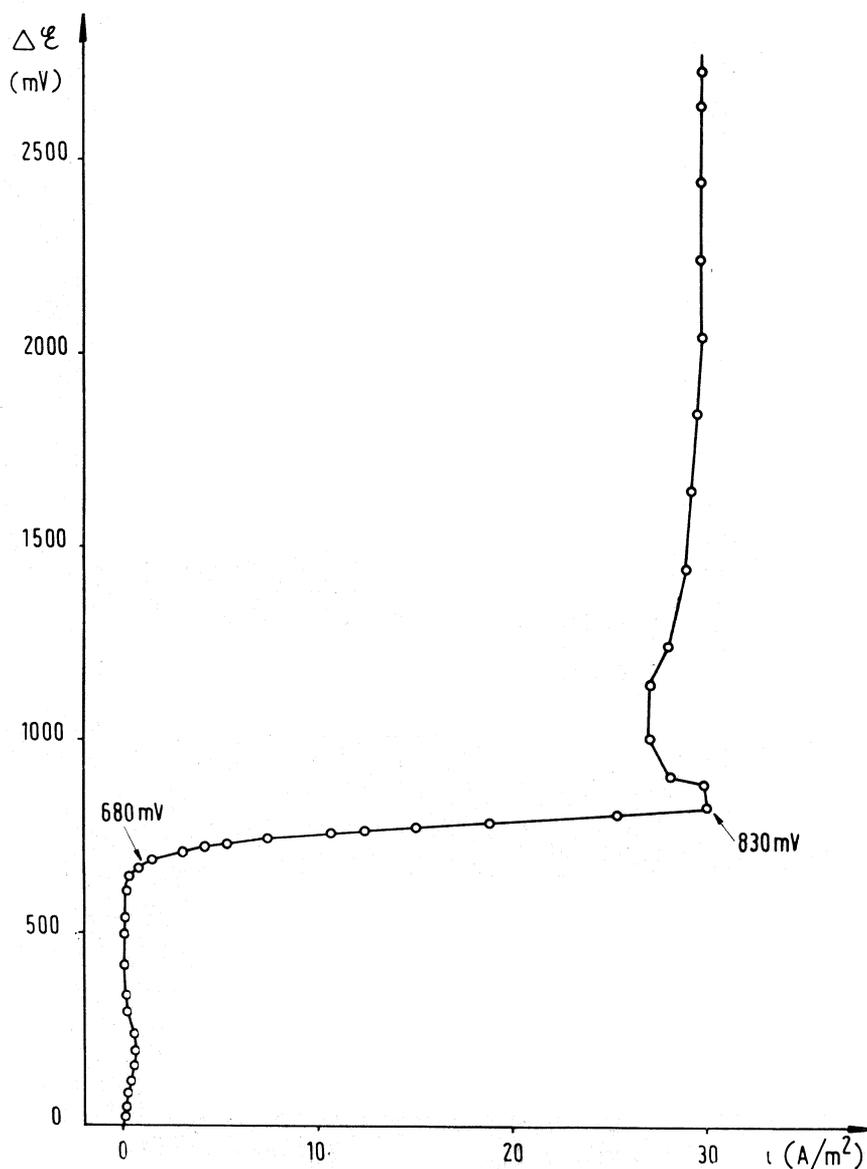


Fig. 7. - Comportamento anodico di Ag(III) in H_2SO_4 0,1 M (curva potenziostatica).

in istudio e dall'elettrodo di riferimento, una tensione costante e via via crescente, e registrando i valori delle d.d.c. circolanti tra elettrodo e contro-elettrodo); corrisponde sostanzialmente a quello prevedibile ammettendo il

susseguirsi dei processi: *a*) di dissoluzione dell'idrogeno, *b*) di formazione del solfato d'argento (fig. 7)⁽⁹⁾.

4) In figg. 8 e 9 sono riportate le curve di sovratensione anodica, in funzione del tempo alla chiusura ed all'apertura del circuito, per un elettrodo di Ag (III), in soluzione di H_2SO_4 0,1 M, alle basse ed alle alte d.d.c. Nel

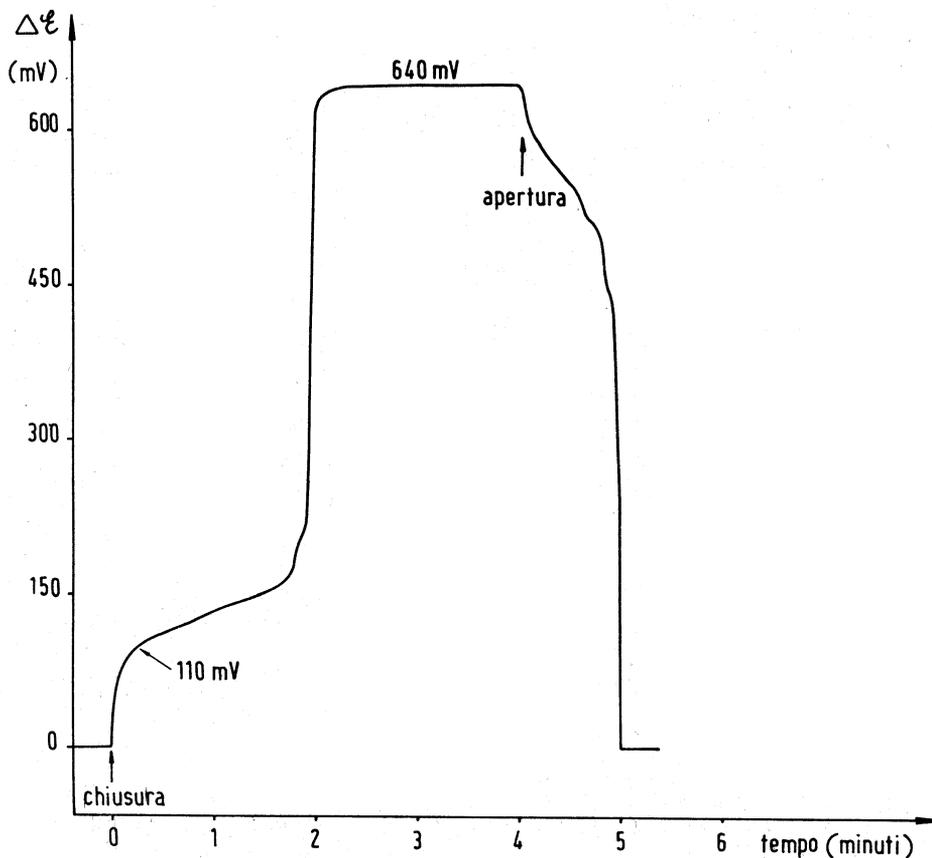


Fig. 8. - Registrazione sovratensione anodica funzione del tempo di Ag (III) in H_2SO_4 0,1 M, $i = 0,5 A/m^2$.

primo caso si osservano, alla chiusura, due arresti, che corrispondono rispettivamente ai processi di dissoluzione dell'idrogeno e dell'argento.

(9) In base a risultati di esperienze, eseguite con bagni a più elevato tenore di acido solforico (1 M), e che verranno descritte in successiva Nota, si perviene anche a prodotti di ulteriore ossidazione⁽¹⁰⁾.

(10) P. JONES e H. R. THIRSK, «*Trans. Farad. Soc.*», 50, 732 (1954); C. P. WALES e J. BURBANK, «*J. Electrochem. Soc.*», 106, 885 (1959); G. W. D. BRIGGS, I. DUGDALE e W.F.K. WYNNE-JONES, «*Electrochimica Acta*», 4, 55 (1961).

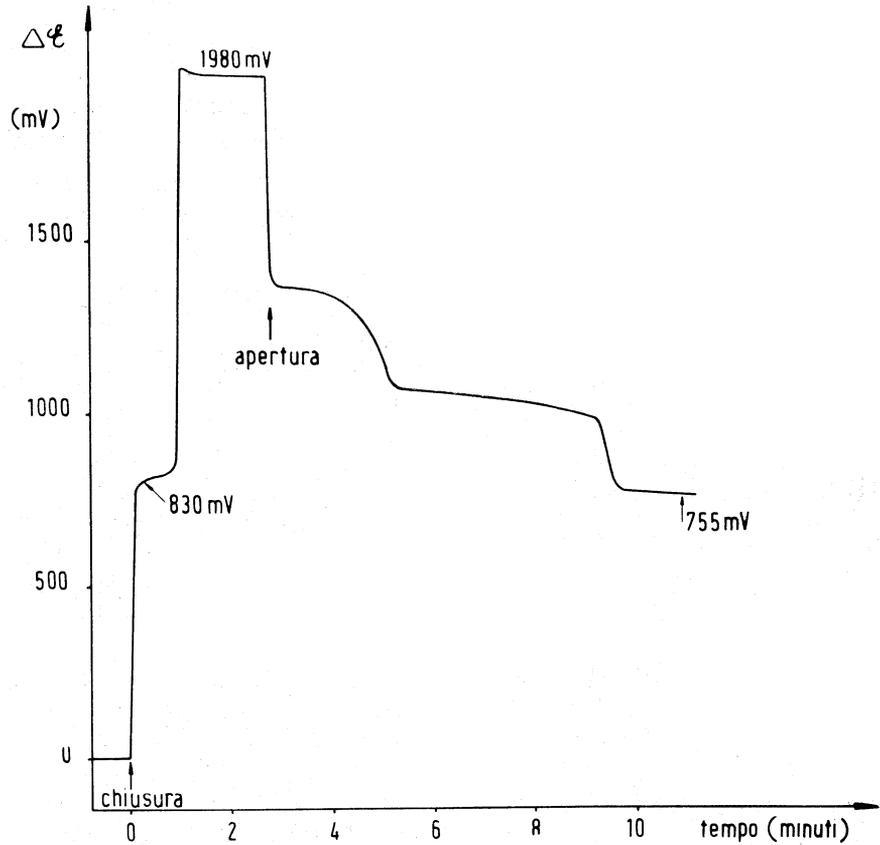


Fig. 9. - Registrazione sovratensione anodica funzione del tempo di Ag(I) in H_2SO_4 0,1 M, $i = 400 \text{ A/m}^2$.

Alle alte d.d.c. (non inferiori a 400 A/m^2), si raggiungono invece valori di tensione molto elevati, ai quali ha luogo il processo di ossidazione dell' Ag_2SO_4 .