

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Т. В. КАЛИШ и Р. Х. БУРШТЕЙН

**ВЛИЯНИЕ ПОГЛОЩЕННОГО ПРИ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ
КИСЛОРОДА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПЛАТИНЫ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 4 XII 1952)

Нами было показано, что количество кислорода, поглощенное при высоких температурах хорошо обезгаженной платиной, в сотни раз превышает количество, необходимое для образования моноатомного слоя (1). Кислород, поглощенный платиной в интервале температур 200—400°, не оказывает влияния на работу выхода электрона. Судя по изменению работы выхода электрона в случае поглощения кислорода при 800°, образование моноатомного слоя на поверхности происходит после поглощения количества кислорода, в 300 раз превышающего требуемое для образования такого слоя по расчету.

Полученные данные приводят к выводу о проникновении значительных количеств кислорода в глубь платины. Из работ А. Н. Фрумкина, Б. В. Эршлера, А. Д. Обручевой (2) следует, что последовательными многократными катодными поляризациями окисленной при повышенной температуре платины удается снять количество кислорода, соответствующее 2—6 моноатомным слоям. Это также свидетельствует о проникновении кислорода в глубь платины.

Однако эти работы, из-за отсутствия в них данных по количеству поглощенного кислорода, не позволяют установить зависимости между количеством поглощенного кислорода и количеством кислорода, снятого при катодной поляризации. Представляло интерес сопоставить полученные ранее результаты по исследованию влияния кислорода, поглощенного платиной, на работу выхода электрона с результатом электрохимических измерений, которым сопутствовало определение количества поглощенного кислорода. С этой целью мы воспользовались методикой, разработанной Р. Х. Бурштейн, Н. А. Шумиловой и К. А. Гольбертом (3).

Прибор состоял из четырех ячеек; в одной помещалась ампула с обезгаженным электролитом, в другой — платиновый электрод с видимой поверхностью, равной 20 см². Эта часть прибора была сделана из кварца (соединенного при помощи переходных стекол с остальной частью прибора), что позволяло производить обезгаживание платины при 1000°. В третьей и четвертой ячейках помещались вспомогательные электроды, в качестве которых применялись Ag—AgCl или Hg—Hg₂SO₄. Опыт производился следующим образом: после поглощения платиной определенных количеств кислорода прибор отпаивался от высоковакуумной системы; когда платина принимала комнатную температуру, встряхиванием прибора разбивалась ампула с обезгаженным электролитом, после чего измерялись потенциал электрода (против обратимого водородного в том же растворе) и изменение потенциала во времени при катодной поляризации током $2 \cdot 10^{-5}$ а.

На рис. 1 показаны кривые заряжения платинового электрода в 1,42 N растворе HCl. Кривая 1 снята с обезгаженной платины. Когда потенциал принял устойчивое значение, равное 0,26 в, была включена катодная поляризация, и потенциал электрода был доведен до 0,006 в. Кривая 2 — кривая заряжения платины, поглотившей $34 \cdot 10^{15}$ молекул O_2/cm^2 при 800° . В этом случае потенциал электрода без наложения

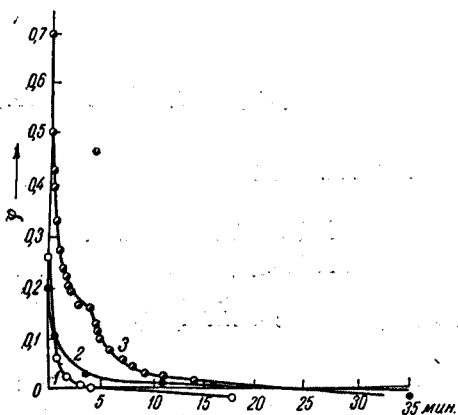


Рис. 1

поляризации равнялся 0,21 в. Кривая заряжения электрода пересекает ось абсцисс не через 5 мин. после наложения поляризации, как для обезгаженного электрода, а через 25 мин.

Для того чтобы достичь поглощения больших количеств кислорода, платина прогревалась в кислороде при давлении около 0,5 атм. и температуре 800° (см. рис. 1, кривая 3). Потенциал электрода изменялся со временем и принимал через час сравнительно устойчивое значение, равное 0,50 в. Катодной поляризацией потенциал электрода был доведен до значения $-0,008$ в.

Принимая, что кислород снимается с платины вплоть до достижения значения потенциала водородного электрода, мы вычислили то количество кислорода, которое снимается при катодной поляризации. В случае обезгаженного электрода оно равно $0,47 \cdot 10^{15}$ молекулам O_2/cm^2 , в случае электрода, поглотившего $34 \cdot 10^{15}$ молекулы O_2/cm^2 , и электрода, прогретого в кислороде при давлении 0,5 атм. и температуре 800° , оно равно $2,35 \cdot 10^{15}$ молекул O_2/cm^2 . Хотя для этих двух электродов количества кислорода, снятого катодной поляризацией, были равны, в последнем случае кислород снимается при более положительных потенциалах. При повторных снятиях кривых заряжения последние совпадали с кривой для обезгаженного электрода.

Измерение кривых заряжения в растворе HCl показало, что после поглощения платиной кислорода из газовой фазы при 800° на кривых заряжения не наблюдается характерных кислородных задержек, как это имеет место в случае использования в качестве электролита серной кислоты ⁽²⁾, что, повидимому, связано с взаимодействием окисленной платины с соляной кислотой.

Несколько иные результаты были получены в 1 N растворе H_2SO_4 . В этом случае на кривых заряжения электродов, поглотивших определенные количества кислорода, наблюдаются задержки при потенциалах 0,6—0,7 в. На рис. 2 представлена серия кривых заряжения платинового электрода после окисления при 850° . Кривая 1 снята с обезгаженного электрода. Кривая 2 — кривая заряжения электрода, поглотившего $36,5 \cdot 10^{15}$ молекул O_2/cm^2 . Кривая заряжения вплоть до значения 0,1 в практически совпадает с кривой, снятой с обезгаженного электрода. Начиная от значения потенциала 0,1 в, кривая заряжения электрода, поглотившего кислород, несколько расходится с кривой 1. Наличие на кривой заряжения размазанной по оси ординат задержки при таких потенциалах свидетельствует о большой прочности связи кислорода с платиной. С увеличением количества поглощенного кислорода энергия связи его с платиной уменьшается, и кислород снимается при более положительных потенциалах. Так, после поглощения $89,4 \cdot 10^{15}$ молекул O_2/cm^2 на кривой заряжения наблюдается отчетливая задержка при потенциалах 0,6—0,7 в (кривая 3). С увеличением количества погло-

щенного кислорода длина задержки увеличивается, как это видно по кривой 4, снятой с платинового электрода, прогретого в кислороде при давлении около 0,5 атм. в течение 1 часа. В этом опыте нельзя было измерить количество кислорода, поглощенное из газовой фазы, однако оно было несомненно больше, чем в предыдущих опытах.

Количество электричества, которое требуется для доведения потенциала до значения потенциала водородного электрода, одинаково в случае поглощения $36,5 \cdot 10^{15}$ молекул O_2/cm^2 и в случае поглощения $89,4 \cdot 10^{15}$ молекул O_2/cm^2 (кривые 2 и 3), хотя характер кривых заряжения различен. В обоих случаях с 1 см^2 видимой поверхности платины катодной поляризации снимается $0,66 \cdot 10^{15}$ молекул кислорода, что соответствует моноатомному слою кислорода, считая один атом O на каждый атом Pt на ее поверхности и полагая видимую поверхность равной истинной. Количество кислорода, снимаемого с платинового электрода, прогретого при давлении кислорода 0,5 атм., соответствует $6,4 \cdot 10^{15}$ молекулам O_2/cm^2 . Из этих данных следует, что однократной катодной поляризацией с платины можно снять лишь очень небольшую часть поглощенного ею кислорода.

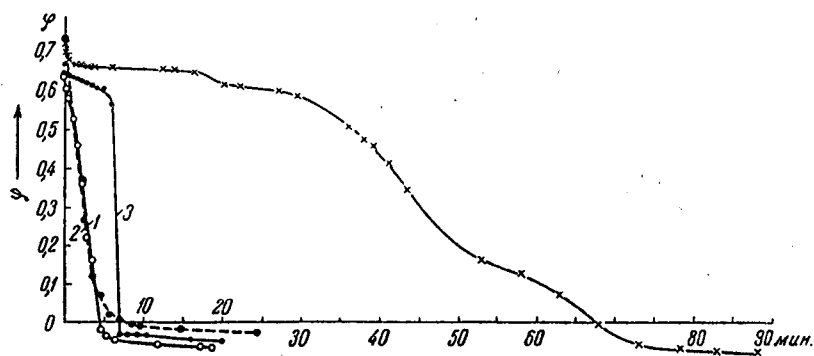


Рис. 2

При перерыве катодной поляризации в растворе H_2SO_4 происходило довольно быстрое смещение потенциала в анодном направлении, достигавшего 0,6—0,7 в. Многократными катодными поляризациями с промежуточными длительными перерывами можно было снимать дополнительные количества кислорода, постепенно выходящие на поверхность из более глубоких слоев металла. Количество кислорода, которое удавалось снять при 4-кратной поляризации с электрода, поглотившего $36,5 \cdot 10^{15}$ молекул O_2/cm^2 при 852° , составляло $2,51 \cdot 10^{15}$ молекул O_2/cm^2 , а с электрода, поглотившего $89,4 \cdot 10^{15}$ молекул O_2/cm^2 — $4,85 \cdot 10^{15}$ молекул O_2/cm^2 .

В некоторых случаях на кривых заряжения, снятых через продолжительное время после перерыва катодной поляризации, мы наблюдали увеличение задержки по сравнению с задержкой на кривой, снятой непосредственно после поглощения определенного количества кислорода.

На рис. 3, кривая 1 — кривая заряжения, снятая с обезгаженного электрода через 16,5 час. после первой катодной поляризации (рис. 2, кривая 1). Кривая 2 снята при повторной катодной поляризации электрода, поглотившего $36,5 \cdot 10^{15}$ молекул O_2/cm^2 при 850° ; повторная поляризация была проведена через 15 час. после первой катодной поляризации (рис. 2, кривая 2). В случае электрода, поглотившего $89,4 \cdot 10^{15}$ молекул O_2/cm^2 при 850° , спустя 17 час. после снятия первой кривой заряжения (рис. 2, кривая 3) была снята кривая 3 (рис. 3).

На рис. 4 дана кривая заряжения (кривая 2) платинового электрода, поглотившего $12,4 \cdot 10^{15}$ молекул O_2/cm^2 при 450° , и для сравнения кри-

вая 1, соответствующая электроду, обезгаженному при 1000° . После поглощения уже сравнительно небольшого количества кислорода при 450° на кривой заряжения наблюдается задержка при потенциалах 0,6—0,7 в. Количество кислорода, снимаемого в этом случае однократной катодной поляризацией, составляет около 10% от количества поглощенного кислорода. Для платины, поглотившей кислород при 450° , явление увеличения задержки на кривой заряжения после перерыва катодной поляризации наблюдалось в еще большей мере.

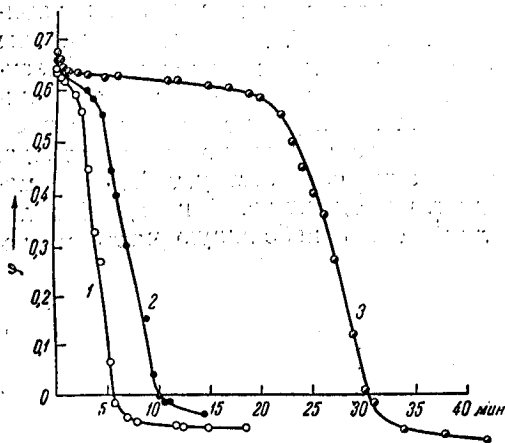


Рис. 3

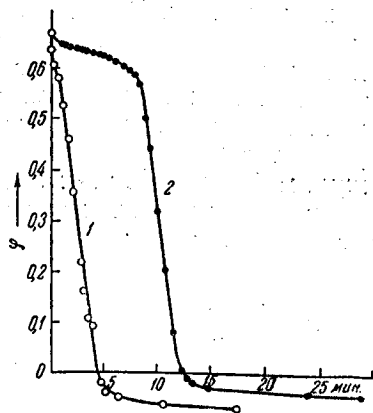


Рис. 4

Увеличение длины кислородной задержки при понижении температуры поглощения кислорода с 850 до 450° , вероятно, связано с зависимостью глубины проникновения кислорода в платину от температуры. А именно, глубина проникновения кислорода возрастает с температурой и, следовательно, диффузия кислорода, проникшего в платину, к поверхности при снятии кривых заряжения затрудняется.

Длительное соприкосновение электрода с раствором приводит, как было указано, к увеличению количества кислорода, снимаемого при катодной поляризации, что, возможно, объясняется постепенным проникновением электролита в микропоры поверхности электрода.

Рассмотренные выше данные подтверждают сделанный в предыдущей работе вывод о проникновении значительных количеств кислорода в глубь платины и показывают, что диффузия кислорода из глубоких слоев металла к поверхности происходит очень медленно, так что по количеству кислорода, снимаемого с платинового электрода катодной поляризацией, нельзя судить о количестве кислорода, поглощенного из газовой фазы.

В заключение выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за интерес к этой работе и ценные советы.

Поступило
4 XII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Т. В. Калиш, Р. Х. Бурштейн, ДАН, 81, 1093 (1951). 2 Б. В. Эршлер, Г. В. Деборин, А. Н. Фрумкин, Изв. АН СССР, ОХН, 5, 1065 (1937); А. Д. Обручева, ЖФХ, 10 (1952). 3 Р. Х. Бурштейн, Н. А. Шумилова, К. А. Гольберт, ЖФХ, 20, 789 (1946).