

Р. И. КАГАНОВИЧ, М. А. ГЕРОВИЧ и Э. Х. ЕНИКЕЕВ

**О МЕХАНИЗМЕ ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА  
ИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ КИСЛОТ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 17 X 1955)

Изучение механизма кислородного перенапряжения и выбор металлов, которые могут быть использованы для изучения данного процесса, затрудняются растворением большинства металлов в кислотах и окислением их поверхности при анодной поляризации. Наиболее надежные результаты в кислых растворах получены на гладкой платине. В ряде работ, особенно советских авторов (<sup>1-5</sup>), было показано, что степень окисленности платинового электрода заметно изменяет его электрохимические свойства и оказывает существенное влияние на механизм выделения кислорода.

Большинство исследователей (<sup>6-11</sup>), изучавших зависимость перенапряжения кислорода от плотности тока в водных растворах серной кислоты на гладкой платине, наблюдали полулогарифмическую зависимость, удовлетворяющую уравнению Тафеля, но, в отличие от процесса катодного выделения водорода, сохраняющуюся лишь в узком интервале плотностей тока. Поляризационные кривые, полученные при изучении процесса выделения кислорода, во многих случаях состоят из нескольких участков с различными наклонами. Особенно характерно это для концентрированных кислот (<sup>12, 13</sup>). Вопрос о механизме выделения кислорода из последних при больших плотностях тока изучен совсем мало, хотя известно, что получение надсерной кислоты и ее солей и ряд других промышленных анодных процессов проводятся именно в этих условиях.

В настоящем сообщении излагаются результаты исследования механизма выделения кислорода на гладком платиновом аноде из концентрированных растворов хлорной и серной кислот, проведенного частично в 1952 г. и продолженного в 1954 г.

Поляризационные кривые снимались в ячейке с разделенными посредством кранов анодным и катодным пространствами. Анодом служила платиновая проволока площадью  $1,5 \cdot 10^{-2}$  см<sup>2</sup>. В качестве катодов, симметрично расположенных с двух сторон от анода, использовалась платиновая сетка.

Снятию поляризационных кривых предшествовала активация анода, которая достигалась следующим образом: сначала на несколько минут электрод опускался в теплый раствор азотной кислоты (1 : 2), а затем несколько раз попеременно анодно и катодно по 10 мин. поляризовался током  $2 \cdot 10^{-4}$  а в 1 н серной кислоте, тщательно промывался дважды перегнанной водой и устанавливался в поляризационной ячейке с испытуемым раствором. После некоторой выдержки при низкой плотности тока, в течение которой устанавливалось устойчивое значение потенциала, снималась кривая при повышении плотности тока в интервале от  $0,7 \cdot 10^{-5}$  до 0,7 а/см<sup>2</sup>. Каждая точка кривой выдерживалась по 1,5—2 мин. для достижения постоянства потенциала.

Серная и хлорная кислоты были предварительно очищены двойной перегонкой. В растворах этих кислот были сняты поляризационные кривые в следующих концентрациях: 1; 7; 10 и 15 н для серной кислоты и 1,32; 2,9; 5 и 9,8 н для хлорной кислоты.

Все опыты проводились при температуре 20—22°. Так как кислородный электрод трудно реализуем, измерение потенциала производилось против

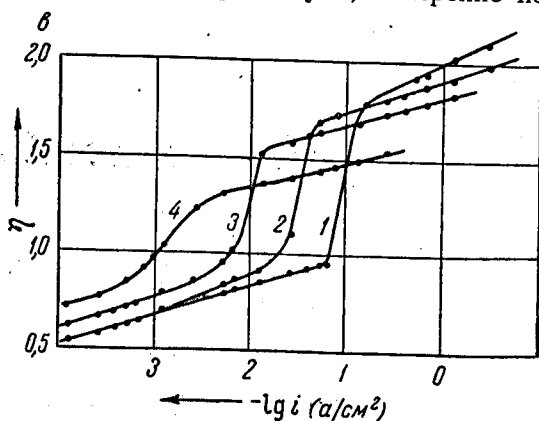


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые платинового электрода в хлорной кислоте. 1—1,32 н; 2—2,9 н; 3—5,0 н; 4—9,8 н

водородного электрода в испытуемом растворе. Результаты измерений представлены на рис. 1 и 2, на которых по оси абсцисс отложены логарифмы плотности тока, а по оси ординат — значения перенапряжения кислорода  $\eta$ . Для определения последнего необходимо было вычислить потенциал равновесного обратимого кислородного электрода; при этом вычислении учитывалось изменение активности воды в зависимости от концентрации исследуемых растворов кислот. Активность воды хлорной кислоты вычислялась; как описано у Лью-

иса и Рендала (14), а для серной кислоты взята из справочных таблиц (15). Из рис. 1 и 2 видно, что в случае обеих кислот кривые перенапряжения—

логарифм плотности тока имеют три ясно выраженных участка, характеризующихся различным углом наклона к оси абсцисс.

Рассмотрим сначала серию кривых, снятых для хлорной кислоты (рис. 1). До значения перенапряжения, равного 0,8—0,9 в, сохраняется линейная зависимость потенциала от плотности тока. Тангенс угла наклона равен 0,16. При достижении перенапряжения 0,8—0,9 в (потенциал 2,15—2,2 в) дальнейшее возрастание тока вызывает резкий рост перенапряжения в узком интервале плотностей тока. Значение плотности тока, при котором изменяется наклон кривой, уменьшается с ростом концентрации

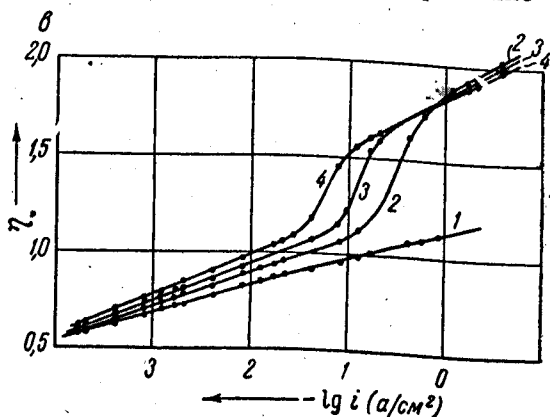


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые платинового электрода в серной кислоте. 1—1 н; 2—7 н; 3—10 н; 4—15 н

кислоты, как это видно из табл. 1

Таблица 1

Конц. хлорной к-ты в г-экв./л	Плотность тока в а/см <sup>2</sup>	Перенапряж., при котор. изменяется наклон кривой, в в	$\Delta\eta$
1,32	$6,6 \cdot 10^{-2}$	0,93	0,80
2,9	$2,0 \cdot 10^{-2}$	0,90	0,72
5,0	$5,3 \cdot 10^{-3}$	0,91	0,64
9,8	$1,3 \cdot 10^{-4}$	0,84	0,48

За резким ростом перенапряжения следует верхний прямолинейный участок с наклоном, близким по значению к наклону нижней части кривой. Рост перенапряжения  $\Delta\eta$ , соответствующий переходу от нижнего к верхнему участку поляризационной кривой, при заданном токе заметно снижается с повышением концентрации кислоты. Данные, характеризующие этот эффект, приведены в табл. 1.

Поляризационная кривая, полученная при изменении тока в обратном направлении (от больших плотностей тока к малым) после снятия обыч-

ной кривой, сходна по виду с последней. Однако прямой и обратный ход их не совпадают, образуя гистерезисную петлю.

На рис. 2 представлены поляризационные кривые, полученные в концентрированных растворах серной кислоты. Из рисунка видно, что резкое возрастание перенапряжения начинается в этом случае при достижении значения, равного 1,05—1,1 в. Как и для хлорной кислоты, в области нижнего участка кривой наблюдается рост перенапряжения с увеличением концентрации кислоты.

Сопоставление кривых, полученных для растворов хлорной и серной кислот с близкими значениями активности воды (см. рис. 3), показывает, что резкое возрастание перенапряжения в серной кислоте наступает при более высоких плотностях тока, чем в хлорной. Наблюдаемое в хлорной кислоте при увеличении концентрации аниона снижение перенапряжения в области больших анодных поляризаций в случае серной кислоты выражено менее четко.

На основании полученных экспериментальных данных представляется возможным высказать следующие соображения. Полученная нами в области плотностей тока, соответствующих нижнему участку кривой, зависимость перенапряжения от концентрации кислоты или от активности воды указывает на то, что кинетику процесса нельзя истолковать, предполагая, что скорость выделения кислорода зависит только от скорости распада поверхностных окислов, потенциал которых полностью определяет величину  $\eta$ , так как в этом случае перенапряжение не зависело бы от состава раствора. Иначе говоря, среди медленных стадий процесса наряду с другими надо учитывать разряд молекул воды.

Рост перенапряжения в сравнительно узком интервале плотностей тока связан, вероятно, с изменением состояния поверхности электрода. Нам представляется возможным объяснить рост перенапряжения на этом участке кривой, используя представления, аналогичные тем, которые были применены А. Н. Фрумкиным и Н. А. Аладжаловой<sup>(16)</sup> для случая водородного перенапряжения на палладии. А именно, можно предположить, что при наличии замедленной электрохимической стадии, увеличение степени заполнения поверхности электрода адсорбированным продуктом реакции, т. е. в данном случае связанным кислородом, должно привести к возрастанию перенапряжения на величину, близкую к равновесному потенциалу адсорбированного слоя. Сходная с наблюдаемой нами форма поляризационных кривых, полученных Хиклингом и Хиллом<sup>(11)</sup> в щелочном растворе на палладии и золоте, объяснена в работе<sup>(17)</sup> изменением энергии связи  $\text{Me} - \text{OH}$  при образовании высших окислов.

Иное истолкование этому явлению дали Н. А. Изгарышев и Е. А. Ефимов<sup>(13)</sup>, считавшие причиной роста перенапряжения в концентрированных растворах серной кислоты ( $>7 \text{ н}$ ) образование надсерной кислоты. Укажем, что такое объяснение противоречит нашим данным, согласно которым в растворах хлорной кислоты, не образующей при электролизе надкислот, наблюдается такой же ход поляризационных кривых, как и в серной кислоте. Образование надсерной кислоты является не причиной, а скорее следствием повышения анодного потенциала.

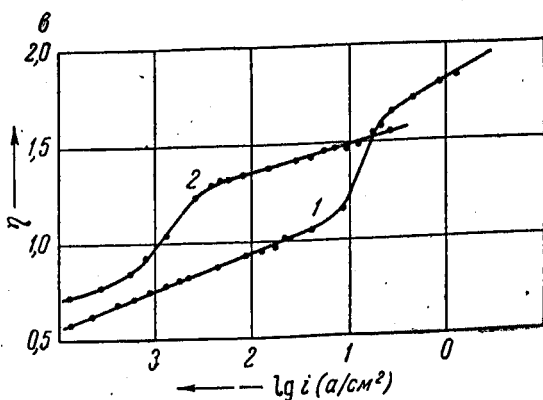


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые платинового электрода. 1 — в 10 н серной кислоте, 2 — в 6,8 н хлорной кислоте

Более детальный анализ полученных нами поляризационных кривых показывает, что возрастание степени окисления поверхности платины, вызывающее быстрый рост перенапряжения, происходит при участии аниона кислоты. Особенно четко влияние аниона обнаруживается в различии значений плотностей тока, при которых начинается резкий рост перенапряжения для растворов серной и хлорной кислот с одинаковой активностью воды (рис. 3), а также в зависимости этих значений и величины  $\Delta\eta$  от концентрации аниона кислоты.

В дальнейшем мы предполагаем проверить представление об участии аниона кислоты в процессе выделения кислорода при больших анодных поляризациях, применяя тяжелый кислород, что оказалось весьма эффективным при выяснении механизма ряда анодных процессов.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные советы, которыми мы пользовались при обсуждении настоящей работы.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
5 X 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Н. Фрумкин, А. И. Шлыгин, Изв. АН СССР, сер. хим., 5, 773 (1936).
- <sup>2</sup> Н. А. Федотов, Кандид. диссертация, Инст. им. Карпова, М., 1940. <sup>3</sup> Ц. И. Залкинд, Б. В. Эршлер, ЖФХ, 25, 565 (1951). <sup>4</sup> В. И. Гинзбург, В. И. Веселовский, ЖФХ, 24, 366 (1950). <sup>5</sup> В. И. Веселовский, Т. И. Борисова, ЖФХ, 27, 1195 (1953). <sup>6</sup> W. A. Caspari, Zs. phys. Chem., 30, 89 (1899).
- <sup>7</sup> J. B. Westhaver, Zs. phys. Chem., 51, 65 (1905). <sup>8</sup> S. Glasston, J. Chem. Soc., 123, 1745 (1923). <sup>9</sup> F. P. Bowden, Proc. Roy. Soc., A 126, 107 (1930).
- <sup>10</sup> В. А. Ройтер, Р. Б. Ямпольская, ЖФХ, 9, 763 (1937). <sup>11</sup> A. Hickling, S. Hill, Discuss. Farad. Soc., 236, 254 (1947); Trans. Farad. Soc., 46, 550 (1950).
- <sup>12</sup> И. Я. Ривлин, Кандид. диссертация, ЛГУ им. Жданова, 1951; В. Л. Хейфец, И. Я. Ривкин, ЖПХ, 28, 12, 129 (1955). <sup>13</sup> Н. А. Изгарышев, Е. А. Ефимов, ЖФХ, 27, 130, 310 (1953). <sup>14</sup> В. Льюис, М. Рендалл, Химическая термодинамика, 1936. <sup>15</sup> В. Е. Сопвай, Electro-Chemical Data, p. 38, 1952. <sup>16</sup> А. Н. Фрумкин, Н. А. Аладжалова, ЖФХ, 18, 11, 493 (1944).
- <sup>17</sup> P. Rüetschi, P. Dalanay, J. Chem. Phys., 23, 3, 556 (1955).