

ИЗУЧЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДА ПРИ АНОДНЫХ РЕАКЦИЯХ МЕТОДОМ ПЕРЕМЕННЫХ ТОКОВ

Т. И. Борисова

Образование на электроде в процессе анодной поляризации поверхностных окислов в значительной мере определяет как механизм процесса электрохимического выделения кислорода, так и закономерности течения реакций анодного окисления других ионов и молекул. Вместе с тем, данные о характере и свойствах кислородных соединений и связь этих свойств с потенциалом особенно важны при установлении механизма воздействия света на анодные окислительные процессы*.

Изучение свойств аноднополяризованной поверхности представляет также и самостоятельный интерес.

В качестве основных объектов исследования были выбраны серебряный, платиновый, никелевый и железный электроды в водных растворах.

Примененный в работе метод основан на измерении емкости и сопротивления электрода в схеме мостика при помощи переменного тока различной частоты**.

Основные принципы измерения и схема установки описаны в работе Т. И. Борисовой, Б. В. Эршлера и А. Н. Фрумкина [2].

Окисленные поверхности изучались методом переменного тока рядом авторов, причем обращалось внимание, преимущественно, на изменение емкостной компоненты системы. В работах В. В. Скорчелетти, Б. Н. Кабанова, Б. В. Эршлера и др. [3] было показано снижение емкости электродов в переменном токе по мере прогрессирующего окисления поверхности. Однако значительно большие возможности при изучении свойств поверхности электрода представляет совместное рассмотрение изменений емкости и изменения омической составляющей сопротивления электрода с потенциалом. Очевидно, экспериментально определяемая величина омического сопротивления окисленного электрода включает в себя, помимо сопротивления раствора и величины сопротивления, характеризующей скорость течения реакции [4], также и реально существующее переходное сопротивление окисного слоя. Дифференцированное определение последнего позволяет установить область появления на поверхности плохо проводящих слоев и подойти к оценке проводимости поверхностных окислов.

* В лаборатории электрохимии института им. Карпова под руководством В. И. Веселовского развернут комплекс работ по механизму анодных процессов, одним из звеньев которого является настоящая работа.

** Различные варианты этих измерений, получившие широкое распространение в настоящее время, послужили развитием метода, разработанного М. А. Проскуриным для ртутного и платинового электродов [1].

СЕРЕБРО

Измерение свойств воздушноокисленной поверхности серебряного электрода проводилось в 1 н. растворе щелочи при частотах переменного тока от 200 гц до 20 кгц.

При постепенном переходе от катодной поляризации к анодной на кривой дифференциальной емкости (рис. 1, кривая 1) отмечается ряд характерных особенностей. На катодной ветви кривой, вблизи потенциала

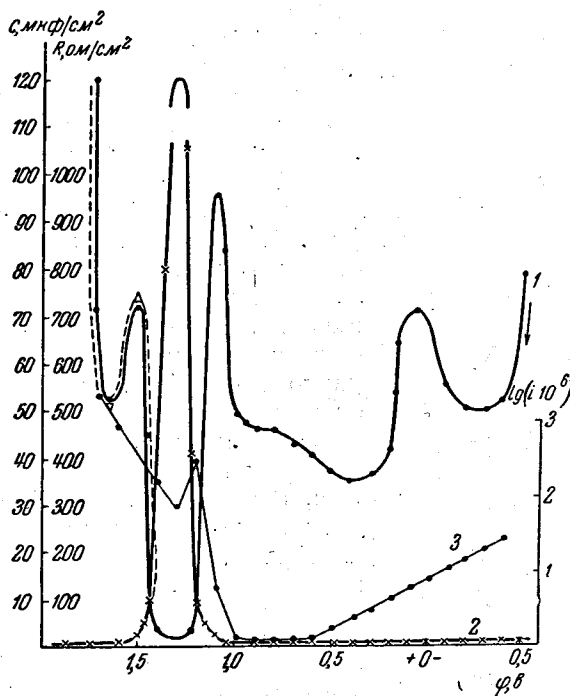


Рис. 1. Серебряный электрод в 1 н. NaOH:

1 — дифференциальная емкость в переменном токе частоты 200 гц; 2 — сопротивление электрода в переменном токе частоты 200 гц; 3 — изменение постоянного тока

обратимого водородного электрода в щелочи, имеется максимум емкости. Этот максимум, очевидно, связан с посадкой или снятием адсорбированного водорода, что согласуется с результатами исследования А. А. Раковым [5] адсорбционных свойств серебра. Далее, при потенциалах +0,4—+0,5 в наблюдается переход в область, в которой поверхность относительно «чиста», т. е. свободна от адсорбированных газов. Можно было предположить, что именно в этой области возможно обнаружение точки нулевого заряда серебра. Измерения емкости двойного слоя в разбавленных растворах щелочи показали (рис. 2), что потенциал, отвечающий минимальной емкости при наибольшем разбавлении, равен +0,6 в.

Таким образом, потенциал нулевого заряда серебра оказывается смещенным по отношению точки нулевого заряда ртути примерно на 50 мв. Определения нулевой точки серебра, осуществлявшиеся ранее другими методами [6] и приводившие к разноречивым результатам, повидимому, относятся к окисленной поверхности.

Возвращаясь к обсуждению кривой 1 (рис. 1), видим, что по мере дальнейшего сдвига потенциала в анодную область от точки нулевого заряда емкость значительно изменяется в результате все более глубокого электрохимического окисления электрода. Начало процесса окисления отмечается на кривой резко выраженным максимумом вблизи потенциала окисносеребряного электрода. Вслед за максимумом на кривой появляется глубокий минимум, в котором емкости колеблются от 0,5 до

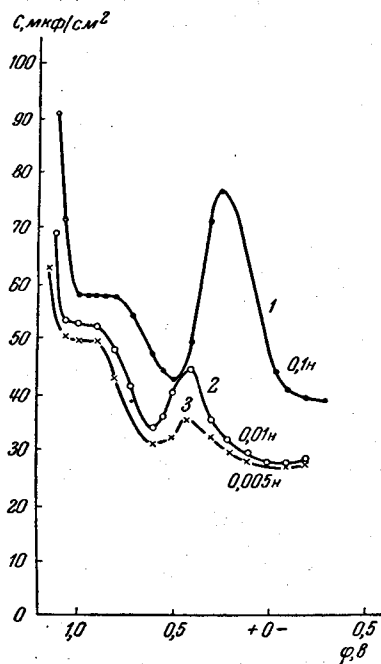


Рис. 2. Дифференциальная емкость серебряного электрода в разбавленных растворах NaOH в переменном токе частоты 200 гц:

1 — 0,1 н. NaOH; 2 — 0,01 н. NaOH; 3 — 0,005 н. NaOH

1 мкФ/см² при частоте в 200 гц. Этот минимум соответствует площадке на кривой заряжения серебряного электрода, отвечающей образованию Ag₂O. Абсолютные величины емкости в минимуме кривой сильно зависят от продолжительности существования окисла на поверхности.

Ход изменения омической составляющей электрода с поляризацией показывает (рис. 1, кривая 2) значительное возрастание сопротивления электрода при появлении на поверхности Ag₂O. В минимуме емкости сопротивление, измеренное при относительно низкой частоте тока (100 гц), равно 3100 ом/см². Это высокое численное значение омической компоненты весьма важно для характеристики поверхности серебряного электрода в анодной области. Оно, естественно, связывается с высоким удельным сопротивлением низшего окисла серебра [7]. Существенной особенностью поведения измеренной в этой области омической компоненты является падение ее численного значения с повышением частоты тока (с 3100 ом/см² при 100 гц до 7,8 ом/см² при 20 кгц). Очевидно, что простое активное сопротивление не должно меняться с частотой, и, таким образом, дисперсия этой величины с частотой противоречит представлению о наличии здесь

простого активного сопротивления. С другой стороны, однако, малый угол сдвига фаз между током и напряжением при образовании Ag₂O и высокое удельное сопротивление этого окисла убедительно говорят о том, что в данном случае мы имеем дело именно с активным сопротивлением. Это противоречие требует дальнейшего исследования. Можно, например, предположить уменьшение длины пути заряда в плохо проводящем полупроводнике с повышением частоты переменного тока, другими словами, с уменьшением времени поляризации электрода.

При дальнейшем углублении в анодную область на кривой емкости вблизи потенциала +1,5 в появляется новый максимум, свидетельствующий о переходе к высшему кислородному соединению. Этот переход сопровождается падением значений омической составляющей до величин, приблизительно равных сопротивлению электрода в области ионного двойного слоя.

Следовательно, этот окисел, в отличие от низшего окисла Ag₂O, обладает хорошей электропроводностью.

Выделение молекулярного кислорода характеризуется подъемом на

кривой емкости при потенциале $+1,75$ в. Интервал потенциалов между областью образования высшего окисла и началом выделения молекулярного кислорода весьма невелик. Поскольку выделение молекулярного кислорода следует непосредственно за появлением Ag_2O_2 на поверхности, можно думать, что само выделение молекулярного кислорода идет через распад этого окисла, неустойчивость которого в условиях воздействия облучения была показана в работе В. И. Веселовского [8].

Таким образом, на примере серебряного электрода доказана плодотворность применения метода измерения емкости и сопротивления электрода при поляризации переменным током к исследованию процессов анодного окисления металлов.

ПЛАТИНА

Представляло интерес провести подобные измерения и на других металлах. В этом отношении особого внимания заслуживает платина, детальные сведения о состоянии аноднополяризованной поверхности которой относились преимущественно к низшей стадии окисления [9].

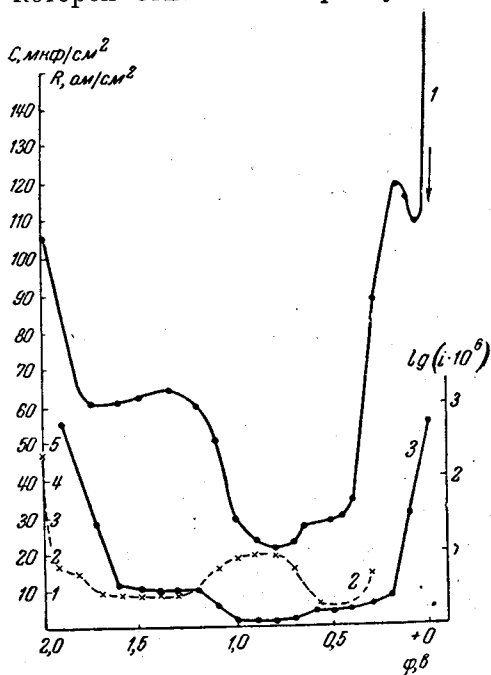


Рис. 3. Платиновый электрод в 1 н. H_2SO_4 :

1 — дифференциальная емкость в переменном токе частоты 200 гц; 2 — сопротивление электрода в переменном токе частоты 200 гц; 3 — изменение постоянного тока

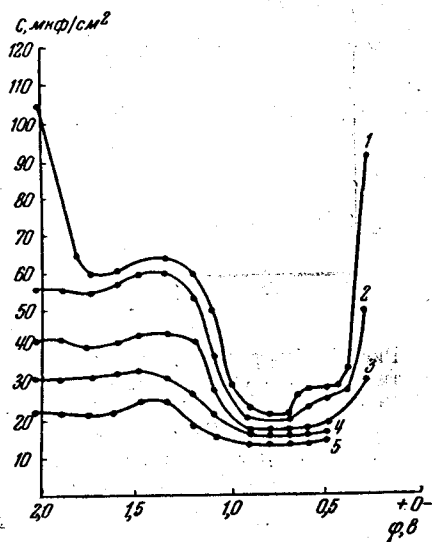


Рис. 4. Дифференциальная емкость платинового электрода в 1 н. H_2SO_4 в переменном токе различных частот:

1 — 200 гц; 2 — 2 кГц; 3 — 10 кГц; 4 — 15 кГц; 5 — 20 кГц

В последнее время В. И. Веселовский и В. И. Гинзбург [10] изучили воздействие излучения на аноднополяризованный платиновый электрод и получили результаты, позволяющие подойти к рассмотрению процессов, связанных со свойствами сильно окисленной поверхности.

В настоящей работе измерения проводились на гладком платиновом электроде в растворах серной и хлорной кислот.

В области водородной адсорбции полученные результаты достаточно хорошо согласуются с опубликованными ранее данными [4, 11].

Существенным результатом новых измерений емкости и сопротивления на платине является установление заметного окисления поверхности при потенциале $+0,7$ в (рис. 3, кривая 1). Как известно, при этом же потенциале окисление платины отмечается и на кривой заряжения. Образование низшего окисла платины сопровождается, хотя и незначительным,

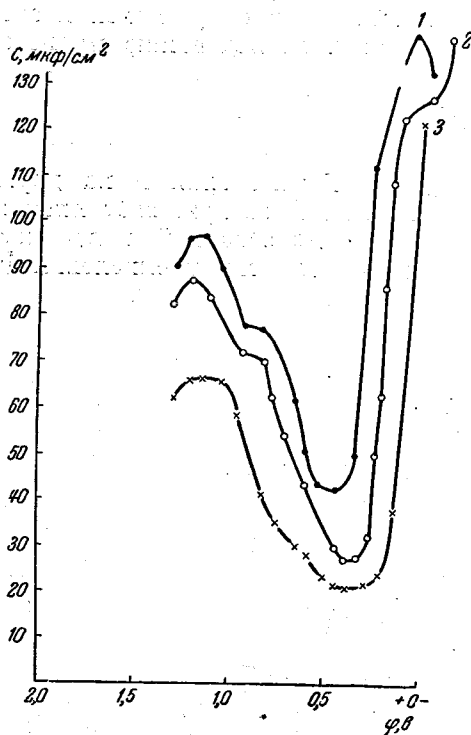


Рис. 5. Дифференциальная емкость платинового электрода в разбавленных растворах H_2SO_4 в переменном токе частоты 200 гц:

1 — 1 н.; 2 — 0,01 н.; 3 — 0,005 н.

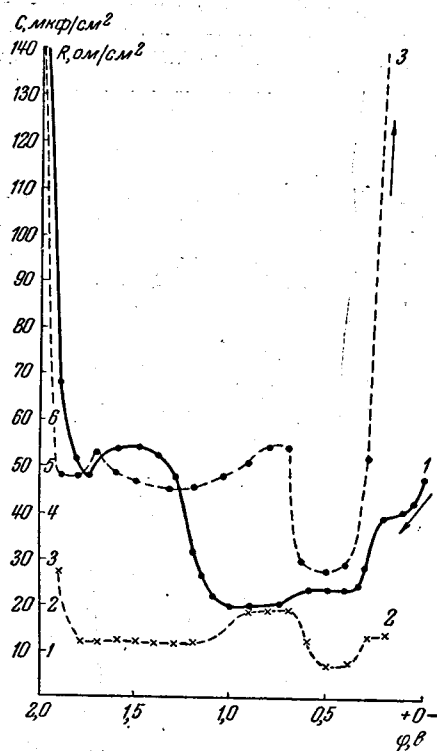


Рис. 6. Платиновый электрод в $HClO_4$:

1 — дифференциальная емкость в переменном токе частоты 200 гц; 2 — сопротивление электрода в переменном токе частоты 200 гц; 3 — дифференциальная емкость при катодной поляризации в переменном токе частоты 200 гц

но четко воспроизводимым снижением емкости до величины, несколько меньшей емкости ионного двойного слоя. Минимальное значение достигается при потенциале $+0,9$ в, соответствующем потенциалу воздушно-окисленного электрода. Рост сопротивления в минимуме емкости (рис. 3, кривая 2) указывает на малую проводимость низшего окисла платины.

Полученный эффект снижения емкости и роста сопротивления платинового электрода в наших опытах меньше, чем эффект, которого можно было бы ожидать на основании данных В. И. Веселовского и В. И. Гинзбурга, так как авторами принимались специальные меры к увеличению толщины окисного слоя.

Наибольший интерес представляет возрастающая ветвь кривой положительнее, чем $+1,0$ в. При потенциале, близком к $+1,5$ в, емкость дости-

гает максимального значения. Одновременно с возрастанием емкости наступает уменьшение омической составляющей. Повидимому, подобный ход изменения емкости и сопротивления связан с процессом дальнейшего окисления поверхности до образования высшего кислородного соединения платины, обладающего хорошей электропроводностью. Отметим, что аналогичный ход зависимости емкости и сопротивления от потенциала наблюдается при измерениях в широком диапазоне частот от 200 гц до 20 кГц (рис. 4). Это обстоятельство указывает на сравнительно большую скорость окисления поверхности платины.

Описываемый адсорбционный максимум вблизи +1,5 в, обнаруживающийся не только в крепких, но и в разбавленных растворах (рис. 5), а также и в растворах HClO_4 (рис. 6), опровергает объяснение Н. А. Федотова [12], сводившего стабильность потенциала при +1,4 в к специфическому действию надсерной кислоты. Надсерная кислота появляется в действительности лишь в значительно более анодной области, что устанавливается по максимуму при потенциале +1,8 в на кривой емкости, снятой после продолжительной анодной поляризации (больше +2,0 в).

Выделение молекулярного кислорода на платине наступает при потенциале +1,85 в. Таким образом, из измерений, проведенных в переменном токе, следует, что процессу выделения кислорода на платине предшествует образование на поверхности электрода высшего кислородного соединения. Такой вывод находит себе независимое подтверждение в исследовании механизма фотоэлектрохимических явлений на платине [10].

По измерениям емкости в разбавленных растворах серной кислоты (рис. 5) определена точка нулевого заряда платины. Оказалось, что она расположена при +0,35 в против нормального водородного электрода, т. е. на 0,55 в положительнее точки нулевого заряда ртути. Найденное положение нулевой точки согласуется с определениями, выполненными другими электрохимическими методами.

НИКЕЛЬ

Исследование свойств поверхности аноднополяризованного никелевого электрода методом переменного тока осуществлялось на воздушно-окисленных образцах никеля в 1 н. растворе щелочи.

Было установлено, что при анодной поляризации никелевого электрода в интервале потенциалов от -0,3 в до +1,8 в на его поверхности возникает ряд окислов (рис. 7, кривая 1). Так, максимум на кривой емкости, расположенный примерно на 150 мв аноднее обратимого водородного электрода, может характеризовать как процесс десорбции водорода, так и начало окисления никеля. Последнее предположение согласуется с литературными данными, показывающими, что при этом потенциале происходит образование на поверхности NiO . Судя по низким значениям емкости вблизи +0,6 в и увеличению в 4—5 раз сопротивления электрода (рис. 7, кривая 3), этот окисел обладает плохой проводимостью. Аналогичный вывод был уже сделан в одной из предшествующих работ [3] на основании анализа поведения емкостной компоненты сопротивления электрода.

Аноднее +1,0 в начинается дальнейшее окисление электрода, сопровождающееся большим ростом емкости и уменьшением омического сопротивления, что указывает на хорошую проводимость высших окислов никеля.

Максимум емкости при +1,6 в, связанный, очевидно, с образованием NiO_2 , был отчетливо выражен при измерениях током высокой частоты,

при котором не успевал проходить процесс выделения молекулярного кислорода (рис. 7, кривая 2). При более низких частотах, таких, как 200 гц, при которых возможно течение обоих процессов, этот максимум почти исчезает — перекрывается подъемом, обусловленным выделением молекулярного кислорода. Это обстоятельство указывает, что на никеле процессы окисления электрода и выделения кислорода протекают одновременно.

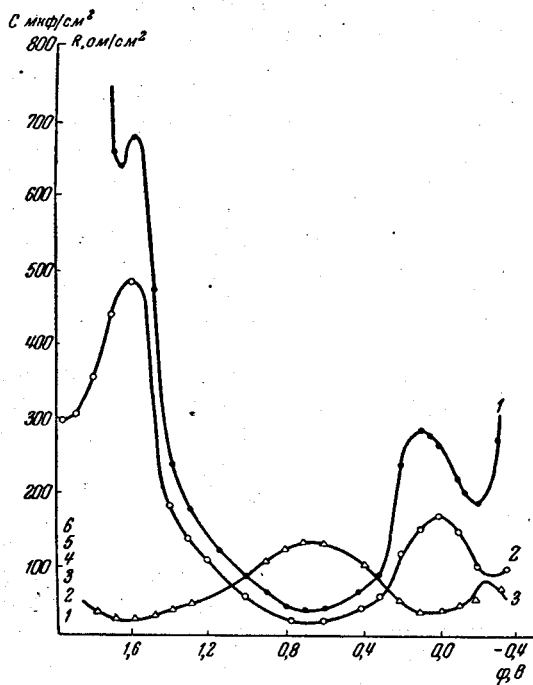


Рис. 7. Никелевый электрод в 1 н. NaOH:

1 — дифференциальная емкость в переменном токе частоты 200 гц; 2 — дифференциальная емкость в переменном токе частоты 2 кгц; 3 — сопротивление электрода в переменном токе частоты 200 гц

менно. Следовательно, можно с большой вероятностью утверждать, что выделение кислорода на никелевом аноде идет через образование и распад высших кислородных соединений.

ИЗУЧЕНИЕ СВЯЗИ МЕЖДУ СОСТОЯНИЕМ ПОВЕРХНОСТИ ПЛАТИНОВОГО ЭЛЕКТРОДА И РЕАКЦИЯМИ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ИОНОВ И МОЛЕКУЛ

Разработанный метод был применен к изучению связи между состоянием поверхности платинового электрода и реакцией окисления сернистого газа. Результаты измерений представлены на рис. 8 и 9. Кривые 1 рис. 8 и 9 показывают изменения емкости и сопротивления платинового электрода в 1 н. растворе серной кислоты. На кривых 2 рис. 8 и 9 показаны изменения емкости и сопротивления электрода после введения в раствор серной кислоты Na_2SO_3 в концентрации, приблизительно соответствующей 0,1 М/литр. На кривой 3 рис. 8 приведено изменение силы постоянного тока в процессе реакции окисления.

Изменения емкости и сопротивления электрода с потенциалом показывают, что процесс окисления начинается на 0,5 в анодное равновесного окислительно-восстановительного потенциала системы, т. е. при потенциале +0,7 в, в области начала кислородной адсорбции на поверхности платинового электрода. Окисление сопровождается резким возрастанием силы постоянного тока, поддерживающего потенциал электрода (рис. 8, кривая 3). Максимум тока достигается вблизи равновесного потенциала низшего окисла платины (+0,9 в).

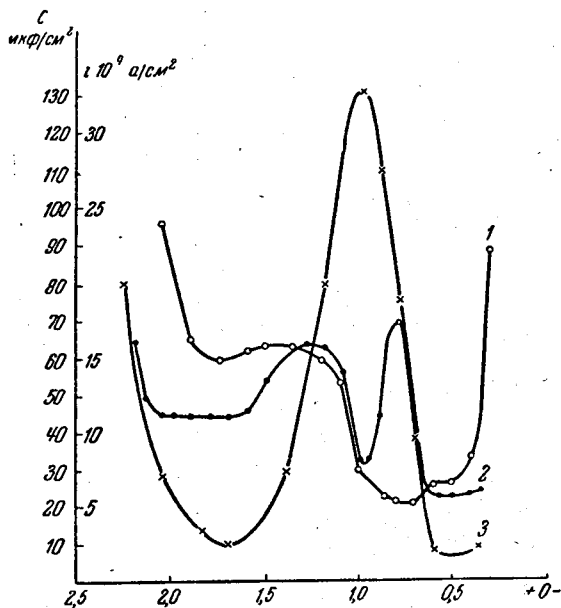


Рис. 8. Платиновый электрод в 1 н. H_2SO_4 и 1 н. $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3$:

1 — дифференциальная емкость в 1 н. H_2SO_4 в переменном токе частоты 200 гц; 2 — дифференциальная емкость в 1 н. $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3$ в переменном токе частоты 200 гц; 3 — изменение постоянного тока

На основании приведенных данных можно предположить, что сернистый газ окисляется кислородом, электрохимически адсорбированным на платине.

Особенностью поведения емкости и сопротивления электрода, измеренных в этой области, является увеличение численных значений обеих компонентов системы. Очевидно, что эти максимумы могут быть обусловлены не только появлением на границе электрод — раствор емкости и сопротивления большой величины, но и наличием явлений, связанных с концентрационной поляризацией в растворе. Экспериментально определяемое при этом омическое сопротивление характеризует также и закономерности процесса диффузии сернистого газа к поверхности электрода.

При переходе к более анодным потенциалам наблюдается интересное явление снижения скорости процесса окисления сернистого газа при доведении поляризацией поверхности платинового электрода до потенциала +1,2 в. Факт торможения процесса окисления вблизи образования высшего кислородного соединения платины выражен на кривых отчетливым

уменьшением силы постоянного тока, а также соответствующим падением величин емкости и сопротивления.

Кривые 1 и 2 рис. 8 показывают, что потенциал выделения молекулярного кислорода на платине в присутствии сернистого газа повышается примерно на 300 мв.

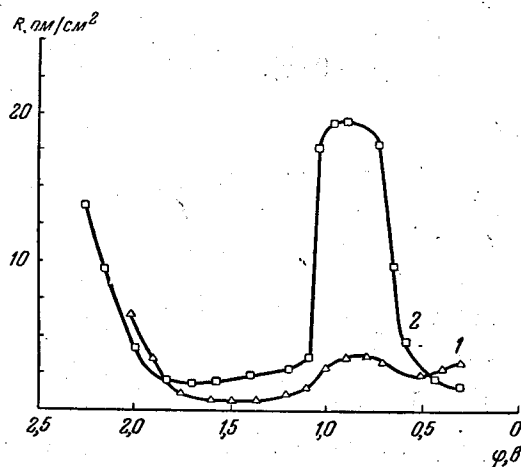


Рис. 9. Сопротивление платинового электрода в переменном токе частоты 200 гц:

1 — 1 н. H_2SO_4 ; 2 — 1 н. $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3$.

Существенной причиной указанных двух явлений может быть адсорбция сернистого газа (SO_3^{2-}) на окисленной платине.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность применения переменного тока для изучения состояния поверхности металлов при анодных процессах.

2. Установлено, что поверхность ряда металлов (Ag, Pt и Ni), окисляясь электрохимически, вначале покрывается низшими (плохо проводящими) окислами, вслед за чем происходит появление высших, хорошо проводящих поверхностных окислов. Таким образом, различные ступени поверхностного окисления металлов четко разграничиваются примененным электрохимическим методом.

3. Приведены соображения, указывающие на непосредственную связь процесса распада высших окислов и процесса выделения кислорода.

4. Изучена связь между реакцией окисления сернистого газа на платиновом электроде и состоянием поверхности электрода, причем показано, что реакция окисления идет на поверхности платины, покрытой адсорбированным кислородом с перенапряжением, достигающим до 0,5 в.

Отмечено торможение реакции окисления сернистого газа до серной кислоты при увеличении анодного потенциала выше +1,2 в. Установлено, что перенапряжение выделения кислорода на платине в присутствии сернистого газа повышается примерно на 0,3 в.

5. Уточнено положение точек нулевого заряда: на Ag нулевая точка оказалась смещенной на +0,05 в по отношению точки нулевого заряда ртути, на Pt нулевая точка оказалась смещенной на +0,55 в по отношению точки нулевого заряда ртути.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Проскурнин и А. Н. Фрумкин. *Trans. Far. Soc.*, **31**, 110 (1935); Б. В. Эршлер и М. А. Проскурнин. *Acta physicochim. URSS*, **8**, 689 (1936).
2. Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер и А. Н. Фрумкин. *ЖФХ*, **22**, 925 (1948).
3. А. А. Раков, Т. И. Борисова и Б. В. Эршлер. *ЖФХ*, **22**, 1390 (1948); Б. Н. Кабанов и Д. И. Лейкис. *ЖФХ*, **20**, 995 (1946); В. В. Скорчелетти. *Тр. Второй всесоюзной конференции по коррозии металлов*, т. 1, М.—Л., Изд. АН СССР, 1940, стр. 61.
4. П. И. Долин и Б. В. Эршлер. *ЖФХ*, **14**, 886 (1940).
5. А. А. Раков. Диссертация, Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, 1946.
6. М. А. Проскурнин. *Z. phys. Chem.*, **155** (1931); В. И. Веселовский. *ЖФХ*, **13**, 1543 (1939).
7. А. Б. Нейдинг. Диссертация, Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, 1951.
8. В. И. Веселовский. *ЖФХ*, **22**, 1302 (1948).
9. Б. В. Эршлер. Диссертация, Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, 1940; П. И. Залкинд и Б. В. Эршлер. *ЖФХ*, **25**, 565 (1951).
10. В. И. Гинзбург и В. И. Веселовский. *ЖФХ*, **24**, 366 (1950).
11. А. Н. Фрумкин и А. И. Шлыгин. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **773** (1936); К. И. Розенталь, П. И. Долин и Б. В. Эршлер. *ЖФХ*, **19**, 601 (1945).
12. Н. А. Федотов. Диссертация, Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, 1940.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова