

ЕМКОСТЬ ГЛАДКОГО ПЛАТИНОВОГО ЭЛЕКТРОДА В РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ И ЗАВИСИМОСТЬ ЕЕ ОТ ОБРАБОТКИ ЭЛЕКТРОДА

Б. Эршлер и М. Проскурнин

В последнее время были проведены обширные исследования по емкости платинированного платинового электрода¹. Эти исследования показали, что определение емкости может служить методом измерения адсорбции водорода на платине; при помощи измерения емкости удалось найти зависимость адсорбции водорода от потенциала платинированного электрода и от состава электролита.

Емкость гладкого платинового электрода также неоднократно являлась предметом исследований. Боулен² нашел, что она остается постоянной между водородным и кислородным потенциалами. Армстронг и Батлер и др.³ нашли, что при изменении потенциала от водородного к кислородному кривые заряжения при некоторых потенциалах имеют задержки, обусловленные снятием (посадкой) водорода или кислорода с поверхности платины. К сожалению, имеющиеся сейчас данные о емкости гладкого платинового электрода нельзя использовать таким образом, как это сделано для платинированного электрода, так как кривые заряжения (кривые „заряд—потенциал“) гладкого электрода, приведенные в упомянутых нами работах^{2,3}, повидимому, не отвечают равновесным состояниям электрода.

В самом деле для платинированного электрода было, например, найдено¹, что задержка кривой заряжения, соответствующая снятию водорода, уже заканчивается при потенциале $+0,3$, $+0,4$ против обратимого водородного электрода. В работах же Батлера и Армстронга задержка эта только начинается при $+0,3$. Такое различие между гладкими и платинированными электродами естественнее всего объяснить следующим образом: в случае гладких электродов для понижения влияния процессов деполяризации приходится быстро заряжать электрод, и вся шкала между водородным и кислородным потенциалом пробегается за несколько секунд. При такой скорости изменения потенциала процесс снятия водорода может не поспевать за изменением потенциала электрода. Он приобретает заметную скорость и, следовательно, обнаружится на кривой заряжения только при более анодном потенциале, чем это происходит на равновесной кривой. То же, конечно, справедливо и для остальных задержек на кривых заряжения гладкого электрода (посадка водорода, снятие и посадка кислорода).

Это не позволяет использовать имеющиеся сейчас данные о емкости гладкого электрода для определения зависимости адсорбции водорода и кислорода на гладкой платине от потенциала электрода.

В связи с этим мы провели измерения емкости гладкого электрода по методу, изложенному в работе Борисовой и Проскурнина⁴. Электроду задавался определенный потенциал и при этом потенциале

накладывался 50-периодный переменный ток, создавший на границе электрод-раствор переменную разность потенциала, не превосходившую $\pm 15 \text{ mV}$. Таким образом всегда было возможно выдерживать электрод достаточно долго при выбранном потенциале, тем самым получить стационарное состояние, отвечающее этому потенциалу, и затем измерить емкость в этом состоянии.

Результаты наших измерений до известной степени согласуются с данными для платинированного электрода, и мы считаем, что опубликование этих результатов представляет интерес.

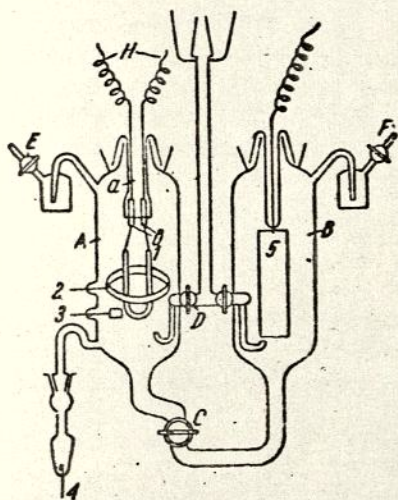


Рис. 1.

Описание прибора. Прибор (рис. 1) состоит из двух сосудов: А, в котором находится испытуемый электрод, и В, в котором находится большой платинированный электрод для очистки раствора (см. ниже). Испытуемый электрод в виде ленточки из тонкой платиновой жести (0,05 мм) с размерами 2 мм $\times$ 75 мм устроен следующим образом: в трубку а, вставляемую в сосуд А, на шлифе впаяны две толстые платиновые пластинки б; к последним приварены две толстые платиновые проволоки, к которым приварены концы ленточки, являющейся испытуемым электродом. Такое приспособление позволяет прокалить электрод внутри прибора в атмосфере водородсодержащего газа. Для прокаливания необходимо сначала вытеснить жидкость из сосуда А в В. Для этого закрывают кран Е, открывают С и F и, открыв D, впускают в А водород (или другой газ), который вытесняет жидкость в В. Когда жидкость вытеснена, кран С закрывают и, открыв Е, продолжают пропускать водород в А для полного удаления кислорода. Затем Е закрывают, открывают С и F и продолжают пропускать водород из D; последний удаляется в этих условиях через сосуд В. Теперь для прокаливания достаточно присоединить к проводам Н источник напряжения порядка 4—8 В. Испытуемый электрод почти мгновенно доводится до белого каления, причем в сосуде А не возникает большого давления, и после охлаждения жидкость не засасывалась в А (благодаря току водорода из D). В сосуде А, кроме испытуемого, имеется еще электрод сравнения 4, электрод 2, через который на испытуемый электрод накладывается переменный ток, и электрод 3, который служит электродом сравнения при изме-

рении переменной разности потенциалов⁴. Постоянную поляризацию осуществляют через большой платиновый электрод *б*, который всегда находится в атмосфере водорода.

1. Влияние очистки раствора на емкость. Измеренная этим способом емкость, как оказалось, весьма зависит от чистоты раствора. В чистых растворах емкость при потенциалах, близких к водородному (в интервале 0,2 V в положительную сторону), высока (около 1000 μF на 1 cm^2 поверхности). Если же раствор недостаточно очищен, то такое высокое значение емкости наблюдается только в первый момент погружения электрода в жидкость. Затем емкость начинает быстро падать и через несколько минут может уменьшиться в 3—4 раза. Перемешивание раствора ускоряет процесс понижения емкости. Особенно подробно это было изучено на случае соляной кислоты. Чистейшая соляная кислота Кальбаума содержит следы каких-то загрязнений, способных понизить емкость. Мы очищали кислоту, как это проводилось в рабстак Атена^{3а}, большим платинированным электродом в атмосфере водорода в течение суток и более. В очищенной таким образом кислоте высокая емкость электрода сохраняется устойчиво в течение нескольких часов.

2. Кривая емкости в 1 N HCl. Если электрод очистить нагретием в горячей хромовой смеси* и затем прокалить докрасна на воздухе, то он дает в 1 N HCl кривую емкости, изображенную на рис. 2 (кривая *а*). Форма этой кривой, как показал ряд опытов, чрезвычайно мало зависит от того, в каком направлении была пройдена кривая, а также и от того, насыщена ли жидкость водородом, кислородом или азотом.

3. Пассивный и активный электрод. Нами было обнаружено, что форма кривой емкости в HCl сильно меняется, если электрод прокалить в водороде и затем перенести в жидкость, насыщенную водородом, не приводя его по пути в соприкосновение с воздухом. Кривая емкости такого электрода также показана на рис. 2 (кривая *б*). Подъем этой кривой в водородной области, соответствующий посадке водорода, начинается при значительно более отрицательных потенциалах, чем у обычной кривой; кроме того, подъем этот невелик. Если менять потенциал этого электрода, не подвергая его более положительной поляризации, чем 0,3—0,4 V против обратимого водородного электрода, то кривая емкости сохраняет форму (*а*), и можно считать, что емкость более или менее обратимо меняется с потенциалом. Если же поляризовать электрод до потенциалов более положительных, чем 0,4—0,6 V, то при возвращении к более водородным потенциалам емкость меняется уже не по кривой (*а*), но по обычной кривой (*б*). Дальнейшее прохождение от обратимого водородного потенциала до кислородного хотя и повышает несколько емкость, но не меняет формы кривой. Электрод, дающий кривую емкости (*б*), мы будем называть пассивным, а обычный нормальный — активным. Пассивный электрод получается и при загрязнении раствора; в этом случае точно так же, после того как электрод подвергался более положительным поляризациям, чем 0,4—0,6 V, его емкость при обратном ходе меняется не по кривой (*б*), но по кривой (*а*). Если затем оставить электрод в загрязненной жидкости, то он в конце концов снова дает кривую (*б*).

* Те же результаты получаются, если очищать электрод не в хромовой смеси, а кипячением в царской водке.

Следует отметить, что как пассивный, так и активный электроды сохраняют в атмосфере H_2 обратимый водородный потенциал и после положительной поляризации возвращаются к нему достаточно быстро*.

4. Емкость активного гладкого электрода в других электролитах. Нами были проведены измерения емкости в нормальных растворах HBr , H_2SO_4 и KOH . Полученные при этом кривые приведены на рис. 3.

Обсуждение результатов

Найденные нами результаты позволяют сделать вывод, что качественно зависимость емкости электрода от потенциала для гладкой платины сходна с той же зависимостью для платины платинированной. Во всех кривых мы имеем область высокой емкости в интервале от обратимого водородного потенциала до приблизительно $+0,4$ V против него, соответствующую наличию гидридной пленки, затем емкость быстро падает до малого значения, отвечающего, вероятно, емкости двойного слоя (см. работы А. Фрумкина⁴), и затем снова наблюдается область высокой емкости, отвечающей образованию окислов.

Сходство в поведении гладкого и платинированного электрода сказывается еще и в том, что влияние электролита на кривые емкости в случае гладкого электрода качественно такое же, как и в случае платинированного. Именно интервал на шкале потенциалов, отвечающий области двойного слоя, наиболее велик в HBr и уменьшается в следующем ряду: $HBr > HCl > H_2SO_4 > KOH$.

Однако мы наблюдаем также и различие в поведении обоих электродов.

Во-первых, мы видим, что кривая емкости гладкого электрода в случае HCl поднимается в кислородной области при значительно более положительных потенциалах, чем кривая платинированного электрода (рис. 3) (гладкий электрод — кривая а; платинированный электрод — пунктирная кривая). Это различие можно объяснить двояко:

1. Гладкая платина начинает окисляться при более положительных потенциалах, чем платинированная платина.

2. Окисление платины происходит настолько медленно, что в условиях наших измерений (50-периодный ток) окислы не успевают сниматься и образовываться, и поэтому мы не обнаруживаем окисления

* Термины „активный“ и „пассивный“ для электродов из гладкой платины давно употребляются в электрохимической литературе. Активным называют электрод, на котором невелико перенапряжение водорода^{5,3,6}. Еще Гаммет обнаружил, что в результате повторной анодной и катодной поляризации перенапряжение на гладком платиновом электроде снижается. То же подтвердили Армстронг и Батлер. Боуден² нашел, что в результате повторной анодной и катодной поляризации увеличивается задержка на кривой заряжения между водородным и кислородным потенциалами. Это увеличение задержки он приписал возрастанию „активности“ электрода, подразумевая под активностью, как и другие авторы, скорость разряда водорода. Следует отметить, что во всех перечисленных работах указан путь для „активирования“ электрода, но не указано, как получить пассивный электрод.

Вводя термины „активный“ и „пассивный“ для электродов, которые изучались в нашей работе, мы оставляем пока открытым вопрос о том, означают ли „активность“ и „пассивность“ наших электродов только различную скорость разряда (ионизации) водорода или же различие этих электродов обусловлено также количеством адсорбируемого на них водорода и прочностью его связи. Измерение перенапряжения на нашей активной и пассивной поверхности показало, что перенапряжения на этих поверхностях отличаются друг от друга незначительно.

платины на кривых емкости, хотя окисление это и происходит в действительности.

Для того чтобы сделать выбор между этими объяснениями, следует произвести измерение емкости при более медленном заряде

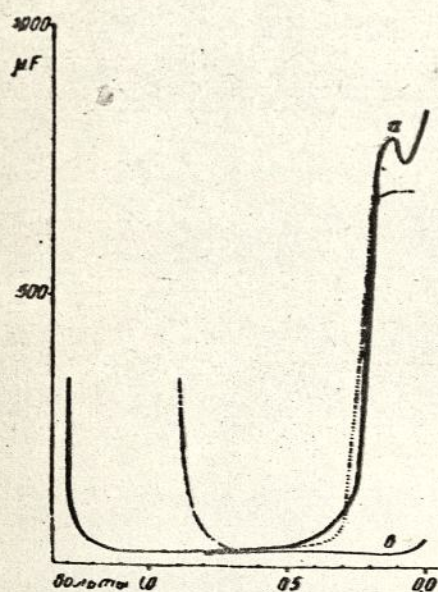


Рис. 2.

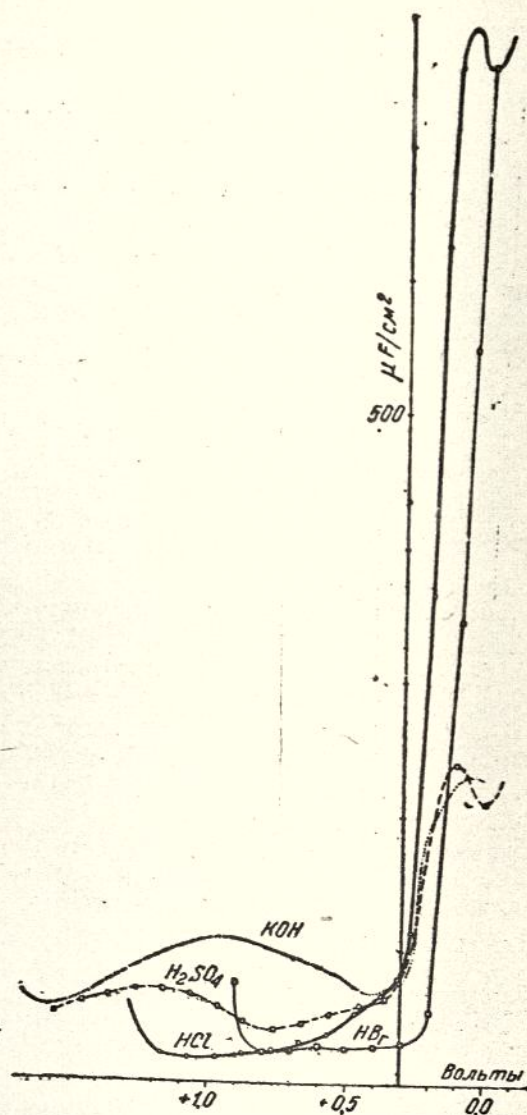


Рис. 3.

поверхности. Однако при таких медленных зарядках начинают сильно сказываться токи деполяризации, обусловленные растворенными в жидкости газами. Для устранения этой трудности мы предполагаем провести такие измерения в дальнейшем по методу „совершенно поляризуемого гладкого платинового электрода“, о котором см. ниже.

Другое различие заключается в том, что, собственно, область двойного слоя, т. е. область, в которой емкость сравнительно мало меняется потенциалом, имеется только в случае HBr. В HCl мы (в случае

активной поверхности) почти не имеем такой области минимальной емкости, ибо наблюдаемый при $-1,0$ V минимум отвечает поверхности, покрытой кислородом, как это следует из данных для платинированного электрода. В случае серной кислоты минимальная емкость в 2 раза выше, чем емкость в области двойного слоя в НВг, или минимальная емкость пассивной поверхности в HCl. Это различие можно объяснить, допустив, что в случае нашей активной поверхности, полученной на гладкой платине, мы имеем более прочно связанный водород, чем в случае платинированной поверхности; такой водород должен сниматься при более положительных потенциалах. Наличие на „гладкой“ платине более прочно связанного водорода, чем на платинированной платине, является весьма интересным фактом.

Весьма интересным является также поведение пассивного и активного электрода. Более ранний подъем кривой емкости активного электрода в водородной области может опять означать либо наличие более прочно связанного водорода, который садится при более отрицательных потенциалах, либо просто замедлением процессов посадки и снятия водорода на пассивном электроде. Точно так же низкая емкость пассивного электрода в водородной области может означать либо замедление процесса посадки водорода, либо уменьшение количества адсорбируемого водорода.

Совершенно поляризуемый электрод

Для того чтобы внести ясность в эти вопросы, следует произвести измерение емкости гладкого электрода при зарядении токами очень малой плотности. В настоящее время одним из нас (Б. Эршлером) предложен метод, позволяющий осуществить такое измерение. Метод заключается в создании „совершенно поляризуемого электрода“ из гладкой платины. Электрод помещается в сосуд, содержащий столько жидкости, что количества газов, которые она способна растворить, оказываются весьма малыми по сравнению с емкостью электрода. Как уже выяснено, в настоящее время такой электрод почти не имеет утечек и является практически совершенно поляризуемым.

Так, нетрудно получить электрод, для которого токи деполяризации не превышают 10^{-9} А, причем поверхность этого электрода равна 1 см². В настоящее время ведется работа с таким электродом и результаты ее будут помещены в следующем сообщении.

Выводы

Было показано, что емкость гладкого платинового электрода чрезвычайно зависит от чистоты раствора и состояния электрода. Прокаливание в водороде дает электрод с малой емкостью в водородной области. Ход кривой емкости гладкой платины в различных электролитах сходен с ходом кривой для платинированной платины. Различия в кривых гладкого и платинированного электрода, наблюдаемые главным образом в кислородной области, объясняются, вероятно, медленностью процессов посадки и снятия кислорода. Описанный метод измерения емкости гладкого платинового электрода.

Считаем приятным долгом выразить благодарность А. Н. Фрумкину, которому принадлежит идея этой работы и научное руководство при ее осуществлении.

Москва,
Физико-химический
институт им. Карпова,

Поступило в редакцию
26 июня 1936 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Slygin u. Frumkin, Sow. Phys. 4, 246, 1933; Доклады Академии наук СССР, 1934; Acta Physicochimica URSS 3, 731, 1935; 4, 911, 1936.
2. Bowden, Proc. Roy. Soc. (A) 125, 446, 1923; Bowden a. Rideal, ibidem 120, 53, 80, 1928.
3. Butler a. Armstrong, Proc. Roy. Soc. (A) 143, 89, 1933; 137, 604, 1932; Armstrong, Himsworth a. Butler, ibidem 143, 89, 1933.
- 3a. Aten, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46, 417, 1927.
4. Borissowa u. M. Proskurnin, Acta Physicochimica URSS 4, 819, 1936.
5. Hammet, J. Am. Chem. Soc. 46, 7, 1924.
6. Volmer, Z. physik. Chem. (A), 172, 429, 1935.