

ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ ЕМКОСТЬ ГЛАДКОГО ЗОЛОТОГО ЭЛЕКТРОДА

Г. Деборин и Б. Эршлер

За последнее время в ряде работ с платиновым электродом [1], проведенных под руководством А. Н. Фрумкина, было показано, что, пользуясь поляризационными кривыми, можно детально изучить строение двойного слоя на поверхности раздела электрод/раствор и роль адсорбированных на электроде атомов в установлении скачка потенциала на этой границе. Поляризационная методика, разработанная для платинированного и гладкого платинового электродов, позволяет определять ничтожные количества адсорбированных на поверхности металла атомов водорода и кислорода. Это открывает большие возможности для изучения свойств металлов, когда электрохимическое поведение последних определяется адсорбированными на них газами. Естественно, что результаты, найденные при изучении платинового электрода, вызвали необходимость приложить накопленный теоретический и экспериментальный материал к изучению состояния поверхности других металлов.

В качестве первого объекта для исследования нами было взято золото, являющееся представителем группы металлов, у которых разность потенциалов металл/раствор определяется в значительном интервале адсорбированными на их поверхности электрохимически-активными газами и к которым можно полностью прилагать разработанные для платины методы исследования.

Адсорбционные свойства поверхности золота непосредственно почти не изучены. Однако, на основании некоторых косвенных данных, можно составить представление об адсорбции водорода и кислорода на золоте.

Изучение золотого электрода до последнего времени было связано, главным образом, с вопросами его анодной пассивности. В ряде работ Шотт и Вальтона, Мюллера и других [3] было детально изучено поведение золотого анода в разных электролитах и влияние различных факторов на его пассивность. Хотя взгляды на механизм анодной пассивации золотого анода у некоторых авторов расходятся, тем не менее все они полагают, что пассивность золотого анода вызывается образующейся на его поверхности (при достаточно анодных потенциалах) окисной пленкой. В этих работах золото поляризовалось большими плотностями тока до значительных анодных потенциалов, так что состояние поверхности электрода было далеко от равновесного. Армстронг, Батлер и Гимсворт [4, 5], применяя к золоту разработанную ими для платины методику, показали, что образование окислов начинается при определенном потенциале, причем в щелочных растворах, даже после длительной поляризации, степень окисления электрода не больше той, которая отвечает монослою кислородных атомов на поверхности. Они же указали, что предварительная обработка электрода существенно сказывается при его последующей поляризации, что находится в согласии с более ранними исследованиями Юста и Березовского [6].

Большой интерес представляют исследования перенапряжения водорода на золоте. Принг [7], а затем Фольмер и Вик [8] получили на золоте обратимый водородный электрод и, измерив перенапряжение

водорода, показали, что оно на золоте больше, чем на платине, и меньше, чем на никеле и меди.

Питчу и Джозефи [9] удалось непосредственным воздействием атомарного водорода на золотую фольгу получить различимый глазом гидрид белого цвета. Этот гидрид может существовать лишь короткое время при комнатной температуре на воздухе и в атмосфере водорода.

Некоторое представление об адсорбционной способности поверхности золота может дать изучение его каталитических свойств. Последние, однако, выражены у золота весьма слабо. Реакция гидрирования золото не катализирует совсем, что, по мнению некоторых авторов [10], объясняется тем, что золото не дает промежуточных лабильных соединений с водородом. Из других каталитических реакций на золоте известны: разложение аммиака [11], иодоводорода [12] и перекиси водорода [13], а также окисление окиси углерода [14].

В настоящей работе методом поляризационной емкости были исследованы свойства поверхности золота в растворах электролитов, что является восполнением известных пробелов, имеющих в наших знаниях о золотом электроде.

Экспериментальная часть

Поляризационные измерения на гладком золотом электроде проводились по методу, описанному ранее [2] и примененному для изучения поляризационной емкости гладкого платинового электрода. На рис. 1 изображена ячейка, в которой проводились измерения. В отличие от первых конструкций этого прибора настоящая ячейка снабжена двумя шлифами, между которыми находится в капилляре испытуемый электрод. В раствор электролита, омывающий верхний шлиф *A*, т. е. в чашечку *B*, опускается сифон большого водородного электрода. В раствор электролита, омывающий нижний шлиф *Б*, опускается сифон, соединенный также при помощи сифона, опускаемого в чашечку *Г*, с другим водородным электродом, служащим для поляризации. Введение второго шлифа *Б*, а следовательно, разграничение функций вспомогательного электрода и электрода сравнения, позволило избежать введения поправок на падение потенциала в шлифе, а также обеспечило возможность легкого промывания капилляра проточной водой. Электродом служил кусок спектрально чистой золотой проволоки (фирмы Гереус) диаметром около 1 мм с видимой поверхностью, равной 0,72 см². Электрод упирался в тонкую платиновую проволочку *Д*, впаянную по диаметру капилляра и служащую для подведения тока к электроду. Измерения потенциала против обратимого водородного электрода (в том же растворе) осуществлялись с помощью квадрантного электрометра с точностью до 2—3 мВ. Поляризационные измерения, как правило, проводились током $1,6 \cdot 10^{-7}$ А.

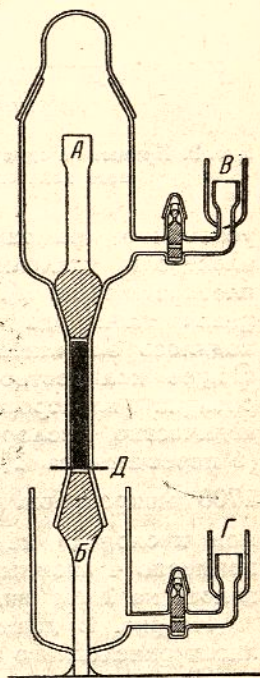


Рис. 1. Ячейка для поляризации электрода

Растворы электролитов готовились из тщательно очищенных кальбумовских реактивов и подвергались длительной очистке на большом свежеплатинированном платиновом электроде в атмосфере водорода.

Непосредственно перед опытом водород удалялся из раствора пропусканием тока азота, пропущенного для очистки через ловушку, погруженную в стакан с жидким воздухом. Электрод перед каждым опытом очищался травлением в горячей царской водке с последующим многократным промыванием его дважды дистиллированной водой.

Результаты измерений

Связывание кислорода на золоте при высокой температуре. Мы воспользовались описанным методом прежде всего для определения количества кислорода, связанного на поверхности золота при высокой температуре, а также тех потенциалов, при которых в разных электролитах происходит снятие этого кислорода. Для

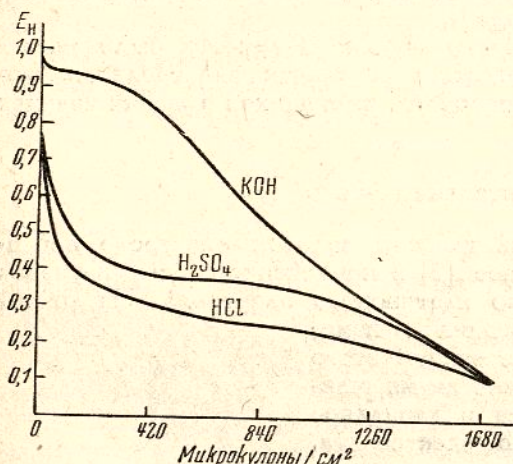


Рис. 2. Кривые катодной поляризации окисленного золотого электрода

этой цели испытываемая золотая проволока прокаливалась при 900°C в течение 5 мин. в кварцевой трубке на воздухе, после чего она в атмосфере азота переносилась в ячейку, наполненную раствором электролита, насыщенного азотом. Потенциал обработанного таким образом электрода (против обратимого водородного электрода в том же растворе) оказывается равным примерно $0,75\text{--}0,95\text{ В}$. Затем электрод катодно поляризовался током $1,6 \cdot 10^{-7}\text{ А}$. На катодную поляризацию электрода до значения потенциала на $50\text{--}70\text{ мВ}$ положительнее обратимого водородного электрода требуется 1000 микрокулон. Остатки кислорода, не успевшего при такой скорости поляризации удалиться с поверхности электрода, удалялись с нее последующей поляризацией при меньшей плотности тока. Для того чтобы добиться полной устойчивости потенциала электрода вблизи обратимого водородного потенциала, приходилось затратить еще в общей сложности около 200 микрокулон. Общее количество электричества, пропущенного при катодной поляризации электрода, равнялось 1200 микрокулон. Таким образом количество кислорода, связанного электродом за 5 мин. при 900°C (в пересчете на 1 см^2 видимой поверхности электрода), эквивалентно 1700 микрокулон. Это составляет $\frac{1}{2} \cdot \frac{1700 \cdot 6,06 \cdot 10^{23}}{96480 \cdot 10^5} = 5,33 \cdot 10^{15}$ атомов кислорода на 1 см^2 видимой поверхности электрода и отвечает примерно 4 атомным слоям кислорода, если считать, что число атомов золота на 1 см^2 видимой поверхности электрода равно $1,262 \cdot 10^{15}$.

На рис. 2 даны кривые катодной поляризации в разных электролитах окисленного при высокой температуре золотого электрода.

По оси ординат отложены потенциалы против обратимого водородного электрода в том же растворе, по оси абсцисс — количество электричества в микрокулонах на 1 см^2 видимой поверхности электрода. На рис. 2 ясно видно, что потенциал снятия кислорода весьма различен в щелочи и в кислотах. В кислотах он расположен более катодно, чем в щелочи, что свидетельствует о большей прочности связи кислорода с поверхностью золота в первом случае, чем во втором. Факт более легкого снятия кислородной пленки в щелочах находится в полном согласии

с издаваемыми ниже результатами измерения поляризационной емкости, из которых следует, что кислородная пленка образуется в щелочах труднее, чем в кислотах. Оба эти факта указывают на способность окисленной поверхности золота связывать анионы. Такие явления известны для золей золота, в которых на поверхности частиц образуются оксихлориды.

Кривые заряжения золотого электрода. Кривые заряжения золотого электрода наиболее подробно изучены нами в 1 *N* растворе H_2SO_4 . Снятие кривых заряжения начиналось непосредственно после удаления с поверхности электрода всего адсорбированного им на воздухе кислорода. Электрод выдерживался некоторое время при потенциале на 50–70 мВ положительнее обратимого водородного, после чего начиналась анодная поляризация. Потенциал электрода измерялся через каждую минуту. При плотности тока, равной $2,2 \cdot 10^{-7}$ А/см², время, необходимое для снятия кривой заряжения, не превышало 1 часа.

Для того чтобы исследовать, является ли состояние поверхности электрода при поляризации равновесным, был изучен эффект прерывания поляризующего тока в разных частях кривой заряжения, а также сняты кривые обратной (катодной) поляризации. Совокупность полученных при этом данных позволяет сделать ряд заключений о состоянии поверхности электрода при разных потенциалах. Кривая, приведенная на рис. 3, является типичной для 1 *N* раствора H_2SO_4 .

Из этой кривой легко подсчитать, что общее количество электричества, необходимое для изменения потенциала электрода от значения, близкого к обратимому водородному, до значения, близкого к обратимому кислородному потенциалу, равно 480 микрокулон. В самом начале (до потенциала 0,28 В) прямой и обратный ход кривых полностью совпадают, а после прерывания поляризующего тока не происходит значительного изменения потенциала со временем¹. Прерывание поляризующего тока при более анодных значениях потенциала сопровождается все более сильным изменением потенциала, и при этом между катодной и анодной кривыми увеличивается петля гистерезиса². Эти явления с несомненностью указывают на то, что при достаточно анодных потенциалах состояние поверхности электрода все более отклоняется от равновесного. Аналогичные явления были в свое время детально изучены Шлыгиным в случае платинированного и Эршлером в случае гладкого платинового электродов, причем было показано, что отклонение от равновесного состояния и, в частности, появление петли гистерезиса между анодной и катодной ветвями поляризационных кривых связано с наступлением окисления электрода. Скорость этого процесса, как известно, весьма мала, вследствие чего образование окисной пленки не успевает следовать за изменениями потенциала электрода, что и приводит к возникно-

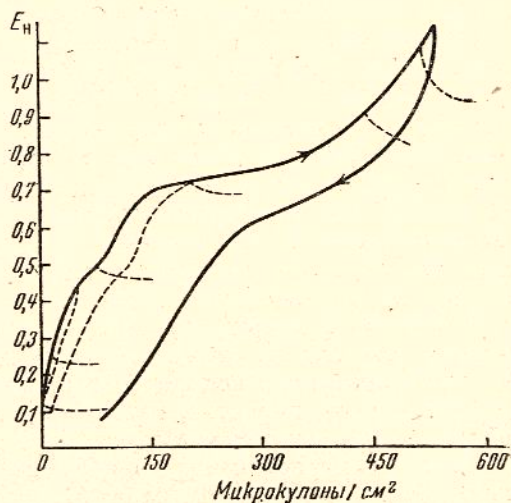


Рис. 3. Кривая заряжения в 1 *N* H_2SO_4

¹ Ход потенциала со временем после прерыва поляризующего тока показан пунктирными горизонтальными линиями.

² На рис. 3 пунктиром показаны катодные кривые, снятые, начиная от потенциалов 0,45 и 0,73 В.

вению петли гистерезиса. Следует полагать, что и в случае золотого электрода появление значительной петли гистерезиса между анодными и катодными ветвями поляризационных кривых связано с окислением поверхности золотого электрода. В этом случае задержка потенциала при 0,75—0,85 V должна быть приписана кислороду. Снятие кислорода, связанного золотом на воздухе при 900° C, происходит при более низких потенциалах, как это было показано выше, что свидетельствует о более прочной связи этого кислорода с поверхностью золота. Количество связанного кислорода, согласно этим кривым, колеблется от 0,5 до 1 атомного слоя. Необходимо также отметить, что линейная часть этой задержки расположена в меньшем интервале потенциалов, чем на платине. За линейной частью кривой наступает более быстрый подъем.

Задержка анодной кривой, расположенная при потенциале 0,45—0,55 V, может быть, вообще говоря, связана как с адсорбцией водорода, так и с адсорбцией кислорода. Решить этот вопрос совершенно однозначно, пользуясь только описываемым нами методом, не представляется возможным. Несколько бо́льшая обратимость этой части кривой дает возможность предположить, что эта задержка связана с весьма прочно сидящим на поверхности электрода водородом. Длина этой задержки эквивалентна 50 микроулонам, что отвечает примерно 0,3 атомного слоя водорода при пересчете на видимую поверхность электрода. Принимая, что эта задержка действительно обусловлена связанным на электроде водородом, следует подчеркнуть, что водород этот связан с поверхностью весьма прочно, так как он снимается лишь при потенциалах $+400$ — $+500$ mV против обратимого водородного электрода. Большой прочностью связи и объясняется, вероятно, пассивность связанного на поверхности золота водорода при разных каталитических реакциях.

Емкость первой части кривой, где наблюдается очень быстрый рост потенциала со временем, равна 70 микрофарад/см² видимой поверхности электрода. Если поверхность золота при этих потенциалах заряжена положительно, то емкость двойного слоя должна примерно равняться этой величине. Если же поверхность заряжена отрицательно, то емкость двойного слоя будет в несколько раз меньше. Таким образом, в зависимости от положения нулевой точки заряда поверхности золота, эта часть кривой может соответствовать или полному отсутствию водорода на золоте или же наличию некоторого количества водорода, который снимается (садится) равномерно во всем этом интервале потенциалов.

Влияние окисления на форму поляризационных кривых. Многократное последовательное снятие поляризационных кривых показало, что если не осуществлять особой стандартизации поверхности электрода перед опытом, то добиться воспроизводимости кривых не удастся вследствие все увеличивающегося искажения их формы. Иными словами, предистория электрода и, в частности, степень его предварительного окисления существенно влияет на форму и длину кривой заряжения, снимаемой после удаления кислорода, связанного на поверхности электрода в результате его окисления.

На рис. 4 приведена серия кривых заряжения гладкого золотого электрода в 1*N* растворе H₂SO₄, причем каждая последующая кривая относится к электроду, подвергнутому более длительному окислению, чем предыдущая. На осях ординат здесь отложены те же величины, что и на других чертежах. Самая длинная кривая заряжения 1, имеющая большую задержку при потенциале 0,75—0,8 V, получена после прокаливания электрода в атмосфере водорода. Обработанный таким образом электрод без соприкосновения с воздухом перебрасывался в атмосфере водорода в ячейку, наполненную раствором, насыщенным водородом. Кривая 2 относится к электроду, окисленному при 900° C на воздухе в течение 5 мин., кривая 3—15 мин., кривая 4—30 мин. и кривая 5—120 мин. Во всех этих случаях водород из раствора электролита предварительно

вытеснялся азотом, пропущенным для очистки через змеевик, погруженный в стакан с жидким воздухом. Перебрасывание электрода в ячейку осуществлялось также в атмосфере азота. На рис. 5 приведены аналогичные кривые для 1 *N* раствора HCl, а на рис. 6 — для 1 *N* раствора KOH.

Кривые на рис. 4, 5, 6 показывают, что чем более был окислен электрод предварительно, тем короче получается кривая заряжения, причем в первую очередь на ней сокращается длина кислородной задержки и исчезает задержка при потенциале 0,45—0,55 В. Кривая заряжения золотого электрода, прокаленного при 900° С в течение 2 часов на воздухе, имеет почти линейный ход на всем своем протяжении и характеризуется полным отсутствием каких-либо задержек. На прохождение всего интервала потенциалов в этом случае требуется всего 120—150 микроулон. Возврат

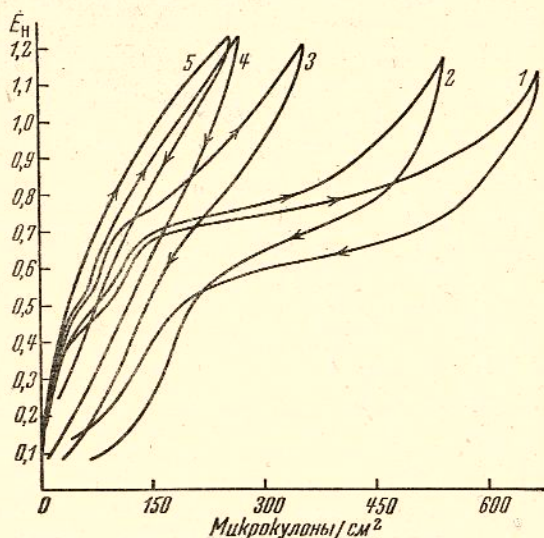


Рис. 4. Кривые заряжения в 1 *N* H₂SO₄

к первоначальной форме поляризационной кривой возможен только в том случае, если электрод прокалить длительное время при 800—900° С в токе водорода. Обработанный таким образом электрод вновь дает кривую заряжения 1, и с ним можно повторить опять весь описанный цикл измерений. Прокаливание в водороде является, таким образом, той стандартной обработкой электрода, которая позволяет получать воспроизводимые данные.

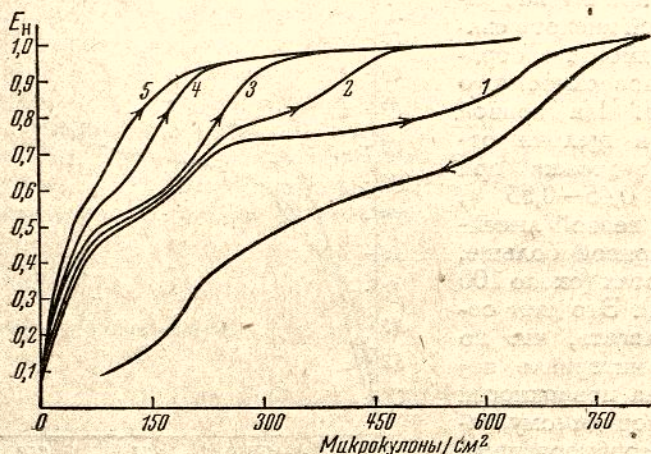


Рис. 5. Кривые заряжения в 1 *N* HCl

Указанное выше явление, заключающееся в искажении формы кривых заряжения, в зависимости от степени предварительного окисления электрода, можно объяснить следующим образом.

При прокаливании золота на воздухе на его поверхности образуется крепко связанный кислород, который не снимается при катодной поляризации электрода до обратимого водородного потенциала. Количество

такого крепко связанного кислорода растет с увеличением времени окисления и лишь длительное прокаливание электрода в токе водорода восстанавливает покрывающую его поверхность окисную пленку. Кислород, связанный прочно на поверхности электрода, заполняет ее, в результате чего при последующем снятии кривых заряжения способность электрода адсорбировать газы снижается.

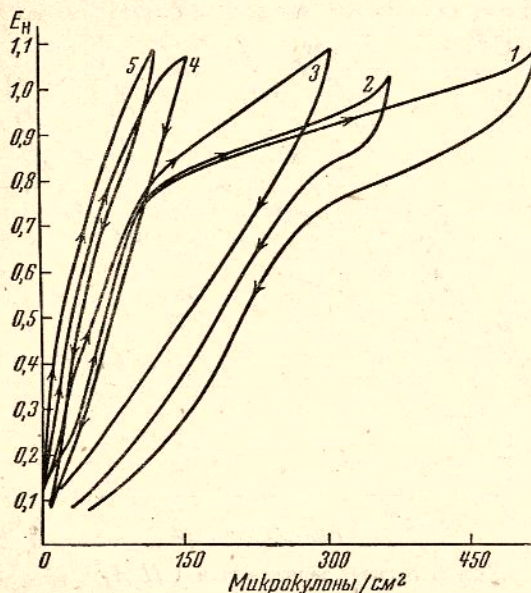


Рис. 6. Кривые заряжения в 1 N KOH

Сравнение кривых заряжения золотого электрода в разных электролитах дано на рис. 7. Все приведенные после прокаливания электрода на воздухе при 900°C в течение 5 мин., причем предварительно электрод прокаливался в водороде. Из сопоставления этих кривых следует, что существенного различия кривых в серной и соляной кислотах не наблюдается. Анионы заметно не влияют на форму кривых до потенциала $0,75 \text{ V}$. Задержка потенциала при 1 V на кривой в соляной кислоте связана, повидимому, с образованием поверхностного оксихлорида. На кривой заряжения в щелочи отсутствует задержка при потенциале $0,45\text{--}0,55 \text{ V}$, но емкость первой линейной части кривой больше, чем в кислотах (около 100 микрофарад). Это дает основание полагать, что во всем этом интервале потенциалов на поверхности электрода, повидимому, находится адсорбированный водород. Окисление в щелочи наступает при более анодных потенциалах, чем в кислотах, что находится в полном согласии с тем фактом, что кислородная пленка в щелочи снимается легче, чем в кислотах, как это было показано выше.

Оба эти факта свидетельствуют о связывании анионов поверхностью окисленного золота.

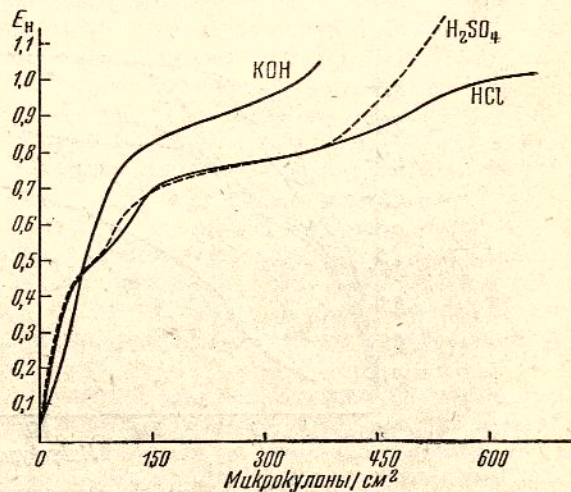


Рис. 7. Кривые заряжения золотого электрода в разных электролитах

Выводы

1. Методом емкости определено количество кислорода, связанного на поверхности золота при его прокаливании при 900°C на воздухе, а также интервалы потенциалов, при которых происходит снятие этого кислорода в различных электролитах.

2. Получены кривые заряжения гладкого золотого электрода в 1*N* растворах H_2SO_4 , HCl и KOH . Дано возможное истолкование различных частей кривых заряжения.

3. Установлено, что предварительное окисление электрода приводит к искажению формы кривых заряжения, снимаемых после тщательной катодной поляризации электрода. Это явление истолковано как результат прочного связывания кислорода на поверхности золота при его окислении при высоких температурах. Кислород, связанный таким образом, не может быть снят при последующей катодной поляризации электродов до обратимого водородного потенциала. Следствием этого является уменьшение способности поверхности золотого электрода связывать газы при последующей анодной поляризации.

4. Количество кислорода, салящегося при анодной поляризации на поверхности электрода, в значительной степени освобожденной от прочно связанного кислорода, колеблется от 0,5 до 1 атомного слоя, причем в своей анодной части кривые существенно отличаются от платины тем, что их линейная часть расположена в меньшем интервале потенциалов (особенно в кислотах), а за линейной частью наступает более быстрый подъем.

5. Кислород, связанный на поверхности золота, легче снимается в щелочах, чем в кислотах, а садится в щелочах труднее, что говорит о связывании анионов поверхностными окислами золота. Чем более окислена предварительно поверхность золота, тем труднее садится кислород при анодной поляризации.

6. Задержка потенциала при 0,45—0,55 V может быть приписана и водороду и кислороду. Если принять, что эта задержка вызывается наличием водорода, то надо полагать, что он связан на поверхности золота очень прочно. Количество его доходит до 0,3 атомного слоя. Задержка эта также заключена в меньшем интервале потенциалов, чем водородная задержка на платине.

7. Анионы не влияют заметно на наклон кривых заряжения при потенциалах, близких к обратимому водородному.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить глубокую признательность А. Н. Фрумкину за повседневный интерес к нашей работе и участие в обсуждении ее результатов.

Москва

Физико-химический институт
им. А. Я. Карпова

Лаборатория поверхностных явлений

Поступило в редакцию
27 марта 1940 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Шлыгин, Фрумкин, *Acta Physicochimica URSS*, **3**, 791, 1935; Шлыгин, Фрумкин, Медведовский, *Acta Physicochimica URSS*, **4**, 911, 1936; Фрумкин, Шлыгин, *Известия АН СССР*, **773**, 1936; Эршлер, Проскурнин, *Журнал физич. химии*, **8**, 689, 1936; Эршлер, Деборин, Фрумкин, *Известия АН СССР*, **5**, 1065, 1937; Эршлер, Фрумкин, *Trans. Farad. Soc.*, **31**, 4, 1939; Долин, *Журнал физич. химии* (в печати); Шлыгин, Разумовская, Розенталь, *Журнал физич. химии*, **13**, 1079, 1939; Эршлер, *Журнал физич. химии*, **13**, 1092, 1939.
2. Эршлер, *Acta Physicochimica URSS*, **7**, 327, 1937.
3. Schutt, Walton, *Trans. Farad. Soc.*, **28**, 740, 1932; Schutt, Walton, *Trans. Farad. Soc.*, **30**, 914, 1934; Schutt, Walton, *Trans. Farad. Soc.*, **31**, 636, 1935; Schutt, Walton, *Trans. Farad. Soc.*, **29**, 1209, 1933; Schutt, Stirrup, *Trans.*

- Farad. Soc., 34, 806, 1930; Pearson, Butler, Trans. Farad. Soc., 28, 471, 1932; Müller, Trans. Farad. Soc., 31, 1291, 1935; Müller, Low, Trans. Farad. Soc., 26, 635, 1930; Cohen, Jacobson, Z. anorg. Chem., 55, 321, 1907; Jirsa, Jellinek, Z. Elektrochem., 30, 286, 1924; Jirsa, Buryanek, Z. Elektrochem., 29, 126, 1923.
4. Armstrong, Butler, Trans. Farad. Soc., 30, 1173, 1934.
 5. Armstrong, Butler, Himsforth, Proc. Roy. Soc., 143, 89, 1934.
 6. Just, Beresowsky, Z. Elektrochem., 15, 297, 1909.
 7. Pring, Z. Elektrochem., 19, 255, 1913.
 8. Volmer, Wick, Z. physik. Chem., 172, 429, 1935.
 9. Pietsh, Josephy, Naturwiss., 19, 737, 1931.
 10. Green, Industrial Catalysis Macmillan, 1928.
 11. Dulong, Thenard, Ann. chim. Phys., 23, (2), 440, 1823.
 12. Hinshelwood, Prichard, J. Chem. Soc., 127, 1552, 1925.
 13. Weiss, Trans. Farad. Soc., 31, 1547, 1935.
 14. Finch, Stimson, Proc. Roy. Soc., 144, 320, 1934.