

АДСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА НА ПЛАТИНЕ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПО КРИВЫМ ЗАРЯЖЕНИЯ

Ц. И. Залкинд и Б. В. Эршлер

Адсорбция водорода на платиновом электроде изучалась электрохимическими методами в ряде работ школы А. Н. Фрумкина, причем удалось исследовать, с одной стороны, свойства [1—4] равновесного адсорбированного слоя; с другой — кинетику электрохимической адсорбции водорода [5]. Применение тех же приемов к исследованию окисных слоев на платине затруднено из-за медленности их образования [6,7]. Однако ряд особенностей, характерных для процесса поляризации платины при потенциалах окисления, был выявлен в упомянутых работах. В частности, было показано, что при анодной поляризации на кривой заряжения в области окисления наблюдается задержка с довольно крутым наклоном, так что, повидимому, при этом не образуются фазовые окислы платины. Вместе с тем из необратимости кривых заряжения в этой области следовало, что состояние образующихся окислов было далеко от равновесного даже при весьма слабых поляризующих токах. Независимо от этих исследований, в зарубежной литературе [8—10] делались попытки использовать кривые заряжения, снятые при больших плотностях тока, для определения свойств образующихся при поляризации окислов платины, причем последние рассматривались как обычные фазовые окислы. В свете упомянутых выше данных очевидна ошибочность такой трактовки кривых быстрого заряжения при потенциалах окисления. С другой стороны, ясно, что, хотя кривые заряжения в области окисления не характеризуют свойств равновесного адсорбированного слоя, исследование влияния плотности тока на их форму может дать ценные сведения о кинетике и механизме его образования. Мы попытались использовать здесь эту возможность, измерив кривые заряжения платины при больших плотностях тока.

Экспериментальная часть

На рис. 1 изображены ячейка и схема установки, применявшиеся нами для быстрого снятия кривых заряжения короткими импульсами постоянного тока. От батареи *БА* (225 В) при замкнутых ключах 1 и 2 и разомкнутом ключе 3 ток шел по пути, указанному сплошными стрелками, через конденсатор C_2 (~70 μF), ячейку, конденсатор C_1 (0,6—0,5 μF) и лампу *I* (6ж7) до тех пор, пока конденсатор C_1 не заряжался до потенциала батареи *БА*. Количество электричества, проходящее при этом через ячейку, можно было дозировать, варьируя емкость C_1 . Сила тока в цепи определялась величиной напряжения, приложенного к управляющей сетке лампы *I*. Хотя по мере заряжения конденсатора C_1 анодное напряжение, приложенное к лампе *I*, падает, сила тока практически оставалась постоянной, ибо анодный ток этой лампы мало зависит от величины анодного напряжения.

Через лампу *II* (также 6ж7) ток не шел, так как при разомкнутом ключе 3 на ее управляющую сетку подается отрицательное запирающее напряжение в 100 В. При замыкании ключа 3 и размыкании ключей 1 и 2 (ключи 1, 2 и 3 представляли собой части одного переключателя, так что все переключения осуществлялись одновременно) лампа *II* отпиралась, и заряды, накопившиеся на конденсаторе C_1 , стекали через нее, ячейку и конденсатор C_2 , при этом через электрод проходило такое же количество электричества, как и при заряжении конденсатора C_1 , но ток шел в обратном направлении (путь тока обозначен пунктирными стрелками). Сила этого тока также задавалась при помощи лампы *II*. Изменение потенциала электрода при заряжении через усилитель *IV* подавалось на пару дефлекторных пластин (*В*) катодного осциллографа и вызывало смещение его зайчика по вертикали. На вторую

пару пластин Γ подавалось через усилитель III изменение потенциала на обкладках конденсатора C_2 , возникающее при зарядке или разряде; в результате зайчик двигался в горизонтальном направлении равномерно справа налево или слева направо, в зависимости от направления тока в цепи. Таким образом, зайчик чертил кривую зависимости потенциала электрода от времени или от количества пропущенного электричества, т. е. кривую зарядки, которая фотографировалась. На типичной осциллограмме (рис. 2), кроме катодной (верхняя) и анодной (нижняя) кривых зарядки, видны три калибровочные горизонтальные прямые, отстоящие

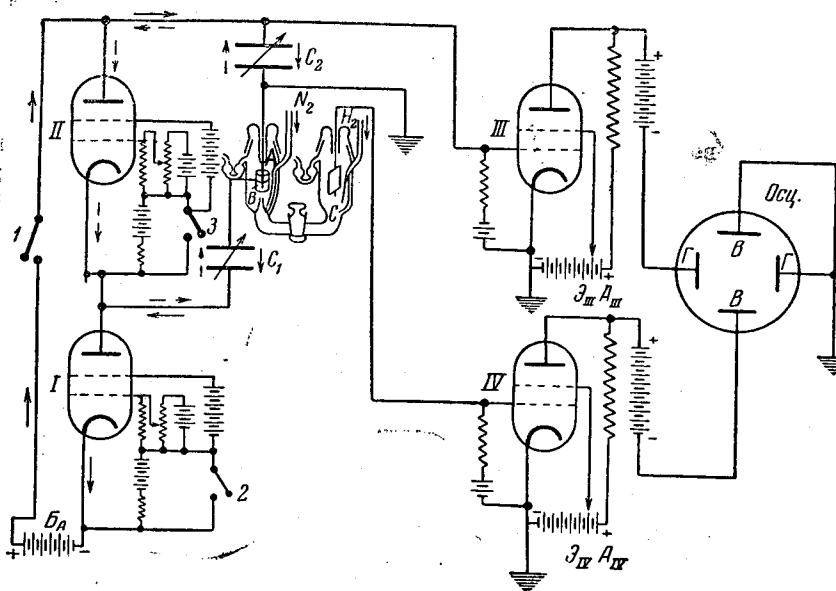


Рис. 1. Прибор и схема измерительной установки

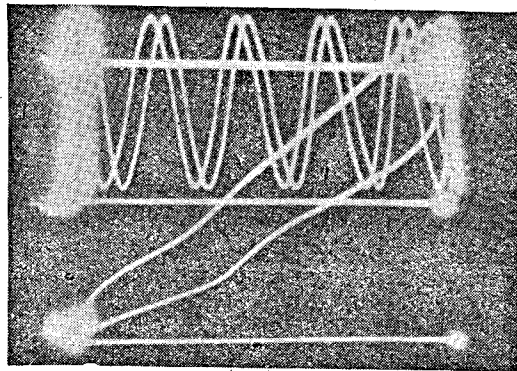


Рис. 2

друг от друга по оси потенциалов на $0,5 \text{ V}$, и синусоидальная кривая, представляющая собой развернутые во времени колебания 50-периодного переменного тока, которая служила для калибровки оси времени. Точность измерения потенциалов на описанной выше установке составляла 10 mV *

* Испытуемым электродом служила гладкая платиновая проволока (электрод A рис. 1), видимая поверхность которой равнялась $0,16 \text{ cm}^2$. Он очищался травлением

* При конструировании этой установки нам была оказана большая помощь Н. А. Федотовым, которому мы здесь выражаем свою благодарность.

в горячей царской водке и прокаливанием в кварцевой пробирке в пламени паяльной горелки. Непосредственно перед измерениями электрод восстанавливался в течение 30 мин. замыканием на водородный электрод *C*. Вспомогательным электродом при поляризации служил платинированный платиновый цилиндр *B*. Электродом сравнения служил обратимый водородный электрод *C* в том же растворе. Применяемый для приготовления растворов химически чистый сульфат натрия дважды перекристаллизовывался и прокаливался при температуре 600—700° С. Серная кислота готовилась растворением серного ангидрида в дважды перегнанной воде. Щелочные растворы готовились из химически чистой щелочи. Все применяемые растворы очищались в течение 3—4 час. над платинированной платиной в атмосфере водорода. Измерения проводились в атмосфере азота, очищенного от следов кислорода [11] пропусканием над нагретой до 200° С мелкодисперсной медью, нанесенной на кизельгур. Сила применяемых токов менялась от $2,5 \cdot 10^{-5}$ до $6,8 \cdot 10^{-3}$ А, а время зарядки соответствовало от нескольких секунд до нескольких сотых секунды. Электрод доводился до определенного значения потенциала, выдерживался при этом потенциале в течение 10 мин., затем заряжался коротким импульсом тока до нужного значения потенциала. При анодном зарядке электрода сразу же вслед за анодной кривой снимались катодная кривая зарядки той же силой тока. Кривые зарядки, полученные в течение одного опыта, имели хорошую воспроизводимость. От опыта к опыту воспроизводимость была хуже, что можно объяснить неизбежными различиями в состоянии поверхности твердого электрода. Однако общие закономерности воспроизводились хорошо.

Результаты опыта

Адсорбция водорода. Известный интерес представляла проверка разработанной здесь методики на адсорбированных слоях водорода, свойства которых достаточно изучены.

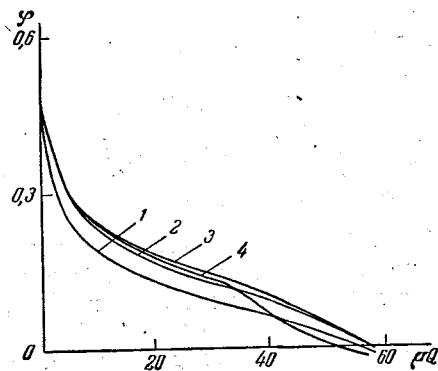


Рис. 3. Кривые катодной поляризации платины в растворе $0,1N H_2SO_4 + 1N Na_2SO_4$.
 1 — $4,2 \cdot 10^{-2}$ А / см²; 2 — $9,4 \cdot 10^{-3}$ А / см²;
 3 — $1,6 \cdot 10^{-3}$ А / см²; 4 — $1,6 \cdot 10^{-4}$ А / см²

На рис. 3 приведены катодные кривые зарядки в растворе $0,1N H_2SO_4 + 1N Na_2SO_4$, снятые после 10-минутной выдержки электрода при потенциале 0,6 В токами разной плотности. Эти кривые были получены на отдельных осциллограммах, затем при помощи фотоувеличителя перенесены с фотопленки на миллиметровую бумагу и для удобства анализа сведены вместе на одном чертеже.

Как видно из рис. 3, при плотностях тока до $9,4 \cdot 10^{-3}$ А / см² кривые в H_2SO_4 идут близко друг к другу, что указывает на равновесное образование адсорбированного слоя даже при сравнительно больших скоростях посадки водорода. Только кривая, отвечающая току зарядки $4,2 \cdot 10^{-2}$ А / см², заметно отклоняется от равновесной, сдвигаясь параллельно ей в сторону отрицательных потенциалов на 50 мВ. Аналогичный ход кривых был получен в $1N$ и $0,01N$ растворах H_2SO_4 . В щелочных растворах, где, как известно [5,9], скорость разряда иона водорода меньше, чем в кислоте, особенно заметна неравновесность образования адсорбированного слоя водорода при зарядке электрода токами большой плотности. Это видно из кривых, приведенных на рис. 4, полученных в растворе $0,1N NaOH + 1N Na_2SO_4$ (аналогичное имеет место и в растворах

1*N* и 0,01*N* NaOH). С ростом силы тока участки кривых, отвечающие адсорбции водорода, сдвигаются параллельно друг другу в сторону отрицательных потенциалов. Этот параллельный сдвиг кривых предсказывается уравнением М. И. Темкина [12] для разряда иона водорода на неоднородной поверхности. Действительно, для наших условий последнее удобно переписать так:

$$i = \frac{1}{r} \frac{RT}{F} \left\{ e^{-\frac{1/2(\varphi - \varphi_e) F}{RT}} - e^{+\frac{1/2(\varphi - \varphi_e) F}{RT}} \right\}, \quad (1)$$

где *i* — сила катодного тока; $\frac{1}{r}$ — предельное значение омической составляющей проводимости электрода для переменного тока по П. И. Долину

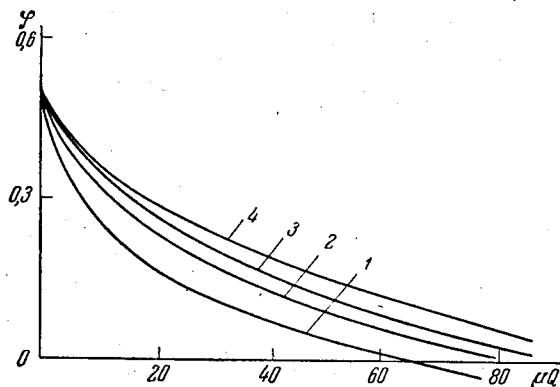


Рис. 4. Кривые катодной поляризации платины в растворе 0,1*N* NaOH + 1*N* Na₂SO₄.
1 — $4,2 \cdot 10^{-3}$ А/см²; 2 — $9,4 \cdot 10^{-3}$ А/см²;
3 — $1,6 \cdot 10^{-3}$ А/см²; 4 — $1,6 \cdot 10^{-4}$ А/см²

и Б. В. Эршлеру [5]; φ_e — равновесный потенциал электрода при данном заполнении поверхности адсорбированным водородом, φ — потенциал электрода с тем же заполнением, но поляризуемого током.

Поскольку *r* постоянно [5], то при постоянном *i* разность $\varphi - \varphi_e$ будет постоянной, и, таким образом, кривая заряжения, снятая при токе *i*, должна быть параллельна равновесной кривой, но сдвинута относительно нее по оси потенциалов на величину $\varphi - \varphi_e$. Зная сдвиг $\varphi - \varphi_e$ и *i*, можно из (1) вычислить $\frac{1}{r}$ и сравнить ее с величиной, измеренной Долиным и Эршлером при помощи переменного тока. Такое сопоставление указывает на хорошее согласие величин $\frac{1}{r}$, найденных обоими методами (табл. 1).

Таблица 1

Раствор	$\varphi - \varphi_e$ в мВ	$\frac{1}{r}$, рассчит. по кривым заряжения	$\frac{1}{r}$, измерен. Долиным и Эршлером
1 <i>N</i> H ₂ SO ₄ + 1 <i>N</i> Na ₂ SO ₄	30	1,38	3,4
0,1 <i>N</i> H ₂ SO ₄ + 1 <i>N</i> Na ₂ SO ₄	50	0,75	1,1
1 <i>N</i> NaOH + 1 <i>N</i> Na ₂ SO ₄	130	0,15	0,22
0,1 <i>N</i> NaOH + 1 <i>N</i> Na ₂ SO ₄	110	0,19	0,21

Приведенные в таблице значения $\varphi - \varphi_e$ относятся к кривым, снятым при $i = 4,2 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ и $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$, т. е. предполагается, что при $i = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ образование адсорбированного слоя водорода идет равновесно, что для щелочных растворов не совсем верно. В работе Долина и Эршлера дано значение $\frac{1}{r}$ только для $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$. Приведенное в табл. 1 значение $\frac{1}{r}$ для $0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ получено делением величины $\frac{1}{r}$ для $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ на $\sqrt{10}$, согласно теории замедленного разряда.

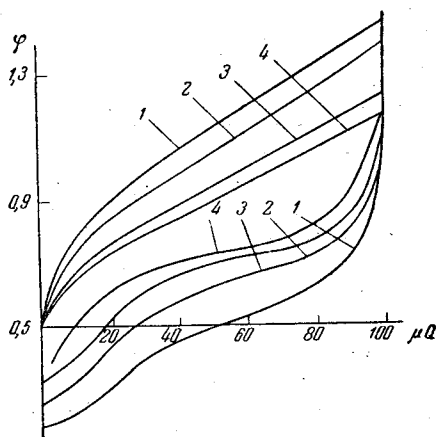


Рис. 5. Кривые заряжения платины в растворе $0,01 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$.
1— $4,2 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$; 2— $9,4 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$;
3— $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$; 4— $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$

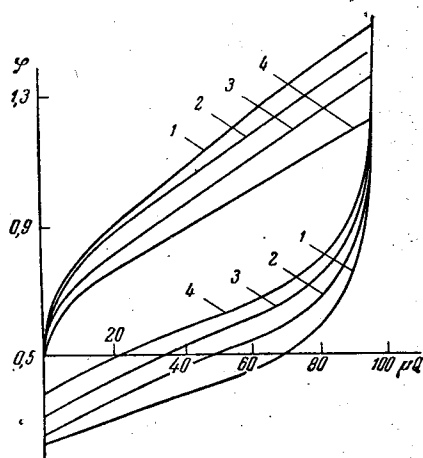


Рис. 6. Кривые заряжения платины в растворе $0,01 \text{ N NaOH} + 1 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$.
1— $4,2 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$; 2— $9,4 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$;
3— $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$; 4— $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$

Следует отметить, что из теории М. И. Темкина вытекала независимость скорости разряда иона водорода от потенциала платинового электрода, если адсорбированный слой был равновесным. Этот вывод был экспериментально подтвержден П. И. Долиным и Б. В. Эршлером, показавшими что величина $\frac{1}{r}$ не зависит от потенциала. Такая независимость, противоречащая на первый взгляд теории замедленного разряда, вызвана тем, что в условиях равновесия ускоряющее влияние сдвига потенциала на разряд компенсируется увеличением заполнения поверхности, сопровождающим этот сдвиг, которое тормозит разряд. Таким образом, чтобы выявить влияние потенциала на скорость разряда H^+ на платине, необходимо иметь данные по скорости разряда при одинаковом заполнении и разных потенциалах электрода, что возможно только при условии, если потенциалы эти далеки от равновесных. Такие данные и содержатся в кривых заряжения, приведенных на рис. 3 и 4. Очевидно точки, расположенные на одной вертикали на разных кривых, относятся к одинаковому заполнению поверхности, а скорость разряда для каждой равна силе поляризующего тока, с которой снималась соответствующая кривая. Таким образом, здесь непосредственно обнаруживается влияние потенциала на скорость разряда иона водорода на платине.

Адсорбция кислорода. На рис. 5 и 6 приведены осциллограммы анодного и катодного заряжения платинового электрода после 10-минутной выдержки при потенциале, равном $0,5 \text{ V}$, в растворах $0,01 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$ и $0,01 \text{ N NaOH} + 1 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$, соответственно. Аналогичный вид имеют кривые, снятые в $1 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$, содержащем 1 N и $0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ и 1 N и $0,1 \text{ N NaOH}$. Верхние части кривых отвечают анодному заряжению электрода, нижние — катодному. При рассмотрении участков кривых,

отвечающих процессу адсорбции кислорода, видно, что с ростом плотности тока они сдвигаются в сторону положительных потенциалов, однако не параллельно друг другу, как это имело место при образовании адсорбированного слоя водорода, а под разными углами, образуя веер. Нижние части кривых рис. 5 и 6 отвечают процессу десорбции кислорода с платины. С ростом силы поляризующего тока эти кривые сдвигаются в сторону более отрицательных потенциалов, и меняется их форма, что особенно заметно в кислом растворе (см., например, кривые 1 и 4 рис. 5). Важно заметить, что катодная кривая, отвечающая максимальной плотности тока, является как бы обращением соответствующей анодной кривой, но чем меньше плотность тока, тем наблюдается большее различие в форме анодной и катодной кривых.

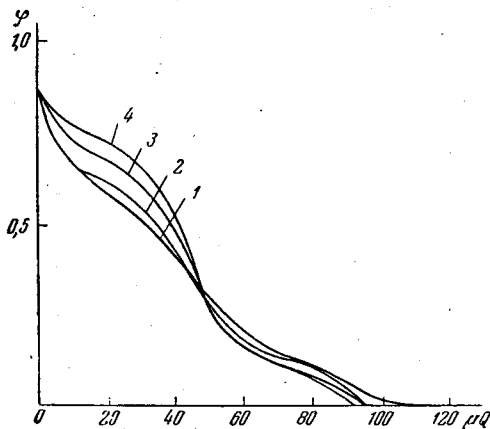


Рис. 7. Кривые катодной поляризации в растворе $0,01 N H_2SO_4 + 1 N Na_2SO_4$. 1— $4,2 \cdot 10^{-2} A/cm^2$; 2— $9,4 \cdot 10^{-3} A/cm^2$; 3— $1,6 \cdot 10^{-3} A/cm^2$; 4— $1,6 \cdot 10^{-4} A/cm^2$ после десятиминутной выдержки при $\varphi = 1,08 V$

Интересно сопоставить катодные кривые, снятые сразу же после проведения быстрого анодного окисления, с катодными кривыми, полученными после длительной выдержки электрода при потенциалах окисления.

На рис. 7 приведены кривые, полученные при катодной поляризации электрода после 10-минутной выдержки при потенциале 1,08 V. С ростом плотности катодного тока они также смещаются в сторону отрицательных потенциалов, но параллельно друг другу, так что форма и наклон их при этом не меняются. Такое различие в процессе десорбции кислорода в обоих случаях, по видимому, вызвано тем, что состояние кислорода в адсорбированном слое меняется со временем. Действительно, катодные

кривые, приведенные на рис. 5, были сняты сразу же после анодной поляризации, проведенной в различные по длительности промежутки времени, в силу чего время существования кислорода на платине перед десорбцией менялось от 0,01 сек. при токе $i = 4,2 \cdot 10^{-2} A/cm^2$ до нескольких секунд при $i = 1,6 \cdot 10^{-4} A/cm^2$. Кривые же рис. 7 все относятся к окисным слоям, существовавшим в течение одинакового и сравнительно большого промежутка времени. Изменение состояния адсорбированного слоя кислорода на Pt, правда, за гораздо большие промежутки времени, уже отмечал А. Н. Фрумкин в связи с исследованиями О. Нестеровой и А. Д. Обручевой [6].

Изменение кривых заряжения в зависимости от концентрации кислоты и щелочи видно на рис. 8 и 9, где приведены анодная и катодная кривые в разных растворах. С ростом концентрации кислоты петля между этими кривыми уменьшается. В щелочных растворах это явление не происходит.

Из рис. 5 и 6 видно, что потенциал начала адсорбции кислорода на платине зависит от плотности поляризующего тока, а именно с ее ростом место загиба кривых заряжения сдвигается в анодную сторону. Такой сдвиг и следовало ожидать, так как окисление ускоряется с потенциалом. Однако эта зависимость нарушается, если электрод подвергать анодной поляризации не от потенциала 0,5 V, как это имело место в вышеприведенных опытах, а от потенциала, близкого к обратимому водородному. Действительно, в этом случае (рис. 10) загиб кривых сдвигается с увеличением плотности тока в катодную сторону, т. е. при ускорении оки-

сления потенциал делается более катодным. Эту аномалию правильнее всего объяснить влиянием наличия адсорбированного водорода на скорость адсорбции кислорода. При анодном заряджении электрода, имеющего адсорбированный слой водорода, током большой плотности десорбция водорода не может завершиться при потенциалах, близких к обратному, и

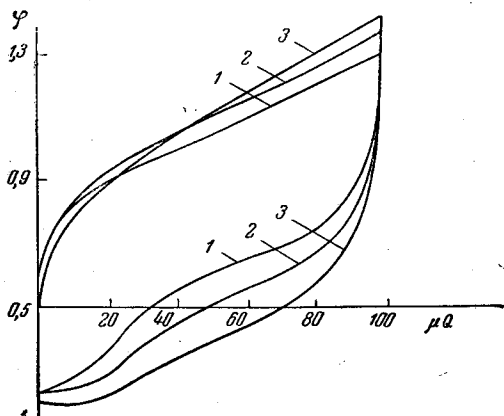


Рис. 8. Кривые заряджения платины в растворе $1 N Na_2SO_4$ с разным содержанием H_2SO_4 ($i = 4,2 \cdot 10^{-2} A/cm^2$). 1 — $1 N H_2SO_4 + 1 N Na_2SO_4$; 2 — $0,1 N H_2SO_4 + 1 N Na_2SO_4$; 3 — $0,01 N H_2SO_4 + 1 N Na_2SO_4$

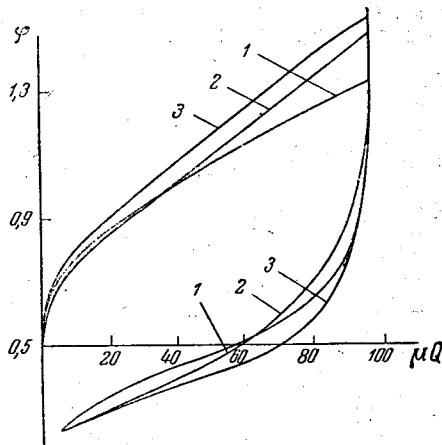


Рис. 9. Кривые заряджения платины в растворе $1 N Na_2SO_4$ с разным содержанием $NaOH$ ($i = 4,2 \cdot 10^{-2} A/cm^2$). 1 — $1 N NaOH + 1 N Na_2SO_4$; 2 — $0,1 N NaOH + 1 N Na_2SO_4$; 3 — $0,01 N NaOH + 1 N Na_2SO_4$

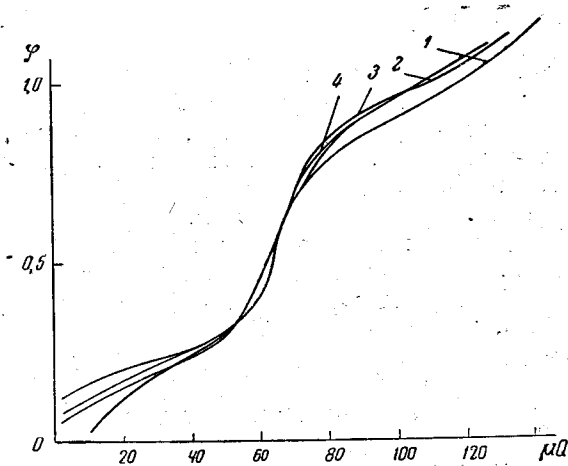


Рис. 10. Кривые анодной поляризации платины в растворе $1 N H_2SO_4 + 1 N Na_2SO_4$. 1 — $4,2 \cdot 10^{-2} A/cm^2$; 2 — $9,4 \cdot 10^{-3} A/cm^2$; 3 — $1,6 \cdot 10^{-3} A/cm^2$; 4 — $1,6 \cdot 10^{-4} A/cm^2$

растягивается вплоть до потенциалов, при которых уже может начаться адсорбция кислорода. Это видно и по возрастанию емкости в области двойного слоя и по уменьшению задержки, отвечающей десорбции водорода. Следовательно, окисление идет на поверхности, на которой еще может находиться водород, повидимому, облегчающий процесс окисления. Чем больше плотность заряжающего тока, тем больше водорода остается на поверхности к моменту достижения потенциалов окисления. В щелочных растворах, где скорость десорбции водорода значительно меньше, чем

в кислых, это проявляется наиболее ярко. Действительно, как видно из рис. 11, форма кривых заряжения в этом случае гораздо сильнее зависит от плотности тока. При больших плотностях тока процессы десорбции водорода и адсорбции кислорода настолько накладываются друг на друга, что кривая заряжения имеет вид почти прямой линии, и только при $i = 1,6 \cdot 10^{-4}$ А/см² можно различить на ней три участка (десорбция водорода, заряжение двойного слоя и адсорбция кислорода), наблюдаемые

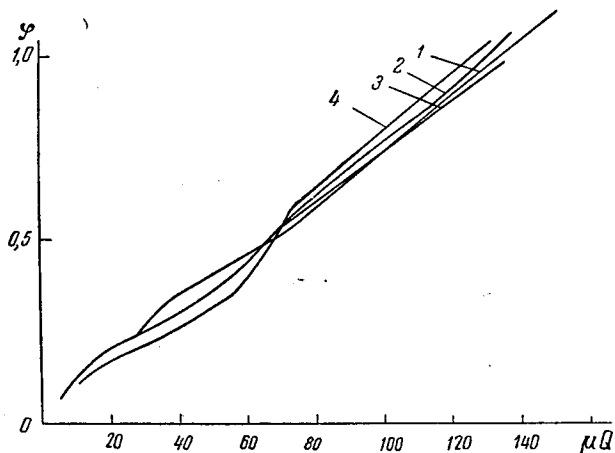


Рис. 11. Кривые анодной поляризации платины в растворе 1 N NaOH + 1 N Na₂SO₄. 1 — $4,2 \cdot 10^{-2}$ А/см²; 2 — $9,4 \cdot 10^{-3}$ А/см²; 3 — $1,6 \cdot 10^{-3}$ А/см²; 4 — $1,6 \cdot 10^{-4}$ А/см²

при обычном медленном заряжении электрода. Эти факты позволяют понять более ранние данные Боудена [8], получившего кривую заряжения в виде прямой линии. С другой стороны, здесь выявляется большая сложность кривых заряжения, полученных при больших плотностях тока в интервале потенциалов от водородного до кислородного. Очевидно, задержки, наблюдаемые на таких кривых, трудно идентифицировать с задержками, обусловленными образованием каких-либо определенных окислов и гидридов. Полученные нами кривые делают явно несостоятельными попытки подобных идентификаций, делавшихся в работах Боудена [8] и Хиклинга [10].

Обсуждение результатов

При анализе кривых заряжения платины при потенциалах окисления необходимо прежде всего иметь в виду их неравновесный характер. Даже при плотностях тока порядка 10^{-7} А/см², как это было показано в более ранних работах [1, 4], заряжение протекает неравновесно. Особенно отчетливо неравновесный характер электрохимического окисления платины выступает при сопоставлении процессов адсорбции кислорода при анодной поляризации и его удаления при катодной в кислых растворах. В то время как при адсорбции кислорода получается кривая заряжения, имеющая загиб с весьма большим наклоном, при десорбции его путем катодной поляризации, особенно при малых плотностях тока, наблюдаются довольно пологие кривые, приближающиеся иногда к почти горизонтальным линиям. Из рис. 5 видно, что по мере уменьшения плотности поляризующего тока наклоны кривых заряжения, отвечающих посадке кислорода и его снятию, становятся все более отличными друг от друга, хотя,

казалось бы, при более медленном проведении этих процессов соответствующие кривые должны были бы по своей форме все ближе подходить друг к другу, как это имеет место в случае слоя водорода на платине. Это явление становится понятным в свете прежних наблюдений А. Д. Обручевой и О. Нестеровой [6, 7], показавших, что после возникновения окисного слоя в нем продолжают в течение суток идти медленные процессы, приводящие к упрочнению связи кислорода с металлом. Эти изменения, повидимому, ощутимы уже в те короткие промежутки времени существования окисного слоя, с которыми мы имели дело в нашем исследовании; это и приводит ко все большему различию в форме анодной и катодной кривой с уменьшением плотности тока, т. е. с увеличением времени существования окисла. При этом следует отметить, что со временем существования окисла кривые его восстановления приближаются к горизонтальным линиям, что указывает на постепенное изменение нефазового окисла, приближающее его свойства к свойствам фазового окисла.

Различие в поведении окисного слоя в зависимости от времени его существования еще отчетливее выступает, если сопоставить между собой катодные кривые, полученные при разных плотностях тока немедленно после соответствующих анодных, с катодными кривыми, полученными после значительной выдержки (рис. 7). В первом случае с плотностью тока меняется наклон кривых, во втором — кривые не меняют своей формы, а сдвигаются параллельно друг другу. Таким образом, меняя время существования слоя от долей секунды до секунд и минут, мы обнаруживаем изменения его свойств, являющиеся, повидимому, начальной стадией весьма медленных превращений в окисном слое, обнаруженных в прежних работах. Это заставляет различать при анодном окислении платины, по крайней мере, две стадии: образование окисла и последующие изменения. Наши данные позволяют уяснить природу первой стадии.

Иногда предполагалось, что образование окисного слоя на платине идет через промежуточные неустойчивые соединения, концентрация которых на поверхности электрода равновесно определяет потенциал последнего, а медленной стадией является превращение их в устойчивый окисел (Хиклинг [10]). Однако из кривых катодной поляризации, снятых немедленно после анодной (рис. 5), видно, что количество электромоторно-активного вещества, способного определять потенциал, равно практически нулю, так как все кривые обнаруживают вначале резкое падение потенциала, и, следовательно, здесь не наблюдается заметного расходования заряда на восстановление какого-либо соединения. Таким образом, потенциал электрода в течение анодной поляризации является неравновесным не только по отношению к какому-либо конечному окислу, возникающему в результате этого процесса, но и по отношению к возможным неустойчивым промежуточным продуктам окисления. Это означает, что потенциал электрода определяется скоростью анодного процесса, т. е., что первой медленной стадией окисления является переход кислорода из раствора на поверхность металла.

В пользу этого утверждения свидетельствует и влияние состава раствора на кинетику окисления, проявляющееся в уменьшении расстояния между пологими участками анодной и соответствующей катодной кривой с уменьшением рН. Расстояние это, являющееся мерой необратимости процессов адсорбции и десорбции кислорода, уменьшается от 0,75 V в 0,01 N H₂SO₄ до 0,4 V в 1 N H₂SO₄, и, следовательно, процессы эти ускоряются с ростом концентрации кислоты. Это ускорение, естественно, объясняется, если петля между анодной и катодной кривой вызвана наличием медленной электрохимической стадии в процессах адсорбции и десорбции, но его трудно истолковать, предполагая, что медленными являются вторичные превращения промежуточных окислов, поскольку на скорость таких превращений состав раствора не должен оказывать влияния.

Интересен характер влияния, оказываемого окисным слоем на скорость разряда кислорода, выявляемый по кривым рис. 5 и 6. На основе теории замедленного разряда можно, независимо от характера неоднородности поверхности металла и от механизма торможения разряда адсорбированным слоем, выразить скорость разряда в виде произведения двух множителей, из которых один $f(\theta)$ зависит от заполнения θ и других параметров, а другой от потенциала φ :

$$v = f(\theta) \exp(k\varphi), \quad (1)$$

где k — константа. Поскольку ионизация адсорбированного кислорода, как было выше показано, практически не идет в наших условиях при анодной поляризации платины, то скорость разряда в любой точке верхней части анодной кривой равна плотности поляризующего тока, и, следовательно, в течение всего времени поляризации она остается постоянной:

$$v = i. \quad (2)$$

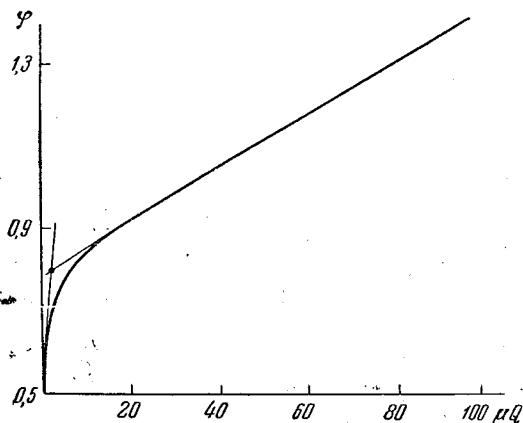


Рис. 12. Определение потенциала «начала окисления» графическим экстраполированием

Для оценки степени торможения, оказываемого окисным слоем на разряд, заметим, учитывая (2), что ускорение разряда, вызванное приростом потенциала в течение снятия верхнего участка анодной кривой, точно компенсируется торможением разряда, вследствие роста θ , чем обусловлено постоянство скорости разряда. Отсюда прирост потенциала $\Delta\varphi$ от момента загиба анодной кривой (от начала окисления) до достижения данного заполнения может быть мерой тормозящего действия, оказываемого на разряд этим заполнением. Это можно выразить и количественно, воспользовавшись уравнением (1), из которого следует, что уменьшение скорости разряда при возрастании заполнения от нуля до θ равно:

$$\frac{f(0)}{f(\theta)} = \exp(k\Delta\varphi),$$

где $f(0)$ — значение функции f в месте загиба кривой заряжения когда $\theta = 0$, одинаковое, очевидно, для всех кривых. Теперь возьмем точки на пологих участках различных анодных кривых рис. 5 и 6, расположенные по одной вертикали. Хотя все эти точки отвечают одинаковому заполнению, но вследствие веерообразного хода кривых соответствующие им значения $\Delta\varphi$, а следовательно, и величины $\frac{f(0)}{f(\theta)}$ окажутся различными, а именно, меньшими для кривых, снятых при меньших силах тока, т. е. снятых в большие промежутки времени. Таким образом, тормозящее действие адсорбированного слоя при данном заполнении падает со временем существования слоя.

Падение тормозящего действия окисла на разряд кислорода со временем может иметь различную природу. Так, например, если торможение разряда кислорода окисным слоем происходит по механизму, предложенному одним из нас [13] для объяснения торможения разряда Cl^- -иона этим слоем на платине, то из факта падения торможения со временем жизни

окисла можно было бы заключить о падении контактного потенциала на окисленной платине со временем. Такое явление кажется вполне реальным. С другой стороны, возможно, что разряд идет легче на некоторых центрах, откуда кислород постепенно распределяется по поверхности; тогда при более быстром проведении процесса разряда центры эти не будут успевать освобождаться, и разряд должен будет идти на менее активных центрах.

Падение тормозящего действия окисла на разряд кислорода со временем создает некоторую трудность при выявлении зависимости скорости разряда от потенциала по нашим данным. Так, беря точки, расположенные по одной вертикали на анодных кривых, снятых разными токами, мы хотя и находим зависимость скорости разряда от потенциала при

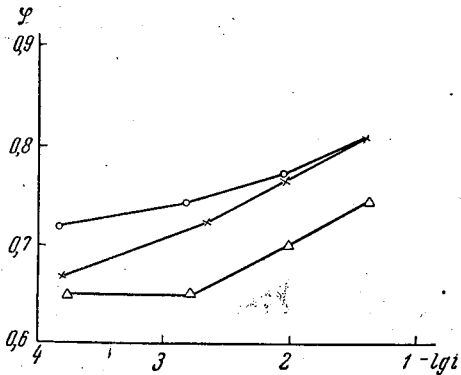


Рис. 13. Зависимость потенциала «начала окисления» от плотности поляризующего тока в растворах кислоты: \times — $1N H_2SO_4 + 1N Na_2SO_4$; \circ — $0,1N H_2SO_4 + 1N Na_2SO_4$; Δ — $0,01N H_2SO_4 + 1N Na_2SO_4$

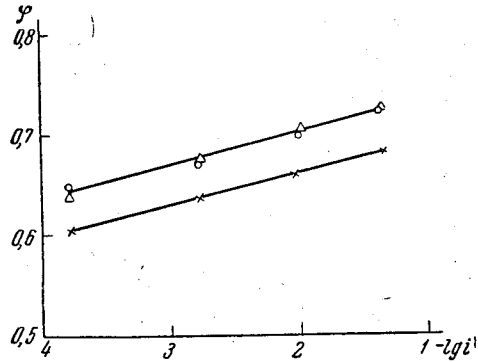


Рис. 14. Зависимость потенциала «начала окисления» от плотности поляризующего тока в растворах щелочи: \times — $1N NaOH + 1N Na_2SO_4$; \circ — $0,1N NaOH + 1N Na_2SO_4$; Δ — $0,01N NaOH + 1N Na_2SO_4$

одинаковых заполнениях, но последние обладают разным временем жизни и, следовательно, разным тормозящим действием. Правильнее поэтому брать эти точки возможно ближе к началу загиба кривых, когда влияние адсорбированного слоя на разряд можно пренебречь.

Прямойлинейная форма верхних частей позволяет также путем экстраполяции приблизительно найти потенциалы, которые должны наблюдаться при данных скоростях разряда и при нулевом заполнении поверхности, т. е. потенциалы «начала окисления». На рис. 12 показано, как проводилась экстраполяция при нахождении этих потенциалов. Полученные значения потенциалов «начала окисления» в зависимости от плотности тока приведены на рис. 13 и 14.

Из приведенных данных видно, что скорость адсорбции кислорода на совершенно незаполненной поверхности меняется по экспоненциальному закону с потенциалом электрода, причем множитель при потенциале в экспоненте равен $0,7 - 1 \frac{F}{RT}$ для кислых растворов и $\frac{2F}{RT}$ для щелочных растворов.

Считаем приятным долгом выразить благодарность академику А. Н. Фрумкину за постоянный интерес к этой работе.

Выводы

1. Сняты кривые заряжения платины в течение промежутков времени от секунд до сотых долей секунды в подкисленных и подщелоченных растворах сульфата натрия.

2. Экспериментально доказано влияние потенциала на скорость разряда иона водорода на платине. Скорость разряда иона водорода, рассчитанная по кривым быстрого заряжения, хорошо согласуется с прежними данными по скоростям разряда, полученными П. И. Долиным и Б. В. Эршлером методом переменного тока.

3. Доказано, что первой медленной стадией в процессе образования поверхностных окислов платины является разряд кислорода.

4. Обнаружены изменения, протекающие в окисном слое на платине в течение первых мгновений его существования, в результате которых окисел по своим свойствам приближается к фазовому.

5. Показано, что тормозящее действие окисного слоя на процесс разряда кислорода на платине падает с временем жизни окисла, и обсуждены возможные механизмы этого явления.

6. Показано, что электрохимическая адсорбция кислорода на платине облегчается при наличии адсорбированного водорода.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
20. V. 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Шлыгин и А. Н. Фрумкин, Acta Phys.-Chim. URSS, 3, 791, 1935.
2. А. И. Шлыгин, А. Н. Фрумкин и В. И. Медведовский, Acta Phys. Chim URSS, 4, 911, 1936.
3. А. И. Фрумкин и А. И. Шлыгин, Изв. АН СССР, сер. хим., № 5, 773, 1936.
4. Б. В. Эршлер, Acta Phys.-Chim. URSS, 7, 327, 1937.
5. П. И. Долин и Б. В. Эршлер, Журн. физ. хим., 14, 886, 1940.
6. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. хим., 14, 1200, 1940.
7. А. Н. Фрумкин, Успехи химии, 18, 9, 1949.
8. F. P. Bowden, Proc. Roy. Soc. A, 126, 446, 1929.
9. Butler and Armstrong, Proc. Roy. Soc. A, 137, 604, 1932.
10. A. Hickling, Trans. Farad. Soc., 61, 333, 1945.
11. F. R. Mayer, G. Ronge, Z. ang. Chem., 52, 637, 1933.
12. М. И. Темкин, Журн. физ. хим., 14, 886, 1940.
13. Б. В. Эршлер, Журн. физ. хим., 18, 131, 1944.