

О ПАССИВАЦИИ ПЛАТИНОВОГО ЭЛЕКТРОДА

Э. А. Айказян

Платиновый электрод, погруженный в раствор электролита, насыщенный водородом, при анодной поляризации пассивируется по отношению к реакции $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_{\text{адс}} \rightarrow 2\text{H}^+ + 2e^*$. Явление пассивации выражается в том, что в некотором интервале потенциалов с их ростом сила тока, соответствующая скорости ионизации водорода на электроде, значительно падает [1—3].

По данным различных авторов, значения потенциала, при которых наблюдается пассивация электрода, несколько отличаются между собой, но лежат в пределах от 0,6 до 1,2 В.

Это обстоятельство послужило основанием для предположения, что пассивация электрода вызывается окислением поверхности платины, снижающим ее каталитическую активность. В тех случаях, когда в качестве аниона в электролите присутствуют ионы галоидов, по мнению некоторых авторов [4, 5], пассивация электрода может быть вызвана и адсорбцией атомов галоидов.

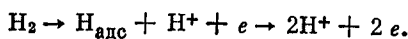
Как показали А. Н. Фрумкин и Э. А. Айказян [6, 7], при снятии поляризационных кривых ионизации молекулярного водорода на гладком Pt-электроде в условиях отсутствия диффузионных ограничений можно констатировать, что процесс пассивации электрода начинается при потенциалах, значительно менее положительных, чем указывается обычно в литературе, а именно при анодном перенапряжении, равном 45—50 мВ. Было также показано, что чем больше адсорбируемость аниона, тем при менее положительных потенциалах и сильнее пассивируется электрод. Описанным явлениям указанные авторы дали следующее объяснение. Анионы, адсорбируясь на электроде, снижают энергию связи Pt—H и скорость адсорбции H_2 и приводят к уменьшению числа реакционноспособных (активных) участков поверхности электрода, вследствие чего суммарная скорость ионизации H_2 на электроде падает. В случае серной кислоты необходимо учесть также пассивирующее действие окисления платины.

В настоящей работе было изучено явление пассивации методом снятия поляризационных кривых в широком интервале потенциалов на вращающемся дисковом Pt-электроде в различных по составу растворах электролитов. Прибор и методика описаны в работе [7], в которой также разобраны причины, заставившие остановиться на электроде указанного типа.

Результаты опыта. При длительном нахождении в растворе H_2SO_4 , HCl , HBr , а также KJ активный гладкий Pt-электрод постепенно пассивируется. Это явление для случая раствора HBr иллюстрируется рис. 1. Опыты проводились следующим образом. После активации попеременной катодной и анодной поляризацией в 1N H_2SO_4 электрод без контакта с воздухом приводился в соприкосновение с насыщенным водородом раствором 1N HBr , в котором в неподвижном состоянии выдерживался в течение определенного времени. Затем, сохраняя скорость наложения потенциала постоянной, снимались i , η -кривые ионизации водорода (i — плотность тока, η — перенапряжение).

При продолжительном выдерживании электрода в растворе HBr в широком интервале потенциалов в катодной и анодной области между силой

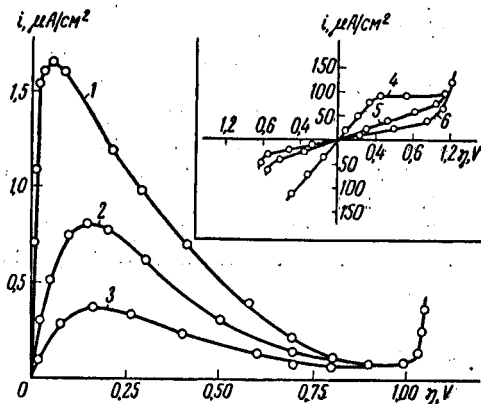
* Процесс ионизации H_2 может также идти по схеме



Здесь не рассматривается вопрос о том, какой из двух схем отдать предпочтение, так как он не имеет значения для последующих рассуждений.

тока и перенапряжением наблюдается линейная зависимость (кривые 5 и 6). Коэффициент наклона этих прямых зависит от степени пассивации электрода. В некоторых случаях (кривая 4) прямая, выражающая зависимость i от η , с увеличением перенапряжения переходит в горизонтальную площадку, свидетельствующую о наличии некоторого предельного тока

Рис. 1. i , η -кинетические кривые ионизации водорода на гладком платиновом электроде в растворе 1N HBr при скорости вращения 10 000 об./мин.: 1 — снята непосредственно после активации электрода; 2 — через 4 часа; 3 — через 6 час.; 4 — через 8 час.; 5 — через 24 часа; 6 — через 36 час.



недиффузионного характера. Как показали А. И. Красильщиков и другие [8, 9], прямолинейная зависимость между i и η в широком интервале потенциалов наблюдается также для процесса ионизации водорода на гладких Pt- и Ni-электродах под давлением.

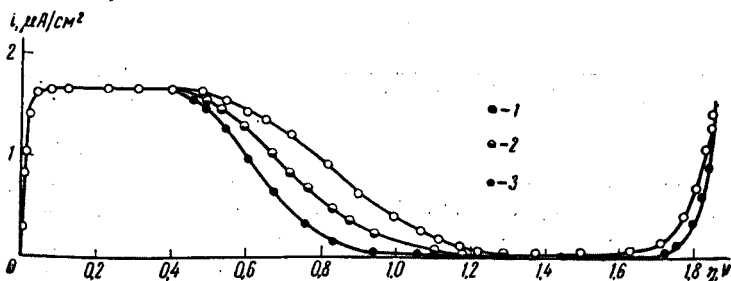


Рис 2. i , η -кривые ионизации водорода на гладком платиновом электроде в растворе 1N H_2SO_4 при скорости вращения 330 об./мин.: 1 — прямой ход; 2 — обратный ход после достижения значения $\eta = 1,23$ V; 3 — обратный ход после достижения $\eta = 1,85$ V

Снятие поляризационных кривых прямого и обратного хода, т. е. при возрастающем и убывающем η , показало, что в случае H_2SO_4 (рис. 2) обратный ход кривой отличается от прямого лишь в тех случаях, когда значение η достигает не менее 1,2—1,3 V. При этом кривая обратного хода лежит целиком ниже кривой прямого. В случае HCl имеет место иная картина (рис. 3): кривая обратного хода проходит выше кривой прямого, т. е. электрод становится более активным. Аналогичное явление наблюдается также в случае HBr.

Описанное явление гистерезиса свидетельствует о том, что в растворе H_2SO_4 появление окислов платины при значительной анодной поляризации вызывает сохраняющуюся и при меньших поляризациях пассивацию электрода, в растворах же HCl и HBr растворение платины, наступающее при такой поляризации, приводит к активации электрода.

На рис. 4 представлены i , η -кривые, отображающие процессы пассивации и последующей активации слабо платинированного Pt-электрода в

растворе НВг. Из кривых видно, что после пассивации (участок *a* на кривой) электрод, начиная с потенциала $0,3 \pm 0,05$ В, несколько активизируется, а при достижении потенциала $0,45$ В происходит резкая активация электрода, которая сопровождается скачкообразным увеличением силы тока и снижением положительного потенциала электрода. В активном состоянии (точка *b*) электрод, однако, находится недолго. В течение 1—2 мин. он снова пассивируется. При повышении потенциала до $0,45$ — $0,50$ В (участок *c*) весь описанный выше процесс повторяется снова.

Своеобразно протекает процесс ионизации водорода на гладком Pt-электроде в растворе хлорной кислоты (рис. 5). Приведенная *i*, η -кривая показывает, что после пассивации электрода, которая характеризуется падением силы тока до $1/20$ максимального значения, при дальнейшем увеличении потенциала происходит некоторая активация. После такой активации, выража-

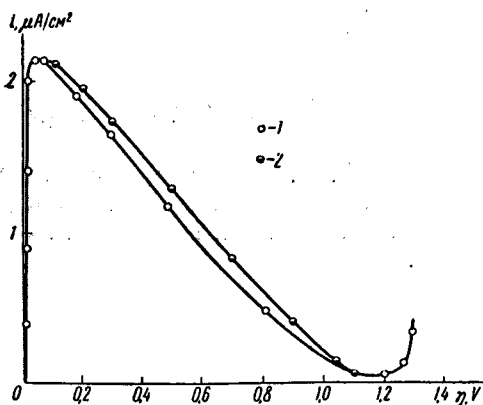


Рис. 3

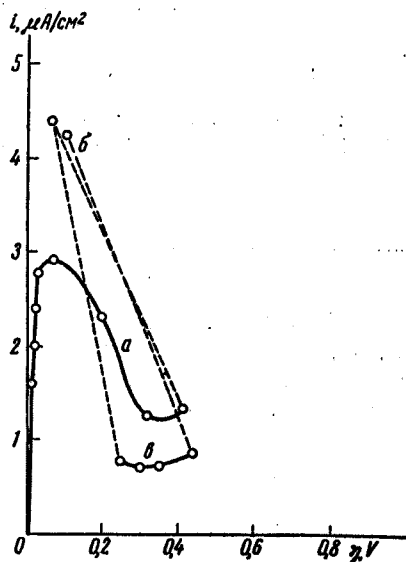


Рис. 4

Рис. 3. *i*, η -кривая ионизации водорода на гладком платиновом электроде в растворе $1N$ HCl при скорости вращения 1200 об/мин.: 1 — прямой ход; 2 — обратный ход

Рис. 4. *i*, η -кривая ионизации водорода на платинированном электроде в растворе $1N$ HBr при скорости вращения электрода 1500 об/мин. Пунктирные линии показывают скачкообразные изменения силы тока и потенциала

ющейся в увеличении силы тока примерно в 4—5 раз, по мере роста потенциала электрод снова пассивируется. Появление второго максимума на поляризационных кривых ионизации молекулярного водорода на гладком Pt-электроде в растворе хлорной кислоты наблюдалось и другими исследователями [10].

Как показали опыты, второй максимум получается также в случае H_2SO_4 , если снятие *i*, η -кривой производить, медленно повышая потенциал (рис. 6). Из сравнения кривых 1 и 2 видно, что скорость вращения электрода не оказывает влияния на величину второго максимума. В интервале перенапряжений от $0,3$ до $1,05$ В кривые 1 и 2 располагаются ниже кривой 3, снятой обычным способом. Начиная с потенциала $1,05$ В, все три кривые сливаются в одну. Явления, аналогичные описанному, не наблюдаются в случае HCl и HBr.

На рис. 7, 8 и 9 представлены участки *i*, η -кривых ионизации водорода на гладком и слабо платинированном Pt-электродах в интервале потенциалов от $1,0$ до $1,6$ В для растворов $1N$ H_2SO_4 и $1N$ NaOH. В целях сравнения на каждом рисунке приводится *i*, η -кривая, снятая на том же электроде и в том же растворе, но не содержащем растворенного водорода. Из приведенных кривых видно, что в H_2SO_4 как на гладком, так и на платиниро-

ванном электродах, а в NaOH на платинированном Pt-электроде при одинаковых перенапряжениях, сила тока во всем интервале потенциалов несколько больше в присутствии растворенного водорода. По-видимому, в указанных случаях и на сильно пассивированных электродах процесс ионизации водорода полностью не прекращается.

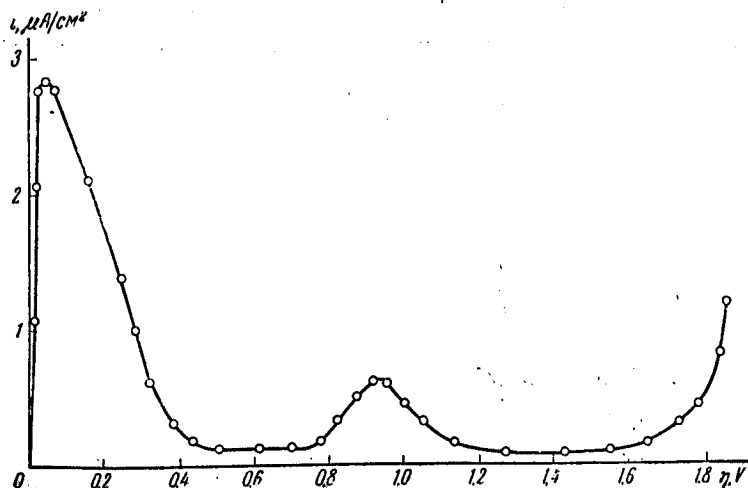


Рис. 5. i, η -кривая ионизации водорода на гладком платиновом электроде в 1N растворе HClO_4 при скорости вращения электрода 3000 об/мин.

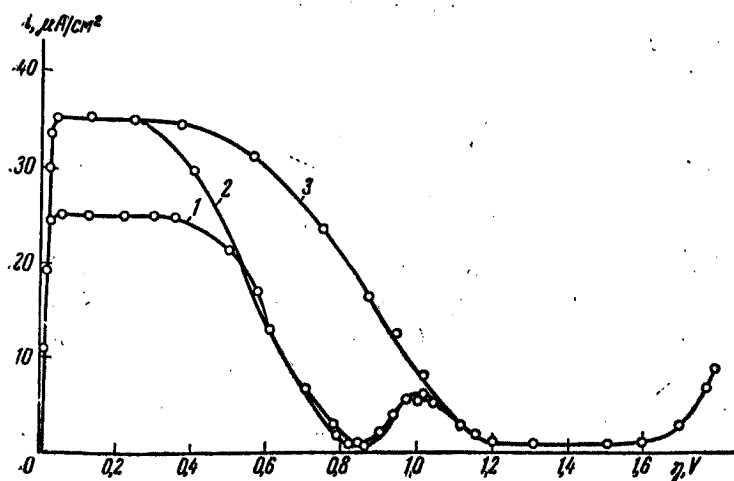


Рис. 6. i, η -кривая ионизации водорода на гладком платиновом электроде в растворе 1N H_2SO_4 : 1 — скорость вращения 330 об/мин. скорость повышения потенциала 1,5—2,0 мВ/мин.; 2 — скорость вращения 600 об/мин., скорость повышения потенциала 1,5—2,0 мВ/мин.; 3 — скорость вращения 600 об/мин., скорость повышения потенциала 25—30 мВ/мин.

Обсуждение результатов

Приведенные выше экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в согласии с объяснением, данным А. Н. Фрумкиным и Э. А. Айказяном [6, 7], процесс пассивации платинового электрода можно рассматривать как результат уменьшения числа активных участков поверхности электрода вследствие адсорбции анионов. Возможность активированной

адсорбции анионов галогеноводородных и серной кислоты на поверхности твердых металлов была показана и в работах Я. М. Колотыркина и его сотрудников [11, 12].

Результаты, полученные на гладком Pt-электроде в растворах HClO_4 , а также H_2SO_4 , свидетельствуют о том, что в этих случаях пассивация электрода происходит под влиянием двух факторов: адсорбции анионов ClO_4^- и SO_4^{2-} , происходящей до достижения перенапряжений, равных 0,7—0,8 В.

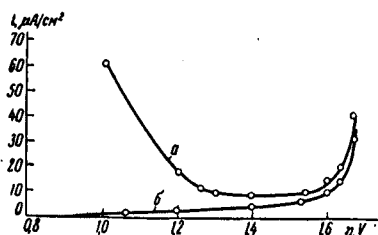


Рис. 7

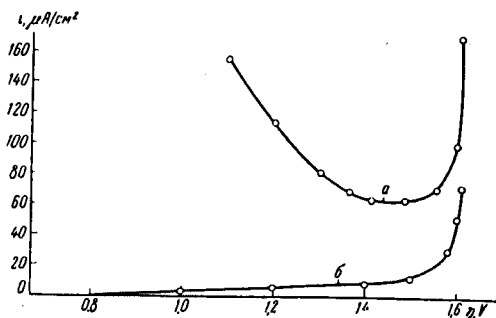


Рис. 8

Рис. 7. *a* — участок i , η -кривой ионизации водорода на гладком электроде в 1N H_2SO_4 в интервале потенциалов от 1,0 до 1,6 В; *b* — i , η -кривая, полученная на гладком электроде в растворе, не содержащем растворенного H_2 .

Рис. 8. *a* — участок i , η -кривой ионизации водорода на слабо платинированном электроде в 1N H_2SO_4 в интервале потенциалов от 1,1 до 1,6 В; *b* — i , η -кривая, полученная на слабо платинированном электроде в 1N растворе H_2SO_4 , не содержащем растворенного H_2 .

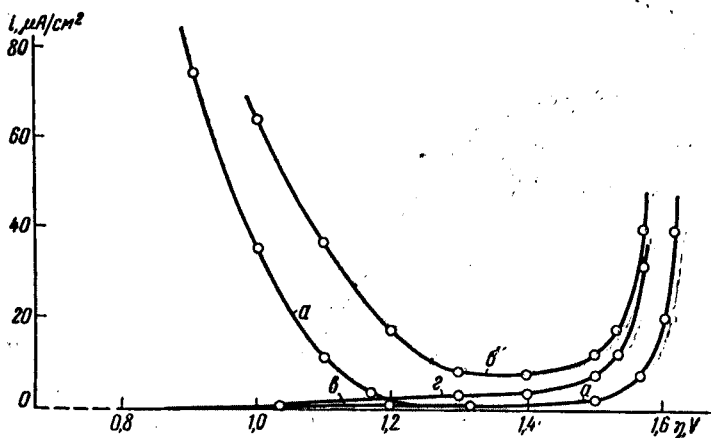


Рис. 9. *a* — участок i , η -кривой ионизации водорода на гладком электроде в 1N NaOH в интервале потенциалов от 1,0 до 1,6 В; *b* — то же на платинированном электроде; *c* — i , η -кривая, полученная на гладком электроде в растворе 1N NaOH, не содержащем растворенного H_2 ; *z* — то же на платинированном электроде.

и окисления платины, наступающего при более положительных потенциалах. Наблюдаемый небольшой максимум в интервале значений $\eta = 0,8\text{—}1,0$ В, по-видимому, вызван десорбцией анионов вследствие появления окислов платины [13], пассивирующее действие которых при этих потенциалах, возможно, меньше пассивирующего действия адсорбированных анионов.

В ряде работ В. И. Веселовского и сотрудников [14, 15] была подчеркнута роль поверхностных окислов платины в процессах анодного окисле-

ния. Так, анодное окисление H_2O_2 , HNO_2 , Na_2SO_3 , по мнению этих авторов, протекает химическим путем, при участии поверхностных окислов платины.

Анализ экспериментальных данных, полученных в настоящей работе, показывает, что в случае процесса ионизации водорода появление окисных слоев на поверхности платины оказывает тормозящее действие. Действительно, сравнение кривых ионизации водорода в интервале потенциалов от 1,0 до 1,6 В (кривые *a* рис. 7 и 8) с *i*, η -кривыми окисления электрода и выделения кислорода (кривые *b* рис. 7 и 8) показывает, что по мере окисления электрода скорость процесса ионизации водорода постепенно падает. Это особенно наглядно иллюстрируется *i*, η -кривой на рис. 10, построенной по разности между кривыми *a* и *b* рис. 8. Такая кривая, очевидно, выражает скорость одной только реакции ионизации водорода, так как кривая *a* выражает скорость суммарного процесса, состоящего из реакции ионизации водорода, окисления электрода и выделения кислорода, между тем как кривая *b* регистрирует только скорости окисления электрода и выделения кислорода. Аналогичная кривая может быть построена также для случая гладкого Pt-электрода по данным, приведенным на рис. 7. Построение этих кривых для перенапряжений, превышающих 1,6 В, затрудняется в связи с тем, что при этих значениях η наступает резкий подъем силы тока, связанный с выделением кислорода.

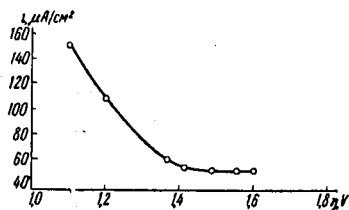


Рис. 10. Зависимость тока ионизации водорода от перенапряжения для платинированной платины в 1N H_2SO_4 при больших η

По-видимому, ионизация водорода на окисленном электроде в основном протекает электрохимическим путем на тех активных участках, которые не подвергались пассивирующему действию окислов. Независимость силы тока от потенциала в интервале η от 1,4 до 1,6 В (рис. 10) может быть объяснена компенсацией действия двух факторов: увеличения скорости ионизации водорода с ростом потенциала и уменьшения числа активных участков по мере окисления электрода. Более вероятно, что существование горизонтального участка на *i*, η -кривой указывает на возможность другого процесса, не зависящего от потенциала, а именно, процесса окисления водорода кислородом поверхностных окислов. Как видно, однако, из полученных данных, скорость этого процесса очень мала по сравнению со скоростью ионизации H_2 на активном Pt-электроде*.

Результаты, полученные на гладком Pt-электроде в NaOH, свидетельствуют о том, что в этом случае поверхностные окислы, образующиеся в интервале потенциалов от 1,2 до 1,6 В, полностью пассивируют активные участки электрода, вследствие чего процесс ионизации водорода практически прекращается. Окисление водорода кислородом поверхностных окислов, по-видимому, также не имеет места.

В заключение выражаю свою признательность акад. А. Н. Фрумкину за предложение темы настоящей работы и ценные советы при обсуждении полученных результатов.

Выводы

1. Изучено явление пассивации Pt-электрода по отношению к реакции ионизации молекулярного водорода по *i*, η -кривым, полученным на вращающемся дисковом Pt-электроде в однонормальных растворах HCl,

* Предположение, согласно которому ионизация водорода на поверхности электродов протекает через взаимодействие с поверхностными окислами (адсорбированным кислородом), неоднократно высказывалось в литературе, например, [8, 16].

HBr, HClO₄, H₂SO₄ и NaOH. Установлена зависимость степени пассивации от состава электролита и времени нахождения электрода в электролите.

2. Показано, что пассивацию Pt-электрода можно объяснить уменьшением числа активных участков поверхности электрода вследствие адсорбции анионов. В случае HClO₄ и H₂SO₄ обнаружена двухстадийная пассивация электрода, первая стадия которой вызвана, по-видимому, адсорбцией анионов ClO₄⁻ и SO₄²⁻, а вторая — окислением электрода.

3. Показано, что на сильно пассивированном в растворе HBr гладком платиновом электроде зависимость между i и η в широком интервале потенциалов выражается прямой линией.

4. Сопоставлением результатов, полученных на гладком и на слабо платинированном Pt-электродах в серной кислоте и в щелочи в атмосфере водорода и в отсутствие его, показано, что процесс ионизации водорода на окисленной поверхности платины в основном протекает электрохимическим путем на активных участках, не дезактивированных образованием поверхностных окислов. Полученные данные в то же время указывают, что возможно окисление водорода с относительно малой скоростью поверхностными окислами.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
19.IX.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Sackur, Z. phys. Chem., 54, 647, 1906.
2. J. Bennewitz, Z. phys. Chem., 72, 202, 1910.
3. M. Tahlinger, M. Volmer, Z. phys. Chem. (A), 150, 401, 1930.
4. E. Wicke, B. Weblus, Z. Elektrochem., 56, 169, 1952.
5. M. Breiter, C. Knorr, R. Meggle, Z. Electrochem., 59, 153, 1955.
6. А. Н. Фрумкин, Э. А. Айказян, Докл. АН СССР, 100, 315, 1955.
7. А. Н. Фрумкин, Э. А. Айказян, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., №2, 202, 1959.
8. Т. Н. Белина, А. И. Красильщиков, Ж. физ. химии, 28, 1749, 1954.
9. М. Л. Рутковский, В. Д. Плясунов, А. И. Красильщиков, Тр. Гос. н.-и. проект. ин-та азотн. пром-сти, 4, 201, 1954.
10. К. И. Розенталь, В. И. Веселовский, Ж. физ. химии, 31, 1732, 1957.
11. Я. М. Колотыркин, Н. Я. Бунэ, Ж. физ. химии, 29, 435, 1955.
12. Н. Я. Бунэ, Я. М. Колотыркин, Докл. АН СССР, 100, 295, 1955.
13. Н. А. Балашова, Докл. АН СССР, 103, 639, 1955.
14. К. И. Розенталь, В. И. Веселовский, Ж. физ. химии, 27, 1163, 1953.
15. Т. И. Борисова, В. И. Веселовский, Ж. физ. химии, 27, 1195, 1953.
16. K. Vetter, D. Otto, Z. Elektrochem., 60, 1072, 1956.

ON THE PASSIVATION OF THE PLATINUM ELECTRODE

E. A. Aikazyan (Yerevan)

Summary

The passivation of the Pt electrode with reference to ionization of molecular hydrogen in HCl, HBr, H₂SO₄, HClO₄ and NaOH solutions has been investigated. The results obtained show that the passivation is associated with a fall in the number of sites of the electrode surface, «active» with respect to molecular hydrogen, brought about by the specific adsorption of anions lowering the Pt — H bond energy. In an H₂SO₄ solution oxidation of the electrode that sets in at comparatively high anodic potentials leads to its still greater passivation but in HCl and HBr solutions its dissolution during anodic polarization activates it. Passivation in an HClO₄ solution and under certain conditions in H₂SO₄ solution proceeds in two stages, of which the first is evidently connected with the adsorption of anions and the second, with oxidation of the electrode. The ionization of hydrogen on an oxidized platinum electrode has been shown to take place mainly according to an electrochemical mechanism on the active oxide-free sites of the surface. At the same time slow oxidation of the hydrogen by the oxygen of the surface oxides may take place.