

О ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ. IX

АДСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА НА ПЛАТИНИРОВАННОЙ ПЛАТИНЕ ПРИ СОПРИКОСНОВЕНИИ С МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ И ПРИ АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

В. И. Нестерова и А. Н. Фрумкин

В одной из ранее опубликованных работ этой серии [1] была исследована адсорбция кислорода на гладкой платине при комнатной температуре, а также при прогревании металла до 900° .

В настоящей работе исследовалась адсорбция кислорода на платинированной платине в соприкосновении с воздухом, кислородом и при анодном окислении. Окисление в кислороде было исследовано при различных температурах.

Метод, система измерения и аппаратура были в основном те же, что в работе А. И. Шлыгина и А. Н. Фрумкина [2], видоизмененные для обеспечения возможности длительного выдерживания электрода в атмосфере кислорода или воздуха. В качестве электролита была использована нормальная серная кислота. Электрод получался гальваническим осаждением Pt на платиновую жесть. Перед каждой серией опытов снималась пробная анодная кривая заряжения (т. е. кривая, снятая при анодной поляризации), начиная с потенциала, близкого к обратимому водородному, которая давала возможность оценить величину поверхности электрода. При снятии кривых заряжения поляризация проводилась током силой $3 \cdot 10^{-3}$ А, т. е. при плотности тока 10^{-4} А/см², считая на видимую поверхность электрода, температура $20-22^{\circ}$ С. Потенциалы (ординаты) приведены по отношению к нормальному водородному электроду и выражены в вольтах; абсциссы выражают пропущенное количество электричества в кулонах на см² видимой поверхности электрода.

Окисление газообразным кислородом

Опыты по окислению электрода молекулярным кислородом производились следующим образом: электрод предварительно доводился в электролите до водородного потенциала насыщением газообразным водородом. Затем электролит сливался, и через влажный сосудик, содержащий электрод, пропусклся кислород или воздух. Электрод окислялся, таким образом, различные отрезки времени во влажной атмосфере. После окисления потенциал электрода измерялся до впуска раствора серной кислоты. Контакт создавался благодаря соприкосновению электрода с влажными стенками сосуда. После этого нормальная серная кислота впускалась в ячейку, и снималась катодная кривая заряжения.

Типичная катодная кривая заряжения платины, окисленной молекулярным кислородом в присутствии влаги в течение суток, приведена на рис. 1, кривая I. Максимальный потенциал, который был достигнут в этом случае, составляет 1,136 В. В интервале 1,0—0,7 В происходит снятие кислорода с поверхности платины. Наиболее пологий ход кривой, соответствующий наибольшему количеству восстанавливаемого кислорода, наблюдается примерно при 0,9 В. От 0,7 до 0,35 В происходит быстрое изменение потенциала, емкость электрода в этом интервале потенциалов наименьшая. При дальнейшей катодной поляризации начинается посадка водорода на поверхность, и скорость изменения потенциала вновь уменьшается. Длина кислородной задержки служит мерой количества адсорбированного кислорода, длина водородной—величины поверхности электрода. Положение кислородной задержки по оси потенциалов характеризует

прочность связи кислорода. Чем прочность связи больше, тем более отрицателен (менее положителен) потенциал, при котором происходит восстановление. Влияние длительности окисления влажным кислородом хорошо видно из сопоставления кривых 1 и 2 рис. 1. Как указано выше, кривая 1 была получена после окисления в течение суток. После этого на том же электроде были сняты кривые после окисления в течение 16 и 60 суток, которые дали практически совпадающие результаты. После 60-суточного окисления потенциал достиг 1,14 V. Соответствующая катодная кривая

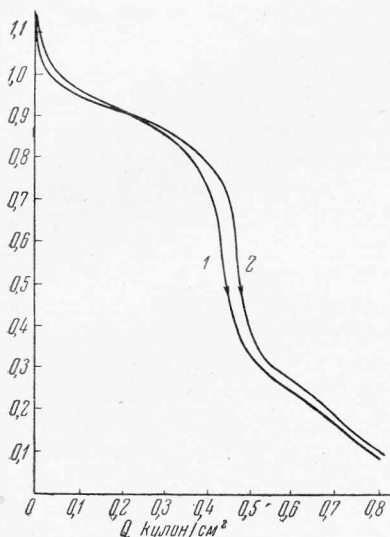


Рис. 1. Кривая 1 — катодная кривая зарядки после окисления платинированной платины в течение суток; кривая 2 — то же после окисления в течение 60 суток

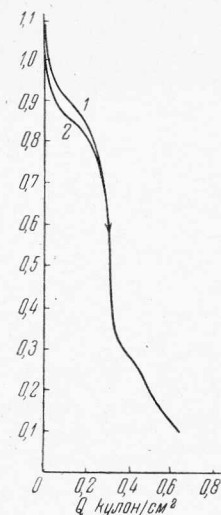


Рис. 2. Кривая 1 — катодная кривая зарядки после окисления платинированной платины в течение суток; кривая 2 — то же после окисления в течение суток с последующим выдерживанием в азоте в течение 4 суток

приведена на рис. 1, кривая 2. Сопоставление кривых 1 и 2 приводит к интересному результату, характерному для поведения окисленной поверхности платины. Как видно из длины кислородной задержки, количество связанного на поверхности платины кислорода продолжает расти после окисления в течение суток; однако количество кислорода, который снимается в начале катодной поляризации при более положительных потенциалах (выше 0,9 V), уменьшается. Иначе говоря, наряду с повышением количества связанного кислорода и заполнением поверхности платины происходит изменение его состояния, выражающееся в увеличении прочности связи с металлом, вследствие чего затрудняется его восстановление *. Этот постепенно происходящий процесс «упрочнения» выступает и в других условиях. При длительном окислении на изменение, зависящее от упрочнения, накладывается эффект дальнейшего окисления. Еще более отчетливо наблюдается упрочнение, если отделить его от процесса окисления. На рис. 2 приведены две кривые зарядки, из которых кривая 1 получена непосредственно после суточного окисления во влажном кислороде, а кривая 2 после выдерживания предварительно также окисленного электрода в течение 4 суток в азоте. Общее количество кислорода в обоих

* Как показали Ц. И. Залкинд и Б. В. Эршлер [3], заметные изменения состояния адсорбированного кислорода происходят уже в течение долей секунды после его посадки на поверхность платины.

случаях теперь одинаково, но положение кривой 2 указывает на упрочнение кислорода, причем, в отличие от рис. 1, количество слабо связанного кислорода в этом случае не пополняется за счет продолжения процесса окисления. При таком выдерживании, как видно из рис. 2, снижение энергетического уровня адсорбированного кислорода сказывается также в том,

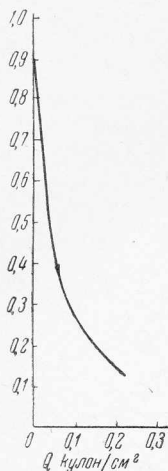


Рис. 3. Катодная кривая заряжения после выдерживания платинированной платины в нормальной H_2SO_4 , насыщенной O_2 , в течение 2 суток

что с течением времени потенциал электрода делается более положительным. В атмосфере кислорода, благодаря продолжающемуся процессу окисления поверхности, значение потенциала, которое в начальный период взаимодействия с кислородом смещается в положительную сторону, достигает постепенно некоторой предельной величины (1,14 V). Согласно литературным данным, потенциал платинового кислородного электрода при длительном выдерживании, достигнув предельного положительного значения, начинает несколько смещаться обратно в сторону отрицательных значений. Это различие в поведении связано, повидимому, с тем, что обычно опыты проводились с электродом, частично или полностью погруженным в электролит, в то время как в наших опытах электрод находится в газовой среде, будучи покрыт только смачивающей пленкой раствора (см. ниже). Укажем еще, что окисление поверхности платинированного электрода кислородом, растворенным в электролите, происходит относительно очень медленно. На рис. 3 приведена кривая, полученная после выдерживания электрода в течение двух суток в нормальной H_2SO_4 , насыщенной O_2 ; как видно, кислородная задержка на ней практически отсутствует.

Окисление анодной поляризацией

Анодное окисление производилось в той же ячейке. Данные по устойчивости потенциала после прекращения анодной поляризации приведены в работе А. И. Шлыгина и А. Н. Фрумкина [2]. Заметим, что, в то время как анодная кривая заряжения в области, в которой происходит посадка кислорода, имеет практически прямолинейный ход, при катодной поляризации после анодного окисления получаются такие же S-образные кривые, как и при восстановлении поверхности, окисленной молекулярным кислородом. Если анодная поляризация была доведена до потенциалов, которые устанавливаются при окислении молекулярным кислородом, то получающиеся при катодной поляризации кривые заряжения практически не отличаются от кривых заряжения, описанных выше. На рис. 4 и 5 приведены две типичные кривые заряжения, полученные после анодной поляризации. В отличие от рис. 1—3 и 6, катодные кривые заряжения на этих рисунках проведены справа налево, чтобы облегчить их сопоставление с анодными кривыми. Анодная кривая рис. 4 (кривая 1) была доведена до потенциала 1,187 V, после чего поляризация была прекращена на 30 сек., в течение которых потенциал сместился на 0,058 V в катодную сторону. После этого была получена катодная кривая 2 рис. 4. Кривая 2 рис. 5 получена после анодной поляризации до 1,265 V, ход которой выражен кривой 1 рис. 5, и перерыва поляризации на 30 сек., во время которого потенциал сместился на 0,08 V, т. е. до 1,185 V. На том же рис. 5 нанесена пунктиром катодная кривая 3, полученная после поляризации до 1,428 V; после размыкания тока потенциал электрода упал до 1,30 V. Для удобства сравнения с кривой 2 последняя расположена по оси абсцисс так, чтобы она пересекала кривую 2 в ее начальной точке. Как видно, повышение потенциала, до которого доводится электрод при анодной поляризации,

увеличивает длину кислородной задержки, т. е. количество адсорбированного кислорода. Длина кислородной задержки, однако, все же остается того же порядка, что и длина водородной задержки, иначе говоря, покрытие кислородом платинированной платины при этих условиях поляризации не достигает заполнения моноатомного слоя. При повышении предварительной анодной поляризации несколько изменяется форма катодных

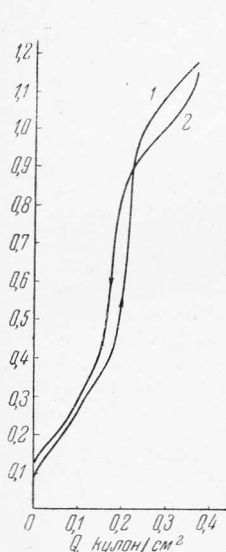


Рис. 4. Кривая 1 — анодная кривая заряжения платинированной платины; кривая 2 — катодная кривая заряжения после анодной поляризации до 1,187 V и перерыва поляризации на 30 сек.

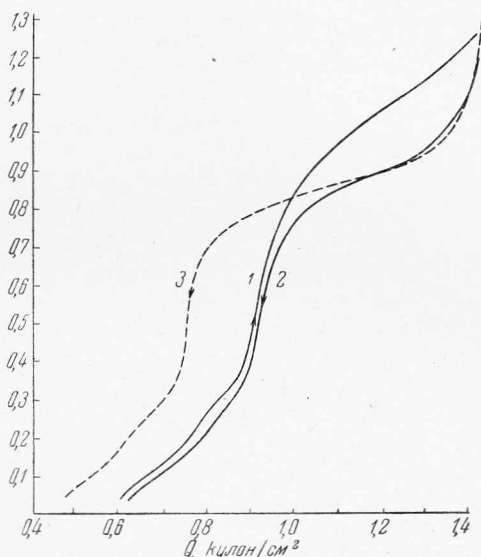


Рис. 5. Кривая 1 — анодная кривая заряжения платинированной платины; кривая 2 — катодная кривая заряжения после анодной поляризации до 1,265 V и перерыва поляризации на 30 сек.; кривая 3 — катодная кривая заряжения после анодной поляризации до 1,428 V и перерыва поляризации на 30 сек.

кривых, что особенно хорошо видно из сопоставления кривых 2 и 3 рис. 5. Несмотря на увеличение общего количества связанного кислорода, количество кислорода, который восстанавливается при более положительных потенциалах, например, между 1,2 и 0,9 V, не возрастает. Иначе говоря, прочность связи кислорода, посаженного при более высоких анодных поляризациях, в среднем больше, чем для кислорода, посаженного при более слабой поляризации. При повышении потенциала, до которого доводится анодная поляризация, наблюдается также сужение интервала потенциалов, в котором происходит снятие кислорода; иначе говоря, кислородная задержка по своей форме несколько более приближается к горизонтальной площадке. Подобные же изменения формы кислородной задержки наблюдаются, если при анодной поляризации слабым током длительно поддерживать потенциал электрода при некотором постоянном положительном значении.

Окисление кислородом при повышенной температуре

Для выяснения влияния температуры на процесс окисления поверхности была проведена серия измерений после нагревания до температуры 22, 100, 200, 300, 400° C (рис. 6). Перед нагреванием электрод тщательно отмывался от серной кислоты и высушивался при 5 мм давления. Опыт показал, что в случае недостаточно тщательного удаления кислоты, при нагревании происходит быстрое разрушение поверхности электрода.

В случае кривых *A*, *C*, *D*, *E* и *F* окисление проводилось при указанных температурах в течение часа, в случае кривой *B* — 24 часа при 22°. Сопоставление кривых *A*, *B*, *C*, *D*, *E* и *F* рис. 6 приводит к следующим выводам. При повышении температуры скорость окисления значительно увеличивается. Так, количество кислорода на поверхности, которое можно обнаружить после окисления в течение 1 часа при 100° (кривая *C*), превышает таковое после окисления в течение 24 час. при 22° (кривая *B*), после окисления же в течение 1 часа при 22° (кривая *A*) вообще почти не наблюдается кислородной задержки. Максимальный эффект окисления получается

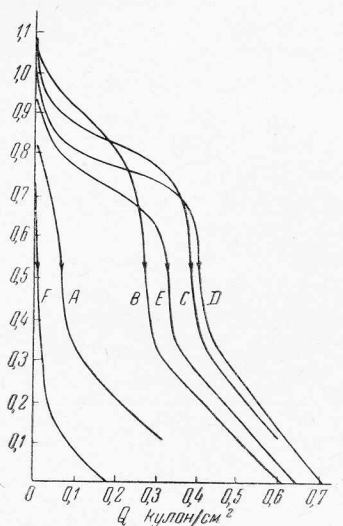


Рис. 6. Катодные кривые заряжения платинированной платины после окисления при различных температурах. *A* — окисление в течение 1 часа при 22°, *B* — в течение 24 час. при 22°, *C* — 1 час при 100°, *D* — 1 час при 200°, *E* — 1 час при 300°, *F* — 1 час при 400°

при 200° (кривая *D*). Дальнейшее повышение температуры до 300° приводит к некоторому уменьшению количества связанного кислорода (кривая *E*) которое, судя по длине водородной части кривой, не вызвано общим изменением поверхности электрода. Повидимому, при этой температуре происходит частичная диссоциация поверхностных окислов. Дальнейшее повышение температуры до 400° (кривая *F*) приводит к резкому уменьшению как общей поверхности, так и количества связанного кислорода. Помимо изменения общего количества связанного кислорода, при повышении температуры наблюдается увеличение прочности связи кислорода, как это видно из положения кислородных задержек на кривых *B*, *C*, *D*, *E* по оси ординат.

Изменение состояния поверхности платинированного электрода со временем

Метод кривых заряжения обнаруживает необратимое изменение состояния поверхности платинированного электрода с течением времени. Изменение это протекает вначале быстрее, а затем замедляется, так что величина поверхности приближается к некоторому предельному значению, которое уже не изменяется далее при комнатной температуре. Особенно быстрое изменение поверхности происходит при промывании электрода раствором серной кислоты после окисления его молекулярным кислородом. Мы предполагали первоначально, что при этом происходит растворение платины; однако микрохимическими методами не удалось обнаружить ожидаемых количеств платины в растворе. Повидимому, изменение поверхности обусловлено не растворением, а рекристаллизацией; остается, однако, неясным, почему процесс рекристаллизации ускоряется при опи-

санном способе обработки. Электрод с такой «деактивированной» поверхностью в присутствии кислорода приобретает заметно менее положительный потенциал, чем свежеплатинированный.

Выводы

Исследование адсорбции влажного кислорода на платинированной платине методом кривых заряжения показывает, что адсорбция кислорода — медленно протекающий процесс. Количество адсорбированного кислорода продолжает возрастать даже после многосуточного пребывания платины в нем. Одновременно происходит увеличение прочности связи адсорбированного кислорода, выражающееся в затруднении снятия его при катодной поляризации. Такое же упрочнение наблюдается и при длительном выдерживании окисленной поверхности электрода без соприкосновения с кислородом. Протекание наряду с процессом адсорбции процесса упрочнения связи атомов кислорода с поверхностью, который, вероятно, является первой стадией превращения их в настоящие фазовые окислы, приводит к тому, что поверхность электрода не может прийти в равновесие с газообразным кислородом и что, следовательно, не может установиться равновесный кислородный потенциал. При повышении температуры скорость адсорбции кислорода возрастает и одновременно происходит значительное увеличение прочности связи кислорода. При 300° С наблюдается уменьшение количества связанного кислорода, повидимому, вследствие диссоциации адсорбированного слоя. При дальнейшем повышении температуры наблюдается рекристаллизация поверхности. При окислении платинированной платины анодной поляризацией наблюдаются сходные явления, как и при окислении молекулярным кислородом. Количество кислорода на поверхности увеличивается при увеличении потенциала, до которого была доведена анодная поляризация. При этом также несколько увеличивается и прочность связи. Прочность связи возрастает в этом случае и при «выдерживании» электрода при постоянном потенциале. Количество кислорода, которые могли быть обнаружены на поверхности платинированной платины при окислении как молекулярным кислородом, так и анодной поляризацией, меньше, чем это соответствовало присоединению атома кислорода к каждому из поверхностных атомов платины.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова.

Поступила
1. XI. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Эршлер, Г. А. Деборин, А. Н. Фрумкин, Изв. АН СССР, сер. химич., 5, 1065, 1937.
2. А. И. Шлыгин и А. Н. Фрумкин, Acta phys. chim. URSS, 3, 791, 1935.
3. Ц. И. Залкинд и Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 25, 565, 1951.