

Академик А. Н. ФРУМКИН и В. В. СОБОЛЬ

ИЗМЕРЕНИЯ СПАДА ПОТЕНЦИАЛА ПЛАТИНОВОГО АНОДА ПОСЛЕ РАЗМЫКАНИЯ ПОЛЯРИЗУЮЩЕГО ТОКА

При измерении анодных поляризационных кривых на платине в хлорной⁽¹⁾ и серной^(2, 3) кислоте наблюдается скачкообразное увеличение потенциала в определенной области плотности тока, характерной для исследуемой концентрации кислоты и выбранного метода подготовки электрода. В работе⁽¹⁾ было высказано предположение, что скачок потенциала при анодной поляризации платины связан с образованием в интервале потенциалов 2,2—3,0 в новой формы поверхностного окисла, сопровождающимся снижением энергии адсорбции образующихся при разряде молекул воды атомов О или радикалов ОН. Это приводит к увеличению перенапряжения, если считать, что оно определяется замедленностью электрохимического образования адсорбированного кислорода. Аналогичное объяснение было предложено Рютши и Делахеем⁽⁴⁾ для объяснения формы поляризационной кривой, наблюдаемой Хиклингом и Хиллом⁽⁵⁾ при выделении кислорода из щелочных растворов на Pd и Au. Исследование зависимости положения и величины скачка потенциала от природы и концентрации аниона кислоты приводит к выводу, что в образовании хемосорбированного слоя участвуют не только кислород и вода, но и анионы кислоты, причем, как показали опыты с анионами ClO_4^- , меченными O^{18} , при потенциалах выше верхней границы скачка делается возможным обмен между адсорбированным кислородом и кислородом, входящим в состав аниона ClO_4^- ⁽⁶⁾.

Для исследования аноднополяризованной платины может быть применен также метод измерения кривых спада потенциала после размыкания тока^(5, 7). В нашей работе по кривым спада вычислялась емкость электрода по формуле $C = \frac{i_0 t}{\Delta\varphi}$, где $\Delta\varphi$ — начальный участок падения потенциала за время t , i_0 — плотность тока поляризации до размыкания тока⁽⁸⁾. Эта формула справедлива при условии, что ток саморазряда в начальный период спада потенциала равен току поляризации. При вычислении емкости отбрасывалось омическое падение потенциала, вычисленное по формуле Кабанова⁽⁹⁾. Параллельно проводились вычисления емкости с использованием точек, лежащих на кривой спада, благодаря чему омическое падение исключалось. В этом случае в формулу вместо i_0 подставлялось i'_0 , которое определялось по поляризационной кривой, учитывая спад потенциала до начала отсчета. Положение участка кривой выбиралось таким образом, чтобы, с одной стороны, он находился возможно ближе к потенциалу размыкания, с другой стороны, чтобы ток i'_0 попадал в область поляризационной кривой, не искаженную омическим падением потенциала. Результаты обоих определений сходятся между собой в пределах ошибок опыта.

Измерения спада потенциала производились с помощью электронного осциллографа со ждущей разверткой. Кривая спада состояла из ряда точек, определяющих масштаб времени (метки времени) с интервалами $5,4 \cdot 10^{-6}$, $1,29 \cdot 10^{-5}$, $2,55 \cdot 10^{-5}$, $2,02 \cdot 10^{-4}$ сек. При проведении опыта ток выключался электронным устройством на время 10^{-1} — 10^{-3} сек., полученная на экране осциллографа кривая спада снималась фотографирующей приставкой, после чего вновь автоматически включалась поляризация. Затем после установления стабильного потенциала снималась кривая спада потенциала, соответствующего следующей точке поляризационной кривой. Ток перед размыканием выдерживался в течение 2 мин. Спады потенциала после раз-

ного слоя. Вследствие недостаточной частоты меток времени и значительной величины спада потенциала $\Delta\phi$, достигающей 1в за время 10^{-4} сек., вычисление емкости для верхней ветви поляризационной кривой неточно. Кроме того, большая величина спада в этой области потенциала ставит под сомнение выполнение предположения о равенстве тока саморазряда величине i_0 , хотя ошибка не может быть слишком велика, так как согласно измерениям, проведенным полярографическим методом ⁽¹⁰⁾, изменение величины тока в рассматриваемом интервале потенциалов остается в узких пределах. Наиболее простое объяснение наблюдавшихся явлений заключается в предположении, что по мере заполнения поверхностного слоя кислородом постепенно выключаются имеющиеся на поверхности центры с высокой энергией адсорбции атомов О и радикалов ОН, которые образуются в результате разряда молекул воды. Вследствие этого скорость реакции разряда резко замедляется, и для поддержания постоянной плотности тока оказывается необходимым повышение потенциала электрода на величину, соответствующую возникшему перенапряжению разряда молекул воды. Таким образом, здесь предполагается, что природа скачка связана с изменением характера наиболее медленной стадии суммарного процесса.

Измерения емкости из спада потенциала, проведенные в более концентрированных растворах (кривые 3, 4), дают в общем сходную картину зависимости емкости от $\lg i$, т. е. уменьшение ее до величины около $20 \mu F/cm^2$ при подъеме потенциала на верхнюю ветвь поляризационной кривой. Однако в данном случае изменение емкости выражено значительно менее резко и емкость на нижнем участке поляризационной кривой не превышает $70 \mu F/cm^2$, постепенно снижаясь по мере увеличения наклона поляризационной кривой. При снятии поляризационных кривых от больших плотностей тока, соответствующих верхней ветви поляризационной кривой, к меньшим наблюдается гистерезис. Емкость при этом увеличивается лишь до значений, не превышающих $50 \mu F/cm^2$. Этот результат указывает на то, что процесс изменения поверхности электрода после скачка необратим.

На рис. 2 представлены полные кривые спада потенциала в $1,35 N HClO_4$ после размыкания тока в виде зависимости от логарифма времени. Как видно из рис. 2, кривые спада, начинающиеся от потенциалов, соответствующих нижней ветви поляризационной кривой при начальных плотностях тока от 10^{-4} до 10^{-1} а/см² (кривые 1—4), выходят на одну прямую. Наклон ее равен 0,1 в, что примерно совпадает с наклоном поляризационной кривой в том же интервале плотностей тока. Этот результат указывает на то, что в интервале потенциалов 1,6—2,2 в выделение кислорода происходит по неизменному механизму, и, следовательно, сохраняется один и тот же характер поверхности.

При спаде от потенциала 3,2 в (кривая 5) в начале кривой спада имеется участок с быстрым падением потенциала, затем участок с наклоном, равным наклону нижней ветви поляризационной кривой, и в конце спада наблюдается увеличение наклона. Последнее явление, причины которого

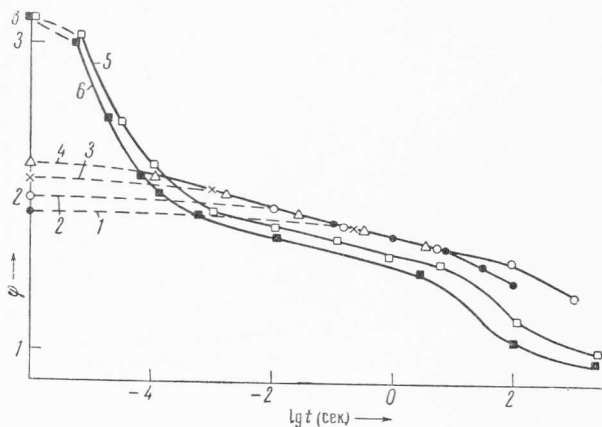


Рис. 2. Кривые спада потенциала в зависимости от времени, протекающего после размыкания тока в $1,35 N HClO_4$. 1 — $i = 10^{-4}$ а/см², 2 — 10^{-3} а/см², 3 — 10^{-2} а/см², 4 — 10^{-1} а/см², 5 — $6 \cdot 10^{-1}$ а/см², 6 — спад потенциала после поляризации током $6 \cdot 10^{-1}$ а/см² в течение часа

неясны, требует дополнительного исследования. Следует отметить, что спад, начинающийся от потенциалов, соответствующих верхней ветви поляризационной кривой, происходит до более низких потенциалов, чем спад от потенциалов нижней ветви, т. е. наблюдается пересечение кривых спада потенциала. Это явление особенно ясно проявляется при высоких анодных потенциалах (верхний участок поляризационной кривой, см. рис. 3). Одно из возможных объяснений этого пересечения заключается в том, что после заполнения поверхности окислами происходит упрочнение поверхностного

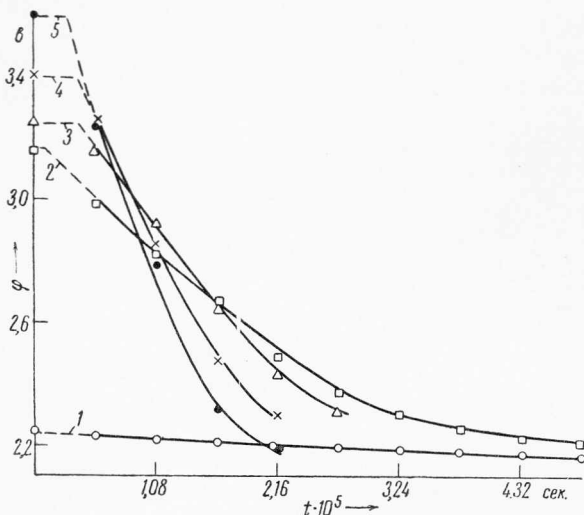


Рис. 3. Кривые спада потенциала после размыкания тока: 1 — $i = 5,2 \cdot 10^{-1}$ а/см², 2 — $6,4 \cdot 10^{-1}$ а/см², 3 — 1,3 а/см², 4 — 2,6 а/см², 5 — 5,2 а/см²

соединения при наложении большей поляризации, т. е. процесс взаимодействия между поверхностными группами, который можно было бы назвать двухмерной кристаллизацией и который приводит к уменьшению электрохимической активности поляризованного электрода. В работах ⁽¹¹⁾ отмечено упрочнение окисной пленки во времени при более низких анодных потенциалах, чем рассматриваемые здесь. Нами также была обнаружена зависимость поведения платинового электрода от времени пропускания тока при более высоких потенциалах. При длительном пропускании тока $4 \cdot 10^{-1}$ а/см² при начальном потенциале 2,2 в происходит постепенное повышение потенциала, который за час поднимается на 0,1—0,2в, причем емкость за то же время уменьшается с 80—90 $\mu F/cm^2$ до 25—30 $\mu F/cm^2$. Таким образом, заполнение кислородом адсорбционных центров нарастает во времени, и в результате этого перескок на верхнюю ветвь поляризационной кривой происходит при меньших плотностях тока. Длительная поляризация электрода током $6 \cdot 10^{-1}$ а/см² в 1,35 N HClO₄ при потенциале 3,2в на верхней ветви поляризационной кривой также влияет на скорость спада. Как видно из рис. 2 (кривые 5, 6), спад потенциала после поляризации в течение часа происходит быстрее, чем после поляризации в течение 2 мин. Скорость спада в интервале времени от 10^{-5} до 10^{-4} сек. после размыкания увеличивается с $1,4 \cdot 10^4$ в/сек. до $2,1 \cdot 10^4$ в/сек. Эти результаты также можно связать с упрочнением поверхностных окислов во времени.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
4 VII 1961

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. И. Каганович, М. А. Герович, Э. Х. Еникеев, ДАН, **108**, 107 (1956).
- ² И. А. Изгарышев, Е. А. Ефимов, ЖФХ, **27**, 130, 310 (1953); В. А. Хейфец, И. А. Ривлин, ЖПХ, **28**, 1294 (1955).
- ³ В. И. Веселовский, Тр. 4-го совещ. по электрохимии, 1959, стр. 241.
- ⁴ P. Rüetschi, P. Delahay, J. Chem. Phys., **23**, 556 (1955).
- ⁵ A. Hickling, S. Hill, Discuss. Farad. Soc., **236**, 254 (1947).
- ⁶ М. А. Герович, Р. И. Каганович, В. М. Вергелесов, Л. Н. Горохов, ДАН, **114**, 1049 (1957).
- ⁷ W. R. Busing, W. Kauzmann, J. Chem. Phys., **20**, 1129 (1952).
- ⁸ Н. А. Федотов, ЖФХ, **25**, 3 (1951).
- ⁹ Б. Н. Кабанов, ЖФХ, **8**, 486 (1936).
- ¹⁰ Р. И. Каганович, М. А. Герович, ЖФХ, **32**, 958 (1958).
- ¹¹ Ц. И. Залкинд, Б. В. Эршлер, ЖФХ, **25**, 565 (1951); В. И. Нестерова, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **26**, 1178 (1952); А. Д. Обручева, ЖФХ, **26**, 1448 (1952).