

О ДВОЙНОМ ИОННОМ СЛОЕ НА ОКИСЛЕННОМ МЕТАЛЛЕ

А. А. Раков, Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер

Емкость двойного слоя для ртути [1], а также для гладкой поверхности свинца и таллия [2] составляет при отрицательном заряде металла 18—20 μF на 1 cm^2 истинной поверхности, а при не очень большом положительном — 36 $\mu F/cm^2$. Эти данные относятся к металлическим поверхностям, на которых отсутствуют слои адсорбированного водорода или кислорода. Хотя исследования Фрумкина и Шлыгина [3] уже давно привели к выводу о существенном влиянии гидридных и окисных слоев на платине на поведение двойного слоя на ней и, в частности, на его емкость, почти нет работ, посвященных количественному исследованию этого влияния для других металлов. Вместе с тем вопрос этот представляет интерес, поскольку в последнее время выявилось значение нефазовых окислов в технически важном явлении пассивации металлов [4] и имеются указания на возможную связь пассивирующего действия адсорбированного кислорода с его влиянием на двойной слой [5].

Некоторые сведения о влиянии окисления металлов на емкость двойного слоя дает литература по анодному окислению таких металлов, как алюминий, тантал и др. [6], указывающая на снижение емкости соответствующих электродов в переменном токе по мере окисления. В этих случаях речь идет, однако, не об адсорбированном слое кислорода на металле, а о возникновении на нем толстых окисных пленок, являющихся фазами.

Интересные данные в этом направлении для ряда металлов были получены Скорчелетти [7], который обнаружил уменьшение емкости, измеряемой в переменном токе у различных металлических электродов, при воздействии на последние энергичных окислителей, например азотной кислоты, хроматов и др., и пытался использовать свои результаты для оценки толщины и пористости окисной пленки, а также скорости ее роста в этих условиях в толщину и ширину. Кабанов обнаружил уменьшение емкости свинцового электрода при потенциале образования сульфата свинца [7a].

В настоящей работе на примере никеля было количественно изучено влияние окисления металла на емкость двойного слоя.

Никелевый электрод в форме параллелепипеда ($2,4 \times 0,5 \times 0,2$ см) подвергался следующим обработкам: а) полировке до зеркального блеска с последующим прогревом при 500° С в атмосфере водорода, (б) травлению в соляной кислоте, с последующим прогреванием в водороде. После прогрева электроды охлаждались в токе водорода и быстро переносились через воздух в раствор 1N KOH, приготовленный из амальгамы калия и насыщенный водородом или азотом. Затем производились измерения емкости электрода в мостике с помощью переменного тока, частота которого менялась от 100 до 1000 герц (методика измерения см. [1,2], амплитуда колебаний потенциала электрода при измерении емкости $\pm 5mV$ или измерение перенапряжения на нем. Емкость этих электродов при обратимом водородном потенциале несколько понижается с частотой тока, но уже при 500 Hz достигает постоянного значения, почти не меняющегося с частотой и равного

22—27 μF на 1 cm^2 видимой поверхности для гладкого и 60—70 μF для травленного никеля.

Несколько повышенные значения емкости при низких частотах связаны с существованием на никеле гидридной пленки [8]. Постоянное значение емкости, не зависящее от частоты, можно отождествить с емкостью двойного слоя на никелевом электроде. Отношение величин емкости двойного слоя на 1 cm^2 видимой поверхности для полированного и гладкого никеля дает нам отношение их истинных поверхностей, которое оказывается на основе этих измерений порядка 3—3,5. Различие перенапряжений на обоих электродах составляет 60—70 мВ. Однако если учесть различие в истинной поверхности обоих электродов, установленное здесь, то величины перенапряжений в действительности совпадут. Поскольку нулевая точка никеля лежит близко к нормальному обратимому водородному потенциалу [9], то при водородном потенциале в щелочном растворе никель заряжен отрицательно и емкость 1 cm^2 его истинной поверхности должна составлять 18 μF . Отсюда истинная поверхность 1 cm^2 полированного электрода составляет около 1,5 cm^2 , а травленного около 5 cm^2 . Величины эти, как будет видно из дальнейшего, возможно, несколько занижены.

Опыты по измерению емкости при различных потенциалах производились после тщательного удаления из раствора водорода путем продувания пузырьков азота. Измерения начинались с обратимого водородного потенциала, затем электрод подвергался анодной поляризации, причем записывалось количество электричества, пропущенное через электрод и, по мере сдвига потенциала, производились замеры емкости. После достижения достаточно анодных потенциалов направление тока меняли, и снова замерялись значения емкости при различных потенциалах.

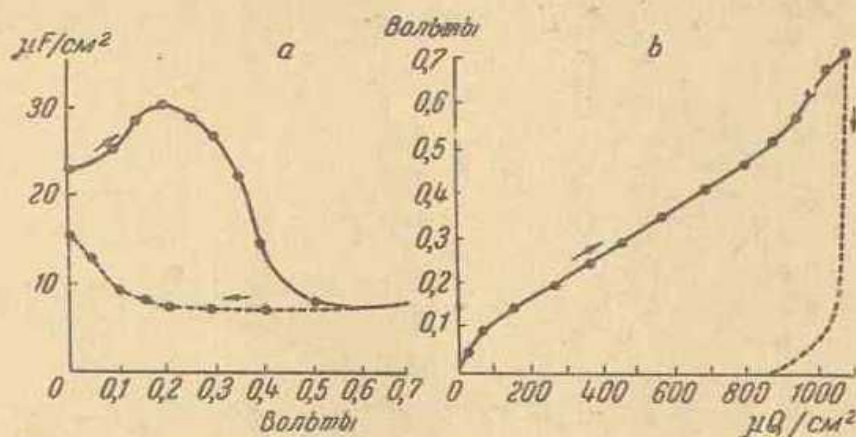


Рис. 1. *a*—кривые емкости полированного никелевого электрода в $N KOH$, снятые при анодной (сплошная) и катодной (пунктирная) поляризации. Кривые сняты при частоте 500 Hz . *b*—кривые заряжения, снятые на том же электроде током $1,22 \cdot 10^{-6} A/cm^2$ при анодной (сплошная) и катодной (пунктирная) поляризации

Ниже приведены некоторые данные для полированного электрода. На рис. 1, *a* нанесены кривые емкости в зависимости от потенциала при анодной (сплошная линия) и катодной (пунктирная) поляризации, на рис. 1, *b*) кривые „пропущенный заряд-потенциал“ (кривые заряжения), снятые одновременно с первыми. На рис. 2, *a* приведены кривые емкости, снятые при трех частотах в более широком интервале потенциалов. Соответствующая кривая заряжения дана на рис. 2, *b* для анодной поляризации. На рис. 3, *a* и 3, *b* приведены прямые и обратные кривые емкости и заряжения, снятые дважды в интервале потенциалов от 0,0 до 0,3 В.

Из рис. 1 и 2 видно, что при 0,6—0,7 В емкость двойного слоя падает до 7—9 μF на см^2 , т. е. становится значительно меньше емкости обычного двойного слоя. Это резкое уменьшение, очевидно, связано с появлением на поверхности металла адсорбированного кислорода в результате анодной поляризации. Как видно из обратных кривых, емкость несколько возрастает при возвращении от 0,6 к 0,0 В (рис. 1) или при возвращении от 1,3 к 0,0 В (рис. 2).

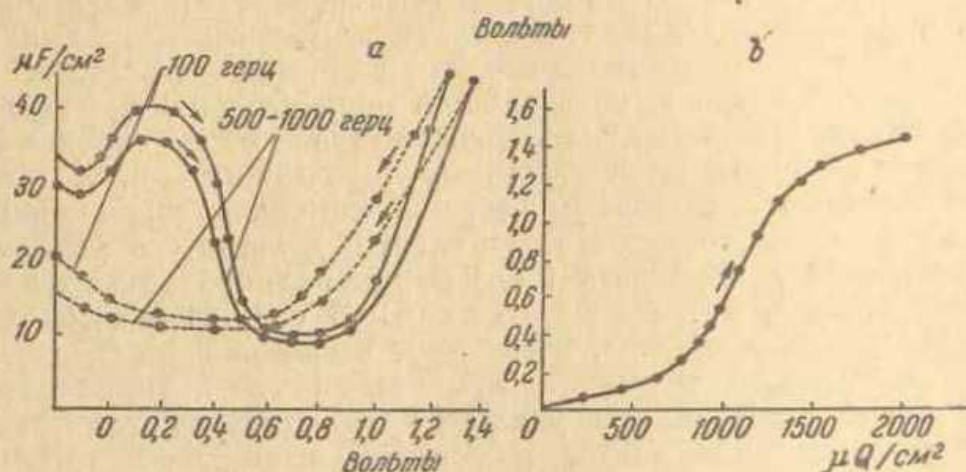


Рис. 2. а — кривые емкости полированного никелевого электрода в N KOH, снятые при анодной (сплошные) и катодной (пунктирные) поляризации при частоте 100, 500 и 1000 герц; б — кривая заряжения, снятая на том же электроде при анодной поляризации

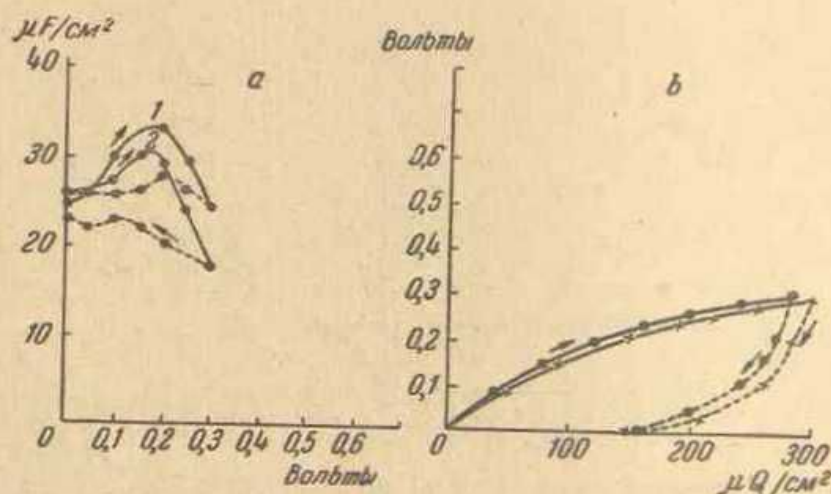


Рис. 3. а — кривые емкости полированного никелевого электрода в N KOH, снятые при анодной (сплошные) и катодной (пунктирные) поляризации токами: 1 — $1,22 \cdot 10^{-6}$ А/см² и 2 — $6,1 \cdot 10^{-7}$ А/см². Кривые сняты при частоте 500 Гц. б — кривые заряжения, снятые на том же электроде при анодной (сплошные) и катодной (пунктирные) поляризации

Таким образом, окисный слой, снижающий емкость двойного слоя, может сохраняться полностью или частично в условиях такого опыта при водородном потенциале. Однако при длительной катодной поляризации электродов большими плотностями тока удается почти полностью восстановить нормальное значение емкости.

По кривым заряжения можно оценить количество кислорода, вызывающее эти эффекты. Так, на рис. 1 емкость сохраняет нормальное

значение еще при 0,35 V и падает в 3 раза при переходе к 0,55 V. Поскольку количество электричества, затрачиваемое на сдвиг потенциала от 0,35 до 0,55 V, согласно кривой рис. 1, б, равно $330 \mu Q$, то интересующее нас количество кислорода не превосходит $3,46 \cdot 10^{-5}$ эквивалентов на 1 см^2 видимой поверхности и, следовательно, способно покрыть менее половины истинной поверхности металла.

При обратном переходе от 0,6 V к 0,0 V на восстановление расходуется только $160 \mu Q$, и при этом емкость возрастает почти в два раза. Общее количество кислорода, адсорбированное при потенциалах, соответствующих минимальной емкости, определить трудно, так как: 1) неизвестно, имеем ли мы при обратимом водородном потенциале поверхность, совсем свободную от адсорбированного кислорода; 2) кривая заряжения дает только суммарный заряд, расходуемый на удаление гидридной пленки, имеющейся на никеле при потенциалах, близких к водородному, и на окисление. По кривой рис. 2 этот заряд равен $832 \mu Q$, и если бы он целиком расходовался на образование окисла, то последний мог бы покрыть поверхность металла и имел бы толщину, равную двум слоям решетки NiO. Однако такой расчет явно преувеличивает количество кислорода, необходимое для снижения емкости двойного слоя.

Так, по кривым катодной поляризации рис. 1, мы видели, что емкость возрастает в два раза в результате удаления с поверхности металла количества кислорода, эквивалентного всего $160 \mu Q$. О незаконности такого расчета свидетельствуют и данные рис. 3. Действительно, из кривых заряжения рис. 3, б видно, что окисление металла начинается вблизи водородного потенциала, так как положительный заряд, введенный в металл при переходе от 0,0 до 0,3 V, не снимается целиком при обратном переходе к 0,0 V. Разность между длиной анодной и катодной кривыми заряжения, равная $163 \mu Q$, эквивалентна количеству необратимо окислившегося металла; при каждом повторном снятии анодной и катодной кривой заряжения между их длинами сохраняется та же разность, и таким образом окисление металла прогрессирует с каждым циклом. Аналогичные явления неполного восстановления окислов, полученных при анодной поляризации железного электрода, наблюдались Розенцвейгом и Кабановым. Однако кривые рис. 3, а показывают, что это возрастающее окисление не приводит к значительному и необратимому уменьшению емкости. Так, после первого окисления количеством кислорода, эквивалентным $160 \mu Q$, емкость при 0,0 V совсем не изменилась, после повторного окисления тем же количеством кислорода она снизилась при 0,0 V с $25 \mu F$ до $23 \mu F$. Однако те же количества кислорода, попадающие на металл при более анодных потенциалах, снижают емкость, как было видно из рис. 1, в 3 раза. Это указывает, что снижение емкости двойного слоя при окислении зависит не только от количества кислорода, но и от характера его связи с металлом. Повидимому, окисление, идущее при более катодных потенциалах, по своему характеру приближается к анодному растворению, т. е. сопровождается отрывом атомов никеля от решетки и не меняет свойств поверхности металла. Окисление же при более анодных потенциалах приближается к процессу пассивации и, вероятно, сводится к внедрению атомов кислорода в решетку металла с образованием нефазового поверхностного окисла, который и влияет на поведение двойного слоя.

Интересно было выяснить влияние окисления молекулярным кислородом на емкость двойного слоя. Для этого полированный электрод после катодного восстановления выдерживался на воздухе в течение нескольких минут, после чего погружался в раствор, из которого кислород был удален пропусканием азота. При этом электрод принимал потенциал 0,6 V и имел емкость $5 \mu F$. Для доведения потенциала до

значения 0,0 V потребовалось пропустить $260 \mu Q$ и при этом емкость возросла до $8 \mu F$. В течение 30-минутной выдержки при этом потенциале емкость возросла до $15 \mu F/cm^2$; наконец, после катодной поляризации она возросла до нормального значения $23 \mu F/cm^2$. Таким образом, кислород, адсорбированный при длительной выдержке покрытого влагой никеля на воздухе, также снижает емкость двойного слоя, как и кислород, полученный при анодной поляризации до потенциала 0,6 V.

Снижение емкости двойного слоя при окислении металла небольшими количествами кислорода, установленное нами, указывает, что адсорбция

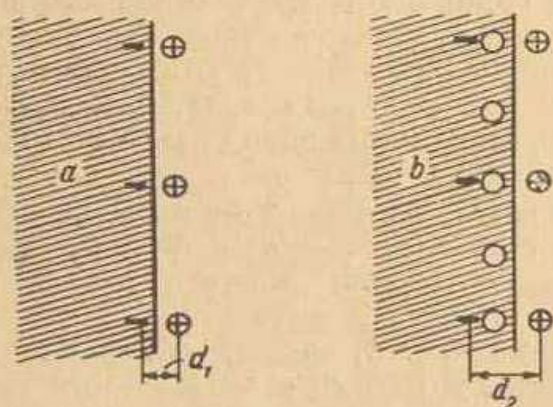


Рис. 4. Схематическое представление двойного электрического слоя на неокисленном (a) и окисленном (b) металле.

кислорода приводит к увеличению расстояния между обкладками двойного слоя и тем самым уменьшает емкость последнего аналогично тому, как это наблюдалось бы при раздвижении обкладок плоского конденсатора. Это пояснено на рис. 4, где схема a соответствует обычному двойному слою, у которого расстояние d_1 между обкладками определяется радиусом иона, а схема b — двойному слою на окисленном металле с расстоянием d_2 между обкладками.

Незаштрихованные кружочки на схеме b изображают атомы кислорода, внедрившиеся в металл. Адсорбированный слой кислорода по этой

схеме является как бы изолятором, не позволяющим сблизиться обкладкам двойного слоя. Внешне это аналогично схеме, которая применяется в литературе по отношению к емкости сильно окисленных электродов [6, 7]. Однако применение такой схемы к нефазовому окислу, в котором количества кислорода могут быть меньшими, чем количество поверхностных атомов металла, несколько меняет физические представления, лежащие в ее основе. Действительно, адсорбированный слой не может быть изолятором в обычном смысле слова. Это доказывается и простыми опытами, например катодным выделением водорода на окисленном никеле, идущим почти при тех же потенциалах, что и на неокисленном никеле. (Разность составляет несколько сантивольт.) Но при наличии электропроводности у этого слоя необходимо дать дополнительное обоснование схеме 4, b, так как при этом заряд металлической обкладки, очевидно, может расположиться у границы соприкосновения окисла с раствором, и в результате должен получиться двойной слой, не отличающийся от представленного на схеме 4, a, относящийся к неокисленному металлу.

Эта трудность отпадает, если мономолекулярный „окисел“ по аналогии с обычными объемными окислами рассматривать как полупроводник с достаточно низкой концентрацией проводящих электронов. Хотя такой слой уже не будет изолятором, но в него и в равновесных условиях сможет войти лишь ограниченное количество зарядов, составляющих металлическую обкладку двойного слоя, остальные ее заряды расположатся в глубине металла, что и приводит к увеличению расстояния между обкладками двойного слоя.

В свете этих соображений можно истолковать повышение емкости, которое наблюдается на рис. 2 при переходе к еще более анодным потенциалам, например к 1,1 V, где емкость достигает $33 \mu F$, или к 1,4 V, где она равна $70 \mu F$, т. е. несколько превосходит емкость двойного слоя на положительно заряженной поверхности неокисленного металла. Весьма вероятно, что при таких высоких потенциалах начинается

постепенное превращение нефазового окисла никеля в его высшие окислы, которые, являясь также полупроводниками, обладают весьма хорошей электропроводностью, приближающейся к металлической [10], что и устраняет различие между двойным слоем на окисленном и неокисленном металле. Возможно, однако, что это увеличение емкости связано с уменьшением заряда двойного слоя вследствие приближения к нулевой точке окисленного никеля, которая по аналогии с нулевой точкой окисленной платины должна лежать приблизительно на 1 В положительнее, чем у неокисленного никеля, т. е. как раз в интервале потенциалов, где наблюдается подъем емкости. Для выяснения этого вопроса необходимы данные по влиянию концентрации щелочи на форму кривой емкости.

Снижение емкости двойного слоя при образовании на металле нефазовых окислов не является специфическим свойством никелевого электрода. Например, на травленной платине при потенциалах ее окисления емкость имеет значение 12—14 μF на 1 cm^2 [11] видимой поверхности, повидимому, по той же причине. Однако связь этих низких значений емкости с адсорбцией кислорода не выступала для платины так отчетливо, поскольку окисная пленка в этом случае легко снимается при переходе к более катодным потенциалам, и это не позволяло сравнить значение емкости на окисленной и неокисленной платине при одном и том же потенциале, как это сделано здесь для никеля.

Как видно из приведенных данных, измерение емкости двойного слоя, комбинированное с измерением кривых заряжения, может явиться удобным методом исследования кинетики образования нефазовых окислов на различных металлах. Особый интерес в этом отношении представляют легко пассивирующиеся нержавеющие стали, на которых мы предполагаем в дальнейшем провести соответствующие исследования.

Эти данные указывают также, что при оценке величины истинной поверхности металла по емкости двойного слоя необходимо учитывать возможное окисление, снижающее величину емкости на 1 cm^2 истинной поверхности. Последнее обстоятельство должно играть существенную роль при работе с рядом металлов. Возможно, что величины истинной поверхности, найденные нами для никеля, также несколько занижены вследствие неполного восстановления его поверхности в условиях наших опытов.

Выводы

1. Измерена емкость двойного слоя на полированном и травленном никелевом электроде в зависимости от потенциала и количества адсорбированного кислорода.

2. Емкость двойного слоя мало изменяется при анодном окислении электрода вблизи обратимого водородного потенциала. При переходе же от 0,3 до 0,6 В емкость уменьшается в три раза при адсорбции кислорода в количестве, которое может покрыть менее половины поверхности металла. Энергичная катодная поляризация окисленных электродов позволяет восстановить исходную емкость.

3. Уменьшение емкости двойного слоя при адсорбции кислорода объяснено на основе предположения об уменьшении концентрации электронов в наружном слое решетки металла, содержащем внедрившиеся атомы кислорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Проскурнин и Фрумкин, *Trans. Farad. Soc.*, **31**, 110, 1935.
 2. Борисова, Эршлер и Фрумкин, *Журн. физ. хим.*, **22**, 925, 1948.
 3. Фрумкин, Шлыгин, *Известия АН СССР*, 773, 1936.
 4. Кабанов и Лейкинс, *Журн. физ. хим.*, **20**, 995, 1946.
 5. Эршлер, *Журн. физ. хим.*, **18**, 131, 1944.
 6. Гюнтершульце, *Электролитические конденсаторы*, 1938.
 7. В. В. Скорчелетти, *Труды конференции по коррозии металлов*, **1**, 61.
 - 7а. Кабанов и Юдкевич, *Журн. физ. хим.*, **13**, 813, 1939.
 8. Деборин Г. А., *Диссертация*, Ин-т им. Карпова, 1941.
 9. Луковцев, Левина, Фрумкин, *Acta Physicochim.*, **9**, 321, 1939.
 10. Кучинский и Эршлер, *Журн. физ. хим.*, **20**, 539, 1946.
 11. Розенталь, Долин и Эршлер, *Журн. физ. хим.*, **19**, 605, 1945.
-