

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. И. РОЗЕНТАЛЬ и В. И. ВЕСЕЛОВСКИЙ

**ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ
КИСЛОРОДА НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ С ПОМОЩЬЮ ИЗОТОПА
КИСЛОРОДА O^{18}**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 21 IV 1956)

В наших работах были развиты теоретические представления об участии поверхностных кислородных соединений, образующихся на электроде в процессе анодной поляризации, в реакциях электрохимического выделения кислорода (^{1,2}), фотоэлектрохимических процессах (³) и реакциях анодного окисления (⁴). Прямое подтверждение этих представлений может быть осуществлено при помощи метода меченых атомов с применением изотопа кислорода O^{18} .

В данной работе была поставлена задача, используя метод меченых атомов, выяснить роль поверхностных кислородных соединений платины в реакции электрохимического выделения кислорода. Идея применения этого метода заключается в том, что кислород поверхностных соединений платины «помечается» изотопом кислорода O^{18} , затем его появление фиксируется при анализе первых порций газообразного кислорода электрохимически выделенного на этом электроде при электролизе растворов, не обогащенных изотопом кислорода O^{18} .

Нам не удалось пока исследовать реакцию обмена между кислородными атомами воды и поверхностными кислородными соединениями платины из-за отсутствия достаточно обогащенной кислородом O^{18} воды. Однако, как видно из приведенных ниже экспериментальных данных, скорость электрохимического процесса оказалась значительно больше скорости реакции обмена, что дало возможность провести настоящее исследование.

Ниже излагаются данные об участии поверхностных кислородных соединений платины, образующихся при потенциалах 0,8—1,2 в (типа PtO) и 1,3—1,5 в (типа $PtO(O)_n$) в реакции электрохимического выделения кислорода.

Испытуемым электродом служила платинированная Pt сетка, видимая поверхность которой была равна 48 см². Для оценки истинной поверхности электрода был найден коэффициент развития поверхности после платинирования путем измерения емкости гладкой и затем платинированной Pt проволоки, взятой из Pt сетки. Величина этого коэффициента оказалась равной 500. Таким образом, истинная поверхность исследуемого электрода была равна приблизительно $24 \cdot 10^3$ см².

Перед опытом электрод катодно поляризовался в растворе $1N H_2SO_4$, затем промывался бидистиллированной водой и сушился в вакууме, после чего помещался в трехэлектродную ячейку, наполненную $1N H_2SO_4$, обогащенной изотопом кислорода O^{18} . Объем раствора в анодном пространстве не превышал 3—4 см³. Перед опытом раствор насыщался азотом, а испытуемый электрод катодно поляризовался для восстановления имеющихся на нем поверхностных кислородных соединений. Подготовленный таким образом электрод подвергался анодной поляризации при постоянном потенциале в течение 5—6 часов. В каждом отдельном опыте потенциалы поляризации

были соответственно равны 0,9; 1,2 и 1,8—1,9 в. Параллельно в аналогичной ячейке раствор обычной 1 н H_2SO_4 насыщался азотом, а ампулы, предназначенные для отбора проб газообразного кислорода, обезгаживались в вакууме.

После прекращения анодной поляризации испытуемый электрод вынимался из ячейки, быстро и тщательно промывался в проточной бидистиллированной воде, сушился в вакууме или дополнительно промывался раствором обычной 1 н H_2SO_4 и помещался в атмосфере азота во вторую ячейку, причем анодные потенциалы электрода без поляризации соответственно равнялись 0,9; 1,2 и 1,4—1,5 в. На электроде выделялся газообразный кислород при потенциалах 1,8—1,9 в, первые порции которого собирались над раствором в объеме 0,5 см³ при атмосферном давлении и затем передавались в ампулы, предварительно обезгаженные в вакууме. При этих же условиях отбиралась стандартная проба газообразного кислорода. Ампулы с пробами кислорода анализировались на масс-спектрометре типа ЛМС, построенном в лаборатории адсорбционных процессов Физико-химического института им. Л. Я. Карпова. Точность анализа составляла 1—2%. Результаты опытов представлены в табл. 1.

Таблица 1

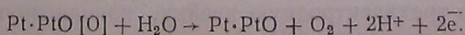
№ п.п.	Содержание O^{18} в H_2O , %	Φ в вольтах по н. в. э. без поляризации электрода	Содержание O^{18} в пробах газообразного кислорода, %			Содержание O^{18} в стандартной пробе, %
			1	2	3	
1	1,2	0,9	0,200	—	—	0,201
2	1,2	0,9	0,197	—	—	0,197
3	1,2	1,2	0,198	—	—	0,197
4	1,8	1,2	0,198	—	—	0,195
5	1,2	1,5	0,245	0,240	0,216	0,197
6	1,2	1,46	0,235	0,225	0,185	0,185
7	1,2	1,47	0,240	0,215	0,198	0,199
8	1,8	1,5	0,362	0,278	0,236	0,201
9	1,8	1,5	0,340	0,285	0,245	0,201
10	1,8	1,45	0,286	0,250	0,213	0,201

Из табл. 1 видно, что изотоп кислорода O^{18} , введенный в поверхностные окислы платины при потенциалах 1,8—1,9 в, обнаруживается масс-спектрометрически в первых порциях кислорода, выделенного на электроде при последующем электролизе в растворе обычной 1 н H_2SO_4 .

Полученные данные позволяют сделать предварительное заключение об участии высших кислородных соединений платины $\text{PtO}[\text{O}]_n$, сообщающих по выключении поляризации потенциал электроду, равный 1,4—1,5 в, в реакции электрохимического выделения кислорода на платине.

Поверхностные кислородные соединения платины, образованные при потенциалах 0,8—1,2 в, по-видимому, не принимают участия в исследуемом процессе, так как первые порции кислорода, собранные в тех же условиях, не содержат избытка кислорода O^{18} по отношению к стандартной пробе.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных результатов можно полагать, что электрохимическое выделение кислорода на Pt электроде идет по схеме:



Согласно этой схеме, в первых порциях кислорода, выделенного на Pt электроде, в поверхность которого было введено определенное количество изотопа кислорода O^{18} , должна содержаться по крайней мере половина этого количества, так как в процессе выделения кислорода участвуют как поверхностные кислородные атомы, так и кислородные атомы воды. Если считать,

что поверхность платинированного Pt электрода покрыта монослоем кислорода (⁵), можно, исходя из полученных данных и зная истинную поверхность испытуемого электрода, вычислить в первом приближении отношение числа атомов кислорода O¹⁸, введенных в поверхностные окислы платины, к числу атомов кислорода O¹⁸, найденных в первых порциях газообразного кислорода. Мы произвели такой расчет для опытов с H₂O, обогащенной изотопом кислорода O¹⁸ на 1,8% и нашли, что это отношение равно ~ 6—7.

Для полного анализа полученных результатов необходимо исследовать скорость реакции обмена между кислородными атомами воды и поверхностными кислородными атомами анодно поляризованного Pt электрода. Работа в этом направлении продолжается.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
5 VI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. И. Борисова, В. И. Веселовский, ЖФХ, 27, 1195 (1953).
- ² Л. М. Елина, Т. И. Борисова, Ц. И. Залкинд, ЖФХ, 28, 785 (1954).
- ³ В. И. Гинзбург, В. И. Веселовский, ЖФХ, 24, 366 (1950).
- ⁴ К. И. Розенталь, В. И. Веселовский, ЖФХ, 27, 1163 (1953).
- ⁵ А. Д. Обручева, ЖФХ, 26, 1448 (1952).