

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО
ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА СЕРЕБРЯНОМ ЭЛЕКТРОДЕ
ПРИ ПОМОЩИ ИЗОТОПА КИСЛОРОДА O^{18}

К. И. Розенталь и В. И. Веселовский

В процессе анодной поляризации на Ag-электрод образуются объемные и поверхностные кислородные соединения серебра [1, 2] при потенциалах 1,2 в — типа Ag_2O и 1,4 в — типа Ag_2O_2 (AgO). Таким образом, электрохимическое выделение кислорода (выше 1,6 в) происходит на уже окисленной поверхности серебра.

В более ранних работах, посвященных исследованию электрохимических [3] и фотоэлектрохимических [4] характеристик Ag-электрода в анодной области, было высказано предположение, что выделение кислорода происходит через образование и распад высших кислородных соединений серебра. Согласно новым данным и теоретическим представлениям, развитым в работе А. А. Яковлевой, Т. И. Борисовой и В. И. Веселовского [5], стадией, определяющей скорость указанного процесса, является взаимодействие хемосорбированного кислорода (окисла) с разряженным гидроксильным ионом под действием электрического поля.

В настоящей работе была поставлена задача: экспериментально подтвердить данный механизм реакции при помощи метода меченых атомов с применением тяжелого изотопа кислорода O^{18} , разработанного авторами ранее при изучении механизма той же реакции на Pt-электрод [6]. Идея применения этого метода заключается в том, что кислород объемных соединений серебра «помечается» изотопом кислорода O^{18} , затем его появление фиксируется при анализе первых порций газообразного кислорода, электрохимически выделенного на таком электроде при электролизе растворов, не обогащенных изотопом кислорода O^{18} . Этим методом в работе [7] было исследовано влияние природы окислов металлов на фракционирование изотопов кислорода при электролизе. Используя в качестве анодов окислы Ag_2O_2 , PbO_2 и MnO_2 , обогащенные изотопом O^{18} в [7], найдено, что изотопный состав кислорода, выделенного из щелочных растворов, не является производным изотопного состава окислов. Однако, объясняя полученный результат наличием обмена кислородными атомами между окислами металлов и растворителем, авторы не отрицают возможности участия окислов серебра в реакции выделения кислорода.

Экспериментальная часть

Методика. Опыты проводились в двух одинаковых стеклянных приборах (рис. 1), один из которых наполнялся раствором 1N KOH, обогащенным изотопом кислорода O^{18} , другой — обычным 1N KOH. Приборы состояли из трех отделений, в которых помещался испытуемый Ag-электрод 1, вспомогательный Pt-электрод 2 и электрод сравнения 3. В качестве последнего использовалась Pd-жесть, насыщенная водородом в том же растворе. Объем раствора в анодном пространстве не превышал 3—4 см³. Испытуемым электродом служила свернутая рулоном пластинка Ag-жести толщиной 0,1 мм и видимой поверхности 31 см². Перед опытом поверхность серебра подвергалась химической обработке раствором 4N NH_4OH для удаления имеющихся на ней окислов, затем механически зачищалась и полировалась стеклянным порошком. После этого электрод обезжиривался в кипящем растворе 4N KOH, промывался в горячей бидистиллированной воде, сушился при 70° и помещался в ячейку, напол-

раствору 1N КОН, обогащенным изотопом кислорода O^{18} , в которой предварительно многократно анодно-катодно поляризовался в интервале потенциалов 0 — 1,2 в течение 30 мин. Подготовленный таким образом электрод подвергался анодной поляризации при постоянном потенциале в течение 6—7 час. Потенциалы поляризации были соответственно равны 1,22—1,24 в (образование окисла Ag_2O) и 1,55 в (образование окисла Ag_2O_2). Количество образовавшегося Ag_2O определялось по количеству пропускаемого электричества, Ag_2O_2 — по величине задержки на катодной кривой зарядки, снятой при условиях проведения опыта. Параллельно, в аналогичной ячейке, электрод 1N КОН насыщался азотом, а ампулы, предназначенные для отбора проб газообразного кислорода, обезгаживались в вакууме. Все опыты проводились при постоянной температуре 20° (средняя часть ячейки (рис. 1) имела «рубашку», соединенную с ультратермостатом).

После прекращения анодной поляризации испытуемый электрод вынимался из ячейки, быстро (за 30 сек.), тщательно промывался в проточной бидистиллированной воде и обычном растворе 1N КОН и помещался в атмосферу азота во вторую ячейку. Анодные потенциалы электрода без поляризации соответственно равнялись 1,16—1,17 в и 1,4—1,46 в. Через заданное время на электроде выделялся газообразный кислород при потенциале 1,9—2,0 в, первые пять порций которого, объемом 1 см^3 каждая, собирались над раствором при атмосферном давлении и затем передавались в ампулы, предварительно обезгаженные в вакууме. При этих же условиях отбиралась стандартная порция газа. Ампулы с пробами анализировались на масс-спектрометре типа МИ301. Точность анализа составляла 1—2%.

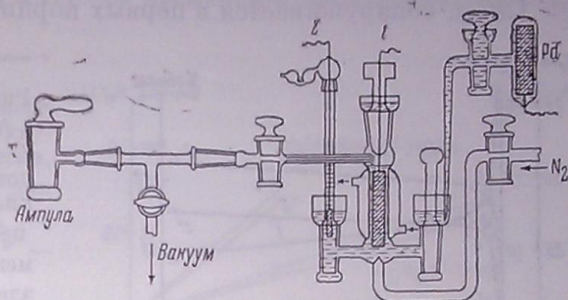


Рис. 1. Измерительный прибор

Нами была также исследована скорость реакции обмена кислородными атомами между окислами серебра и водой в процессе электролиза и вне его. С этой целью Ag_2O -электрод, покрытый соответствующим окислом, в который был введен изотоп O^{18} , помещался на определенное время в пробирку с обычным раствором щелочи ($0,5\text{—}0,9\text{ см}^3$). Появление O^{18} в последнем фиксировалось масс-спектрометрическим анализом пробы газообразного кислорода, выделенного при электролизе этого раствора в микроэлектролизере на Pt-аноде. Одновременно во второй ячейке, как было описано выше, на Ag -электроде выделяли первые пять проб кислорода, которые также анализировались масс-спектрометрически. Таким образом, измерив зависимость количества атомов O^{18} , перешедших с поверхности серебра в воду и в газообразный кислород, от времени, и зная общее количество атомов O^{18} , введенных в поверхность, можно было вычислить скорость обмена.

Обсуждение результатов

Результаты опыта об участии окислов серебра в реакции электрохимического выделения кислорода в щелочи представлены в табл. 1 (система $Ag|Ag_2O$ — раствор, $\varphi_0 = 1,17$ в (после выключения поляризации), 2 (система $Ag|Ag_2O|Ag_2O_2$ — раствор, $\varphi_0 = 1,45\text{—}1,46$ в) и рис. 2. Все опыты были проведены с водой, обогащенной тяжелым изотопом кислорода O^{18} на 19%.

Таблица 1

Ag_2O_2 , г-моль · 10 ⁵	Время	Содержание O^{18} в пробах газообразного кислорода, %				Содержание O^{18} в стандартной пробе, %
		1	2	3	4	
5,2	1 мин.	0,220	0,205	0,196	—	0,196
8,4	»	0,215	0,208	0,200	0,192	0,192
6,6	»	0,234	0,213	0,202	—	0,202
8,4	18 час.	0,239	0,222	0,205	0,202	0,199
8,4	30 »	0,223	0,218	0,214	0,210	0,203
5,9	42 »	0,224	0,220	0,216	0,202	0,202

Из табл. 1 видно, что изотопный состав газообразного кислорода практически не зависит от изотопного состава нижнего окисла серебра Ag_2O .

раствору 1N KOH, обогащенным изотопом кислорода O^{18} , в которой предварительно анодно-катодно поляризовался в интервале потенциалов 0 — 1,2 в течение 30 мин. Подготовленный таким образом электрод подвергался анодной поляризации при постоянном потенциале в течение 6—7 час. Потенциалы поляризации были соответственно равны 1,22—1,24 в (образование окисла Ag_2O) и 1,55 в (образование окисла Ag_2O_2). Количество образовавшегося Ag_2O определялось по количеству пропущенного электричества, Ag_2O_2 — по величине задержки на катодной кривой зарядки, снятой при условиях проведения опыта. Параллельно, в аналогичной ячейке, раствор 1N KOH насыщался азотом, а ампулы, предназначенные для отбора проб газообразного кислорода, обезгаживались в вакууме. Все опыты проводились при постоянной температуре 20° (средняя часть ячейки (рис. 1) имела «рубашку», соединенную с ультратермостатом).

После прекращения анодной поляризации испытуемый электрод вынимался из ячейки, быстро (за 30 сек.), тщательно промывался в проточной бидистиллированной воде и обычном растворе 1N KOH и помещался в атмосферу азота во вторую ячейку. Анодные потенциалы электрода без поляризации соответственно равнялись 1,16—1,17 в и 1,4—1,46 в. Через заданное время на электроде выделялся газообразный кислород при потенциале 1,9—2,0 в, первые пять порций которого, объемом 1 см³ каждая, собирались над раствором при атмосферном давлении и затем передавались в ампулы, предварительно обезгаженные в вакууме. При этих же условиях отбиралась стандартная порция газа. Ампулы с пробами анализировались на масс-спектрометре типа МИ1301. Точность анализа составляла 1—2%.

Нами была также исследована скорость реакции обмена кислородными атомами между окислами серебра и водой в процессе электролиза и вне его. С этой целью Ag-электрод, покрытый соответствующим окислом, в который был введен изотоп O^{18} , помещался на определенное время в пробирку с обычным раствором щелочи (0,5—0,9 см³). Появление O^{18} в последнем фиксировалось масс-спектрометрическим анализом пробы газообразного кислорода, выделенного при электролизе этого раствора в микроэлектролизере на Pt-аноде. Одновременно во второй ячейке, как было описано выше, на Ag-электроде выделяли первые пять проб кислорода, которые также анализировались масс-спектрометрически. Таким образом, измерив зависимость количества атомов O^{18} , перешедших с поверхности серебра в воду и в газообразный кислород, от времени, и зная общее количество атомов O^{18} , введенных в поверхность, можно было вычислить скорость обмена.

Обсуждение результатов

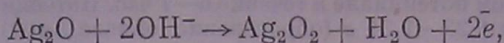
Результаты опыта об участии окислов серебра в реакции электрохимического выделения кислорода в щелочи представлены в табл. 1 (система $Ag|Ag_2O$ — раствор: $\varphi_0 = 1,17$ в (после выключения поляризации), 2 (система $Ag|Ag_2O|Ag_2O_2$ — раствор, $\varphi_0 = 1,45$ — 1,46 в) и рис. 2. Все опыты были проведены с водой, обогащенной тяжелым изотопом кислорода O^{18} на 19%.

Таблица 1

Ag_2O_2 , г/г O^{18}	Время	Содержание O^{18} в пробах газообразного кислорода, %				Содержание O^{18} в стандартной пробе, %
		1	2	3	4	
5,2	1 мин.	0,220	0,205	0,196	—	0,196
8,4	»	0,215	0,208	0,200	0,192	0,192
6,6	»	0,234	0,213	0,202	—	0,202
8,4	18 час.	0,239	0,222	0,205	0,202	0,199
8,4	30 »	0,223	0,218	0,214	0,210	0,203
5,9	42 »	0,224	0,220	0,216	0,202	0,202

Из табл. 1 видно, что изотопный состав газообразного кислорода практически не зависит от изотопного состава низшего окисла серебра Ag_2O .

Объяснить это можно тем, что при потенциалах выделения O_2 закись серебра Ag_2O , согласно реакции



очень быстро окисляется до окиси Ag_2O_2 , при этом, по нашим данным, только $\sim 0,3\%$ всех атомов O^{18} успевает перейти из Ag_2O в Ag_2O_2 , а следовательно, может быть обнаружено в O_2 .

В случае окисла Ag_2O_2 (см. табл. 2) изотоп O^{18} , введенный в окисел при $\varphi = 1,55$ в, обнаруживается в первых порциях кислорода, выделенного на

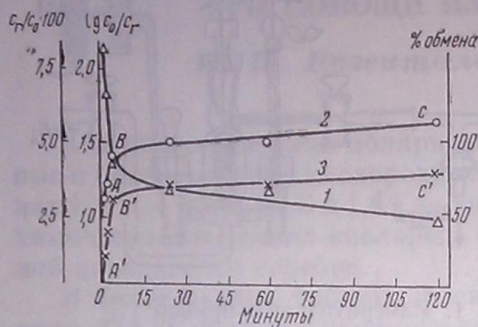


Рис. 2. Система $Ag|Ag_2O|Ag_2O_2^* - 1 N KOH$. Зависимость от времени: 1 — доли атомов O^{18} , перешедших с поверхности окисла в газообразный кислород; 2 — $lg(c_0/c_T)$; 3 — процент обмена кислородными атомами между $Ag_2O_2^*$ и H_2O в процессе электролиза при условии $c_T = c_0/10$ при $t = 0$

атом электрода при электролизе в обычном растворе $1 N KOH$. Число атомов O^{18} , найденных в газообразном кислороде, составляет $\sim 8\%$ от числа атомов O^{18} , введенных в окисел (если время отбора проб газа равно 1—2 мин.). Таким образом, полученный результат не согласуется с данными [7].

Таблица 2

Ag_2O_2 , г-атом. $\cdot 10^3$	Время	Содержание O^{18} в пробах газообразного кислорода, %					Содержание O^{18} в стандартной пробе, %
		1	2	3	4	5	
5,3	1 мин.	0,578	0,430	0,318	0,277	0,260	0,199
5,0	2,5 »	0,465	0,380	0,310	0,273	0,245	0,199
5,3	4,5 »	0,385	0,330	0,265	0,244	0,236	0,199
5,9	25 »	0,365	0,321	0,275	0,246	0,213	0,201
4,8	1 час.	0,324	0,305	0,256	0,231	0,212	0,199
7,2	2 »	0,337	0,291	0,252	0,228	0,218	0,197
5,5	4 »	0,268	0,265	0,243	0,227	0,223	0,200
5,2	9 »	0,244	0,239	0,234	0,223	0,212	0,201
4,9	18 »	0,220	0,213	0,210	0,205	0,195	0,195

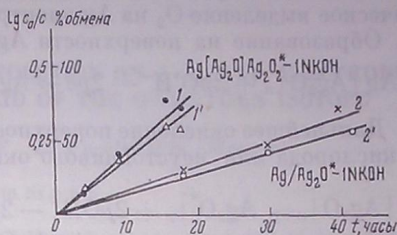
На рис. 2 кривой 1 изображена зависимость доли атомов O^{18} (в % с поправкой на стандарт), перешедших с поверхности окисла $Ag_2O_2^*$ в газообразный кислород, от времени (время между выключением поляризации Ag -электрода в растворе, содержащем изотоп O^{18} , и отбором проб кислорода при электролизе обычного раствора).

Кривая 2 рис. 2 показывает изменение логарифма отношения числа атомов O^{18} , введенных в окисел c_0 , к числу атомов O^{18} , собранных в газе c_T со временем. На кривой имеются два резко выраженных линейных участка AB и BC . Продолжение участка AB до пересечения с осью ординат в точке D дает значение $lg(c_0/c_T) = 1$ при $t = 0$, когда обмен равен нулю. Отсюда следует, что в условиях проведения опыта в газообразном кислороде может быть обнаружено только 10% всего количества атомов O^{18} , введенных в окисел. Действительно, при электрохимическом выделении кислорода (1,9 — 2,0 в) в обычном растворе испытываемый электрод покрывается свежесформованными окислами, уже не обогащенными изотопом O^{18} .

вследствие этого в газообразный кислород могут, очевидно, попадать только те атомы O^{18} , которые находятся в верхних слоях поверхности электрода. Этим, по-видимому, объясняется полученное в наших опытах максимальное обогащение изотопом O^{18} первых проб газообразного кислорода, равное $\sim 8\%$. Однако для полного анализа полученных результатов необходимо учитывать наличие реакции обмена между кислородными атомами оксидов и воды.

Кривая 3 рис. 2 характеризует изменение процента обмена кислородными атомами между Ag_2O_2 и H_2O со временем в процессе электролиза

Рис. 3. Зависимости процента обмена между кислородными атомами оксидов и воды, и $\lg(c_0/c)$ от времени, измеренные вне электролиза для систем: 1 и 1' — $Ag|Ag_2O|Ag_2O_2^* - 1N KOH$; 2 и 2' — $Ag|Ag_2O^* - 1N KOH$



при условии, что $c_T = c_0 / 10$ при $t = 0$. По форме она аналогична кривой 2. За первые 5 мин. (участок $A'B'$) обмен достигает приблизительно 60% , тогда как за последующие 2 часа (участок $B'C'$) он изменяется всего на $\sim 10\%$. Последнее, по всей вероятности, определяется, с одной стороны, упрочнением связи кислородных атомов с поверхностью серебра с течением времени, с другой — диффузией кислородных атомов из более глубоких слоев оксида.

В табл. 3 и на рис. 3 даны зависимости процента обмена между кислородными атомами оксидов и воды и $\lg(c_0/c)$ (c — число атомов O^{18} в поверхности в момент времени t) от времени для систем $Ag|Ag_2O|Ag_2O_2^* - 1N KOH$ (кривые 1 и 1') и $Ag|Ag_2O^* - 1N KOH$ (кривые 2 и 2'),

Таблица 3

Состав оксида	Количество оксида, г-взв. $\cdot 10^4$	Время, час.	Объем воды, см ³	Содержание O^{18} в H_2O , %	Содержание O^{18} в стандартной пробе, %	% обмена $\frac{c_{H_2O} - c_0}{c_0} \cdot 100$	Константа скорости, сек ⁻¹ $\cdot 10^3$
Ag_2O_2	1,14	4	0,7	0,204	0,200	15	1,09
То же	1,25	9	0,5	0,217	0,201	38	1,45
» »	1,03	16	0,75	1,211	0,197	60	1,60
» »	1,65	18	0,9	0,213	0,195	57	1,30
Ag_2O	0,84	18	0,55	0,206	0,199	27	0,49
То же	0,84	30	0,55	0,213	0,203	42	0,51
» »	0,6	42	0,55	0,212	0,202	57	0,55

измеренные вне электролиза непосредственно по обогащению воды изотопом O^{18} . Линейное изменение $\lg(c_0/c)$ со временем свидетельствует о том, что обе реакции протекают по уравнению кинетики первого порядка, причем скорость первой ($Ag_2O_2^* - H_2O$) в три раза больше второй ($Ag_2O^* - H_2O$). Это указывает на более прочную связь кислорода с серебром в оксиде Ag_2O_2 по сравнению с оксидом Ag_2O .

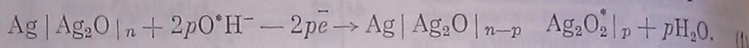
Как показали опыты, скорость реакции обмена в случае оксида Ag_2O_2 значительно увеличивается при наличии реакции выделения кислорода на нем. Так, по данным рис. 3, ток обмена вне электролиза равен $\sim 10^{-6} \text{ а/см}^2$, тогда как в процессе электролиза (рис. 2, кривая 1, участок AB) он увеличивается на два порядка и становится равным $\sim 10^{-4} \text{ а/см}^2$. Очевидно,

в процессе электролиза прочность связи кислорода с серебром в окисле Ag_2O_2 становится меньше, он делается более лабильным, легко переходит в еще более неустойчивый окисел Ag_2O_3 перекисного характера. вследствие чего в реакцию обмена получают возможность вступать атомы кислорода более глубоких слоев окисла и скорость обмена увеличивается.

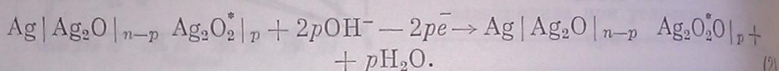
В настоящем исследовании установлено участие высшего окисла серебра Ag_2O_2 , сообщающего после выключения поляризации электрода потенциал, равный 1,4—1,45 в, в реакции электрохимического выделения кислорода. Таким образом, получено экспериментальное подтверждение механизма этой реакции, предложенного в работе [5].

На основании приведенных данных можно предположить, что электрохимическое выделение O_2 на Ag-электроде протекает по следующей схеме.

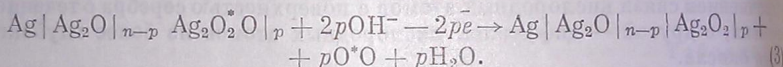
1. Образование на поверхности Ag-электрода окислов серебра:



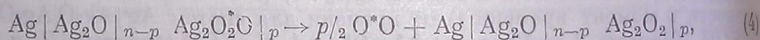
2. Дальнейшее окисление поверхности с образованием хемосорбированного кислорода или неустойчивого окисла Ag_2O_3 перекисного характера:



3. Взаимодействие хемосорбированного кислорода (окисла) с разряжающимися гидроксильными ионами, определяющее суммарную скорость процесса выделения O_2 на серебре и соответствующее так называемому электрохимическому механизму перенапряжения:



При этом не исключается возможность протекания реакции



которая отвечает рекомбинационному механизму перенапряжения. К сожалению, использованный метод при отсутствии воды, обогащенной O^{18} на 100%, и учете большой скорости обмена кислородными атомами между Ag_2O_2 и H_2O в процессе электролиза не позволяет обнаружить различие в механизме выделения O_2 по реакциям (3) и (4). Однако наиболее вероятным является электрохимический механизм, если учесть совокупность всех данных, полученных как по перенапряжению кислорода на серебре, так и по состоянию поверхности анодно-поляризованного Ag-электрода.

Выводы

1. Методом меченых атомов при помощи изотопа кислорода O^{18} выявлена роль окислов серебра Ag_2O и Ag_2O_2 в реакции электрохимического выделения кислорода.

2. Установлено участие высшего окисла серебра Ag_2O_2 ($\varphi_0 = 1,4 - 1,45$ в) в исследуемой реакции.

3. Предложен механизм выделения O_2 на окисно-серебряном электроде, учитывающий участие высших кислородных соединений серебра в этом процессе.

4. Измерена скорость реакции обмена между кислородными атомами окислов серебра и воды. Показано, что скорость обмена в случае окисла Ag_2O_2 значительно увеличивается при наличии реакции выделения O_2 на нем. Величина тока обмена возрастает с $\sim 10^{-6}$ до $\sim 10^{-4}$ а/см².

ЛИТЕРАТУРА

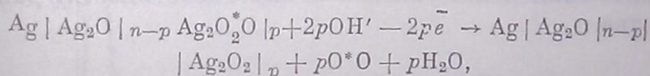
1. В. И. Веселовский, Ж. физ. химии, 13, 1543, 1939.
2. А. А. Раков, Дис., Физико-химический ин-т им. Л. Я. Карпова, 1946.
3. Т. И. Борисова и В. И. Веселовский, Ж. физ. химии, 27, 1195, 1953.
4. В. И. Веселовский, Ж. физ. химии, 15, 145, 1941; 22, 1302, 1948.
5. В. И. Веселовский, Тр. IV совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1959, 241.
6. К. И. Розенталь и В. И. Веселовский, Докл. АН СССР, 111, 637, 1956.
7. M. Anbar, H. Taube, J. Amer. Chem. Soc., 78, 3252, 1956.

THE MECHANISM OF OXYGEN EVOLUTION ON A SILVER ELECTRODE
INVESTIGATED WITH THE AID OF THE O^{18} OXYGEN ISOTOPE

K. I. Rosental' and V. I. Veselovskii (Moscow)

Summary

The tracer method using the O^{18} oxygen isotope has been employed to investigate the part played by silver oxides Ag_2O and Ag_2O_2 in the electrochemical evolution of oxygen. It has been found that the higher oxide Ag_2O_2 ($\varphi_0 = 1.4 - 1.45$ v.) takes part in the reaction. A mechanism for the evolution of oxygen on the oxide — silver electrode has been suggested, according to which the most probable rate-controlling stage of the reaction is



corresponding to the so-called electrochemical mechanism of overvoltage. The rate of oxygen atom exchange between silver oxides and water has been measured. The rate of exchange in the case of Ag_2O_2 has been shown to considerably increase during oxygen evolution on the latter. The value of the exchange current rises from $\sim 10^{-6} a/cm^2$ to $\sim 10^{-4} a/cm^2$.