

О ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

VII. ВЛИЯНИЕ ОТРАВЛЕНИЯ НА ЕМКОСТЬ ПЛАТИНИРОВАННОГО
ПЛАТИНОВОГО ЭЛЕКТРОДА*А. Шлыгин, Э. Разумовская и К. Розенталь*

В ряде работ¹⁾ было показано, что исследование емкости платинированного платинового электрода представляет значительный интерес, так как позволяет разрешить целый ряд вопросов, связанных с состоянием поверхности раздела электрод/раствор.

В настоящем исследовании мы поставили задачу изучить влияние отравления на характер кривых заряжения, надеясь получить отсюда добавочные сведения о влиянии отравления на адсорбционную способность и на кинетику ионизации адсорбированного водорода, так как в первом приближении кривую заряжения неотравленного электрода в водородной части можно рассматривать как изотерму адсорбции водорода на платине в присутствии электролита в логарифмической шкале давлений.

Методика

В качестве объекта исследования употреблялся электрод из платинированной платины, обладавший большой истинной поверхностью (видимая поверхность 44 см^2), приготовление которого было описано в одной из упомянутых выше работ; там же подробно дано устройство служившей для опытов поляризационной ячейки и методика снятия кривых заряжения.

Вначале снимались кривые заряжения прямого и обратного хода (анодной и катодной поляризации) с неотравленным электродом. Затем, после насыщения системы водородом, в ячейку, содержащую электрод, вносилось определенное количество отравителя и пропускался водород в течение часа; раствор сливался и подвергался анализу, ячейка наполнялась первоначальным раствором в токе водорода.

После наполнения ячейки электрод насыщался водородом до постоянного значения потенциала и, аналогично опыту в нормальных условиях, подвергался анодной и катодной поляризации.

Результаты опытов

Отравитель As_2O_3 . Кривые заряжения снимались с электродом, содержащим постепенно увеличивающееся количество As_2O_3 в $1N \text{ H}_2\text{SO}_4$ в качестве электролита. Для выяснения обратимости для каждого отравления были получены кривые анодной и катодной поляризации.

¹⁾ А. Фрумкин и А. Шлыгин, ДАН, 2, 176, 1934; А. Шлыгин и А. Фрумкин, Acta Physicochimica URSS, 3, 791, 1935; А. Шлыгин, А. Фрумкин и В. Медведовский, Acta Physicochimica URSS, 4, 911, 1936; А. Фрумкин и А. Шлыгин, Acta Physicochimica URSS, 5, 819, 1936.

Результаты изображены на рис. 1, 2 и 3. На оси ординат отложены значения потенциала в вольтах по обратимому водородному в данном растворе; на оси абсцисс — количества электричества, пропущенные через электрод в кулонах (эти обозначения остаются без изменения во всех приводящихся диаграммах).

Кривая I рис. 1 получена в нормальных условиях, т. е. в отсутствии As_2O_3 *).

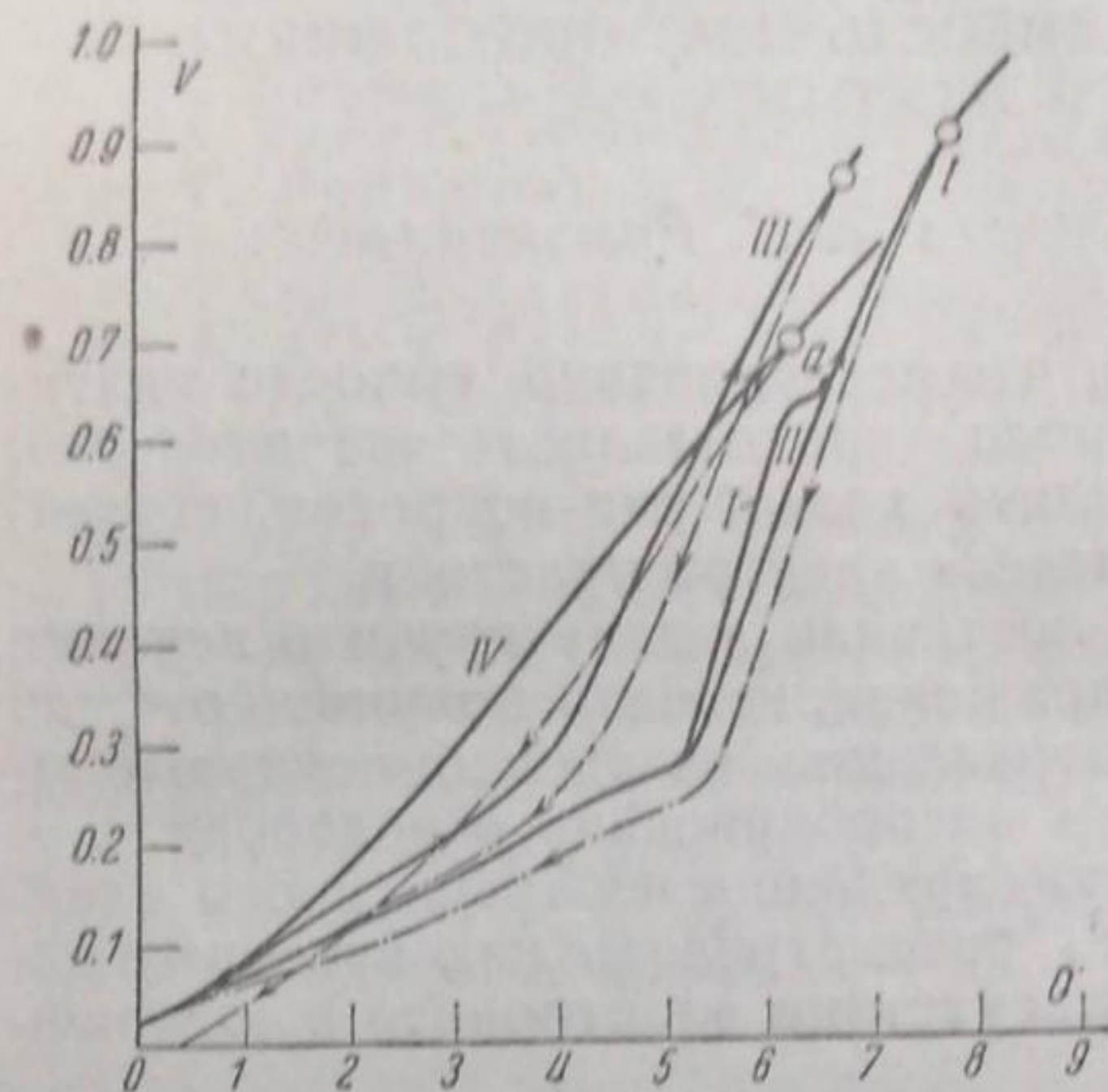


Рис. 1

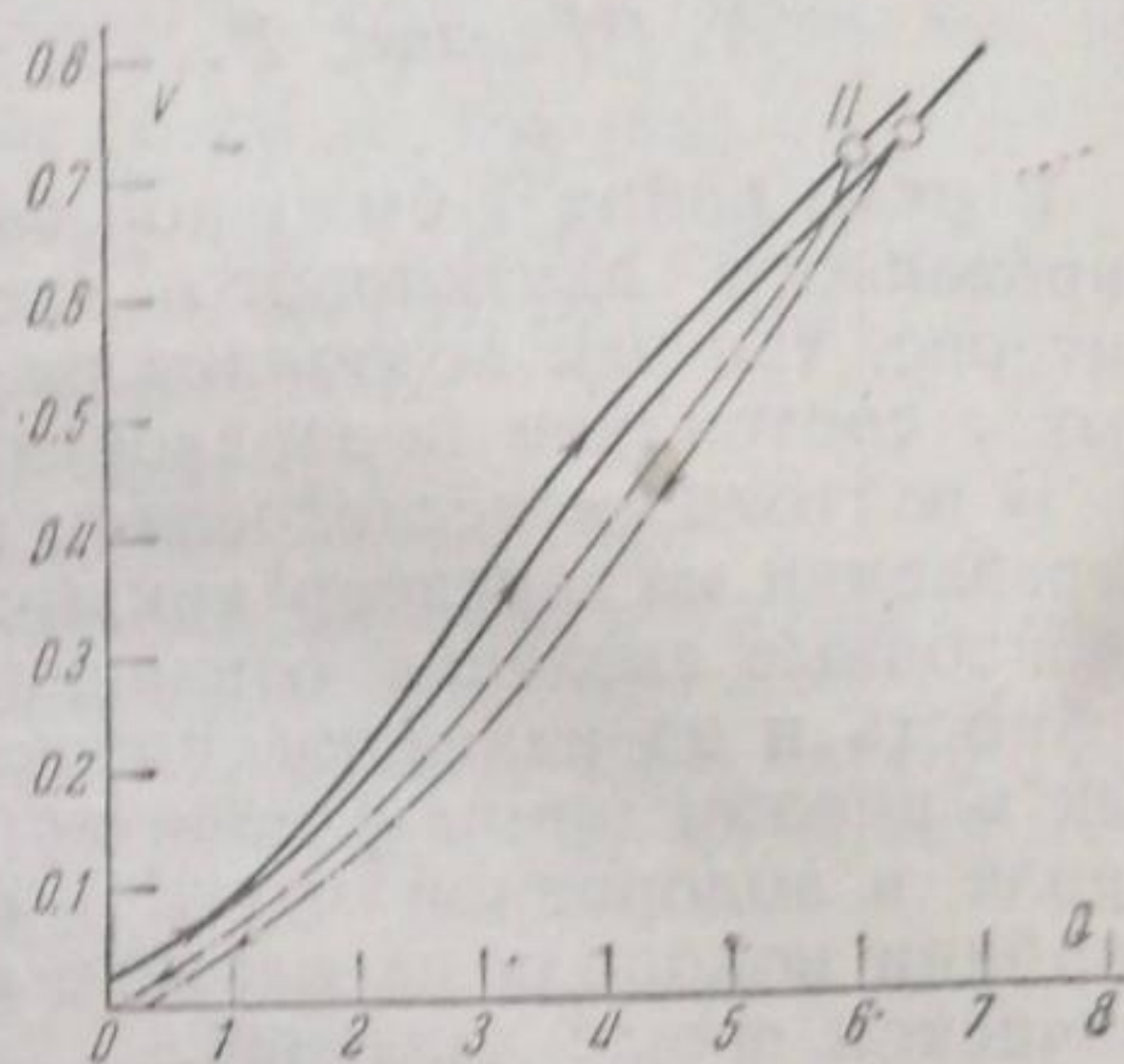


Рис. 2

Кривые II¹⁾, III и IV рис. 1 и кривые I и II рис. 3 снимались с электродом, отравленным соответственно $7 \cdot 10^{-7}$; $4,7 \cdot 10^{-6}$; $1,47 \cdot 10^{-5}$; $5,47 \cdot 10^{-5}$; $20,47 \cdot 10^{-5}$ г-атома As; плотность поляризующего тока $4,5 \cdot 10^{-5}$ А на 1 см^2 .

На рис. 2 под I и II изображены поляризационные кривые, снятые при плотности тока $4,5 \cdot 10^{-5}$ А/см² и $5,7 \cdot 10^{-6}$ А/см² с электродом, содержащим $1,47 \cdot 10^{-5}$ г-атома As.

Для проверки полученных опытных данных была снята 2-я серия кривых заряжения с вновь платинированным электродом и теми же отравлениями, давшая весьма близкие результаты. Анодная поляризация в наших опытах заканчивалась по достижении начала адсорбции кислорода (0,8 В), следовательно мы преимущественно ограничивались исследованием водородной области и области двойного слоя.

После отравления электрода первой порцией As_2O_3 (кривая II рис. 1) наблюдается полное исчезновение задержки на кривой заряжения в области двойного слоя. В одной из работ указанная задержка нами была объяснена наличием на электроде некоторого количества прочно связанного водорода. Ее исчезновение свидетельствует о том, что первые порции отравителя, адсорбируясь на наиболее активных центрах поверхности электрода, уменьшают энергию связи адсорбированного на этих центрах водорода.

При этом пересечение кривых в точке а показывает, что общее количество адсорбированного водорода остается постоянным.

*) Кривые анодной поляризации (прямого хода) везде даны сплошными линиями; кривые катодной поляризации (обратного хода) — пунктирными.

¹⁾ Кривая II почти совершенно совпадает с кривой I, различие наблюдается лишь в центральной части кривой прямого хода.

Дальнейшее увеличение количества отравителя приводит уже к заметному уменьшению емкости электрода: так, при отравлении электрода $4,1 \cdot 10^{-7}$ г-атома As емкость его уменьшается на 25,3% (уменьшение емкости определялось по уменьшению количества электричества, потребного для смещения потенциала электрода от начального значения до 0,3 V).

Это уменьшение емкости сопровождается уменьшением и скорости десорбции водорода, доказательством чего является меньшая устойчивость потенциала при размыкании поляризующего тока. Если в нормальных условиях потенциал изменяется после размыкания (в области двойного слоя) на 0,01 V за 2 часа, то после отравления ($1,47 \cdot 10^{-5}$ г-атома As) падение потенциала достигает 0,03 V за 30 мин.

Увеличение количества отравителя до $1,47 \cdot 10^{-5}$ г-атома As приводит к тому, что кривые заряжения принимают почти совершенно линейный вид. Область двойного слоя исчезает, и водородная область непосредственно смыкается с кислородной. Однако кривые заряжения и при этих условиях можно еще рассматривать с некоторым приближением как соответствующие равновесным состояниям, так как кривые, снятые при гораздо меньших плотностях тока, существенно не отличаются от обычных кривых (кривые I и II рис. 2) и расхождение между кривыми прямого и обратного хода не велико. Отсюда следует, что в присутствии As энергия связи адсорбированного водорода сильно увеличивается.

Еще большие количества отравителя вызывают чрезвычайно сильное искажение формы кривых, как это следует из рис. 3. Например, из кривой I (рис. 3) видно, что водород начинает сниматься в заметном количестве лишь при достижении потенциала в 0,38 V. Сделать отсюда выводы о величине энергии связи представляется, однако, затруднительным, так как эти кривые соответствуют уже явно неравновесным состояниям. На это указывает большая петля между кривыми прямого и обратного хода, возросшая неустойчивость потенциала после размыкания и сильное влияние на форму кривой заряжения изменения плотности поляризующего тока.

На рис. 4¹⁾ показана кривая I, снятая при плотно-

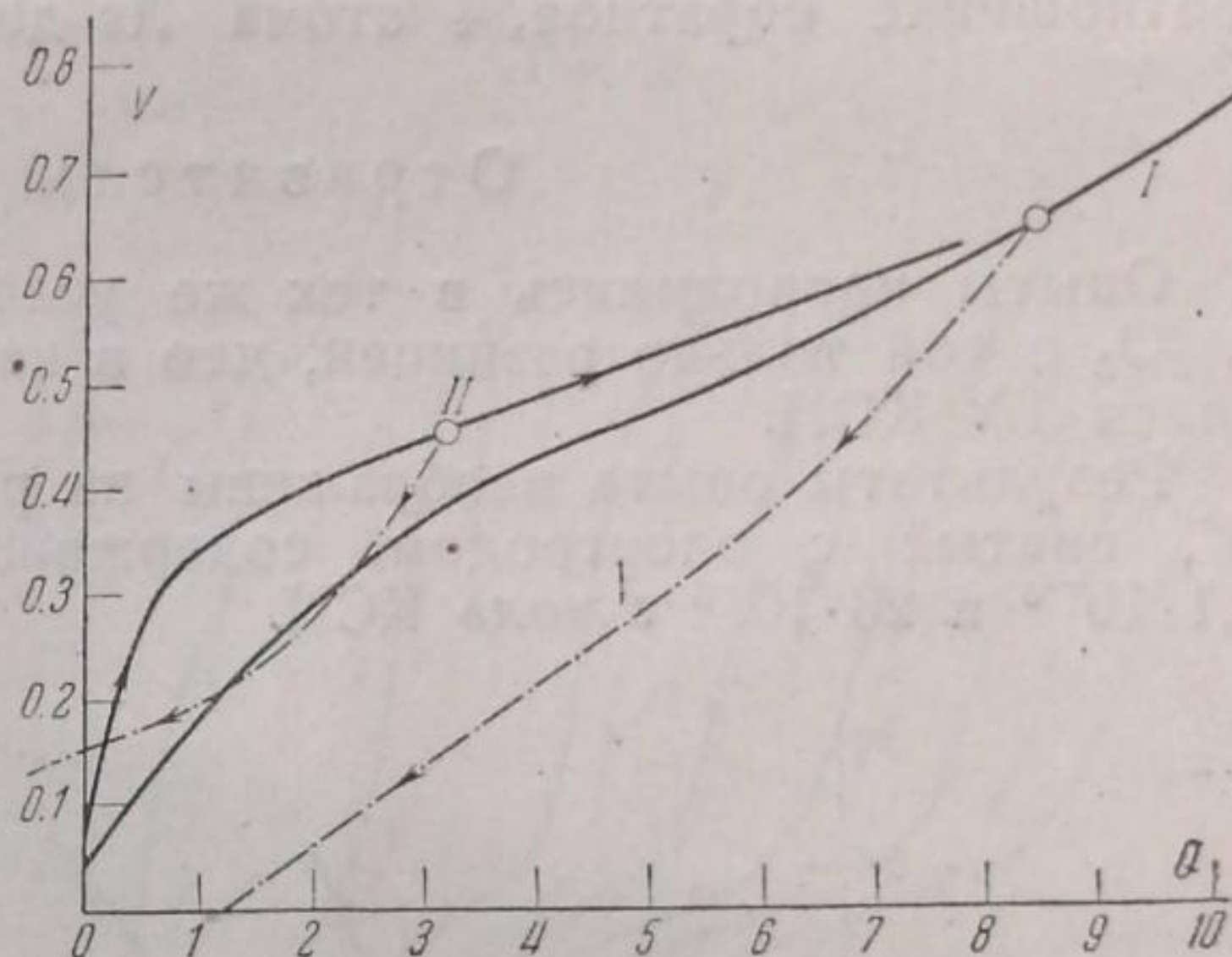


Рис. 3

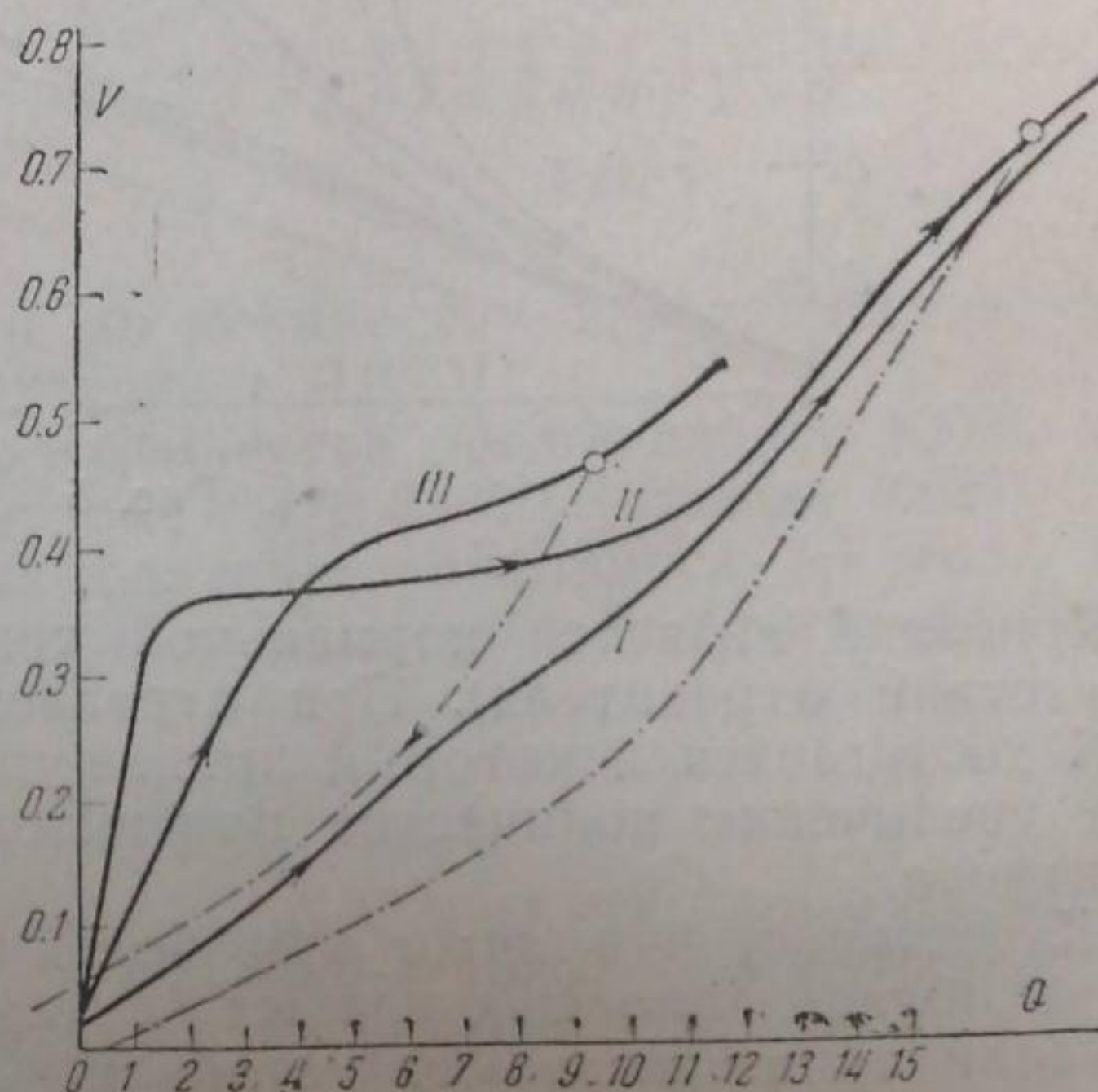


Рис. 4

¹⁾ Опытные данные взяты из 2-й серии.

сти тока в 10 раз менее обычной; сравнивая ее с кривой II, мы приходим к выводу, что при уменьшении плотности поляризующего тока форма кривой заметно приближается к линейной.

Область двойного слоя при больших отравлениях совершенно исчезает, что является следствием как замедления десорбции водорода, так и более раннего начала адсорбции кислорода, которая, вероятно, значительно облегчается, если на электроде имеется еще водород.

Весь вышеприведенный экспериментальный материал можно изобразить в виде кривой, характеризующей активность отравителя, откладывая по оси абсцисс количество отравителя в грамм-атомах, а по оси ординат соответствующее уменьшение адсорбции водорода на всем электроде. Количество водорода, адсорбируемое на электроде, определялось, как обычно, по количеству электричества, затрачиваемому на снятие водорода с поверхности. Последнее же соответствует отрезку на оси абсцисс от начала ординат и до точки, получаемой от пересечения с этой осью продолжения линейной части кривой, соответствующей области двойного слоя. Как это видно из кривой I (рис. 10), активность первых порций отравителя гораздо больше последних: при малых количествах отравителя 1 атом As действует примерно на 4 атома H, при самых больших — соотношение обратное, 4 атома As действуют лишь на 1 атом H.

Отравитель KCN

Опыты проводились в тех же условиях, что и при отравлении As_2O_3 с той только разницей, что в качестве электролита употреблялся 1N KOH.

Результаты опыта изображены на рис. 5 в виде кривых II, III и IV, снятых с электродом, содержащим последовательно $7 \cdot 10^{-7}$; $7,1 \cdot 10^{-5}$ и $23 \cdot 10^{-5}$ г-моль KCN.

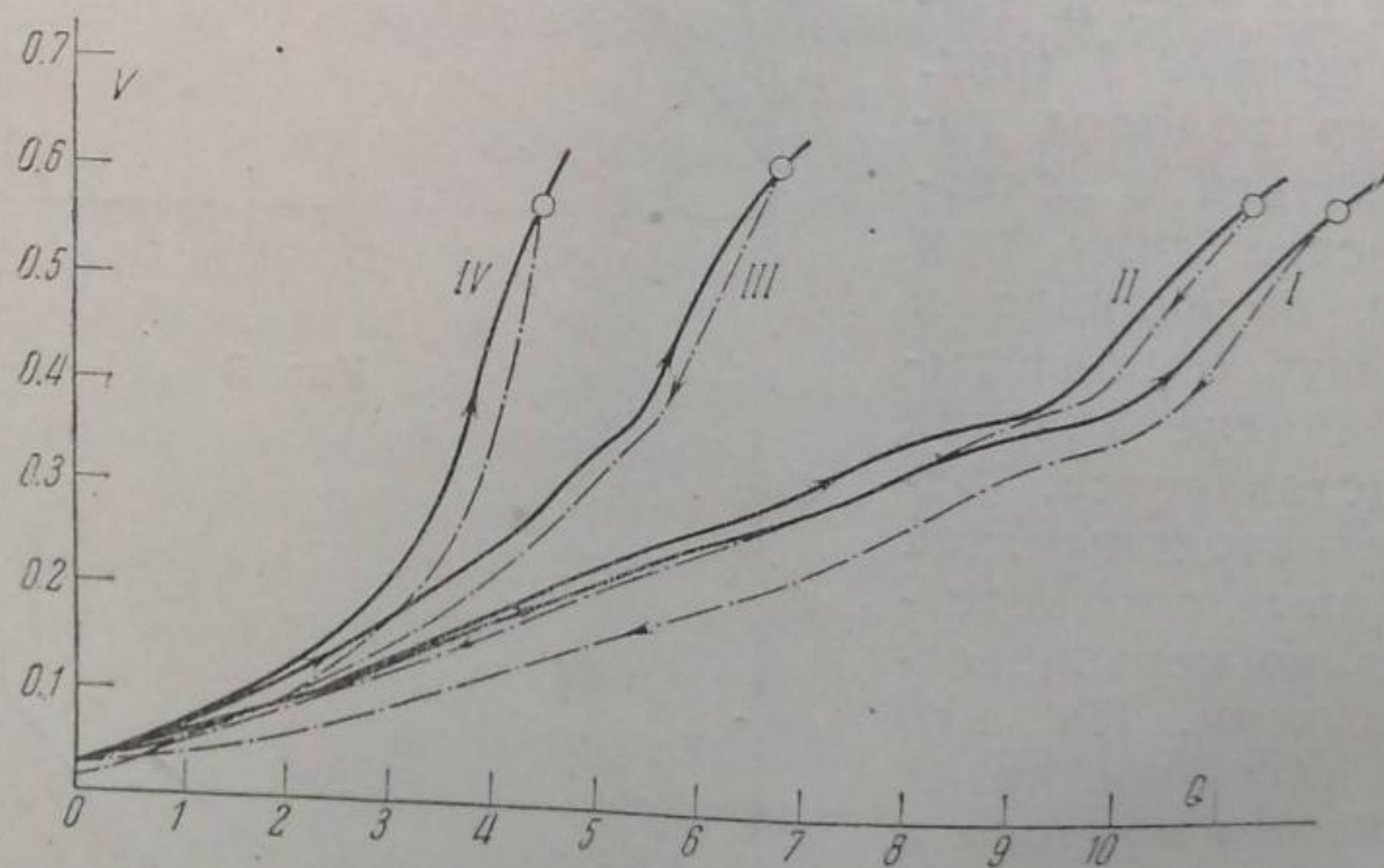


Рис. 5

Кривая I является нормальной кривой заряжения в щелочи (в отсутствии отравителя). При отравлении электрода $23 \cdot 10^{-5}$ г-моль KCN достигается некоторый предел уменьшения емкости и дальнейшее увеличение количества отравителя уже не влияет на емкость электрода.

Характерно, что даже при больших отравлениях KCN обратимость поляризационных кривых не ухудшается. Потенциал при размыкании также довольно устойчив. Отсюда можно сделать вывод, что во всех опытах с электродом, отравленным KCN, мы имеем

условия, близкие к равновесным, а следовательно можно попытаться рассчитать изменение энергии связи адсорбированного водорода по мере отравления поверхности. Ограничиваясь только водородной частью кривых (т. е. до потенциала —0,4), мы должны учесть, что количество адсорбированного водорода в нормальных условиях и при различных степенях отравления электрода сильно меняется, а потому для выяснения энергии связи необходимо кривые заряджения отнести к одинаковому количеству адсорбированного водорода, что и было сделано путем соответствующего увеличения масштаба оси абсцисс кривых, снятых с отравленным электродом.

Результаты нанесены на рис. 6. Кривая I соответствует нормальному электроду: кривые же II и III сняты с электродом, содержащим $7,8 \cdot 10^{-5}$ и $23 \cdot 10^{-5}$ г-моля KCN. Если пренебречь поправкой на заряджение двойного слоя, полученные кривые мы можем рассматривать как кривые адсорбционного потенциала водорода на платине в присутствии отравителя.

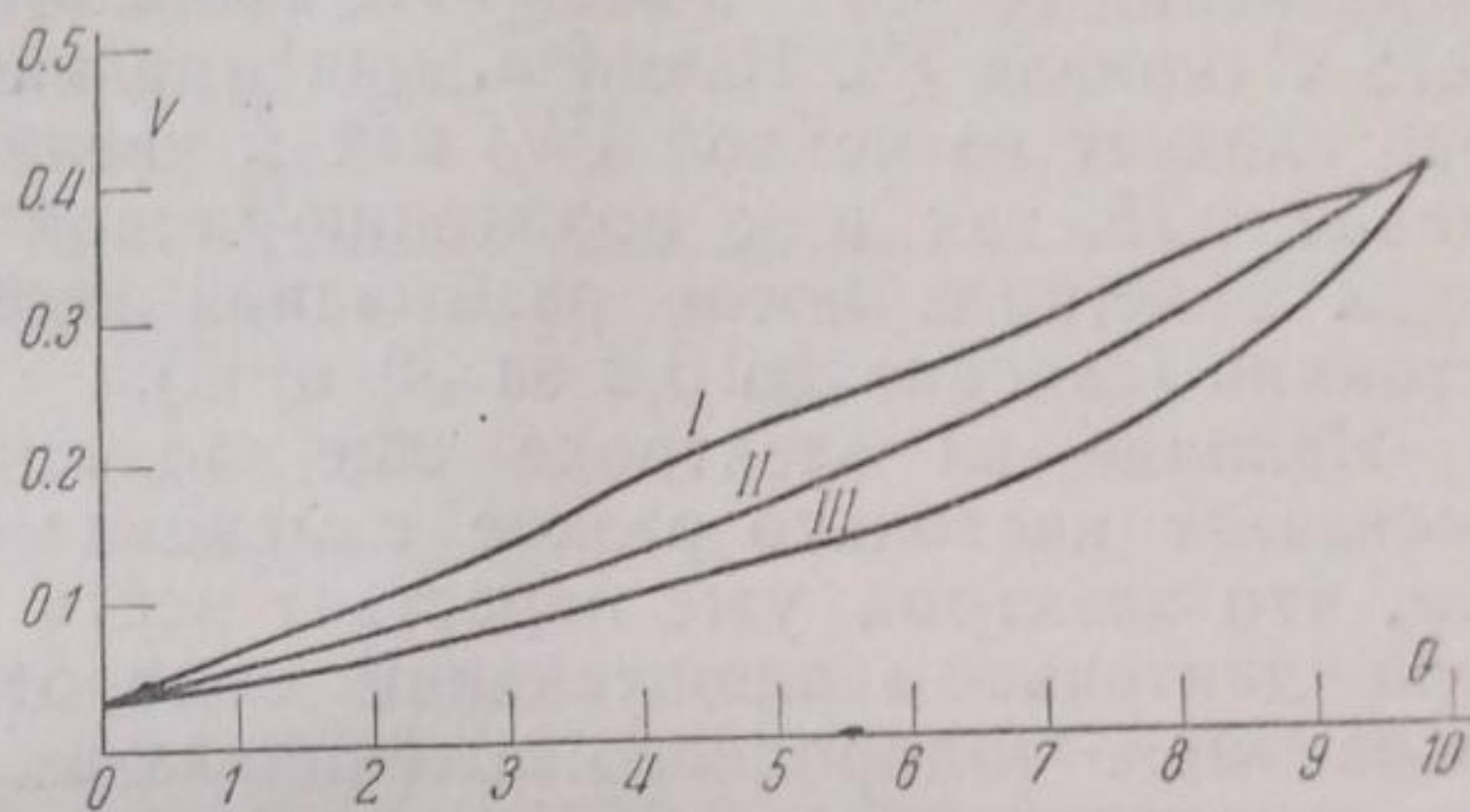


Рис. 6

Из диаграммы следует, что по мере заполнения поверхности отравителем адсорбционный потенциал водорода заметно уменьшается. Емкость в области двойного слоя также уменьшается при отравлении электрода. Кривая активности отравителя в этом случае (см. кривую II рис. 10) показывает, что KCN более эффективный отравитель, чем As, что особенно резко сказывается при очень малых отравлениях, где одна молекула KCN влияет на 10 атомов H. Уменьшение адсорбции водорода вычислялось по кривым анодной поляризации по количеству электричества, необходимого для достижения потенциала 0,35 V.

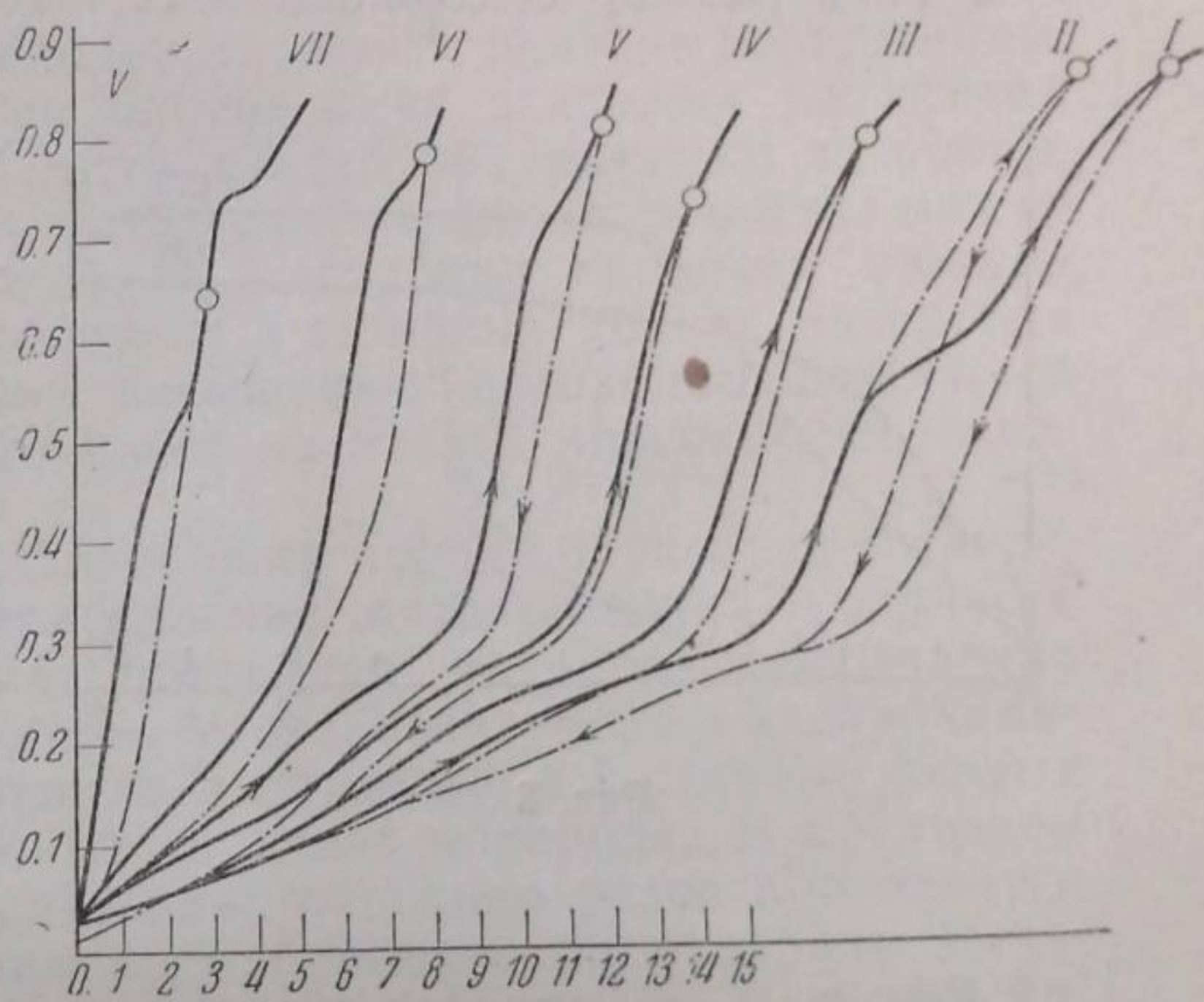


Рис. 7

Расчет для максимального количества поглощенного KCN, которое мы наблюдаем (на электроде было $33 \cdot 10^{-5}$ г-моля KCN), показывает, что на каждый атом платины приходится 3,7 моля KCN, что дает основание предполагать образование на электроде поверхностного соединения $\text{Pt}(\text{CN})_4$.

Отравитель HgCl_2

Условия опыта те же; электролит 1N H_2SO_4 . Результаты изображены на рис. 7, где кривая I является нормальной. Дальнейшие кривые соответствуют отравлению $3,5 \cdot 10^{-7}$; $2,7 \cdot 10^{-6}$; $2,6 \cdot 10^{-5}$; $5,2 \cdot 10^{-5}$ и $12,9 \cdot 10^{-5}$ г-атома Hg. Как это видно из кривой II, при-

сутствие на электроде первых порций отравителя приводит к сильному уменьшению центральной задержки как и при отравлении As_2O_3 с той только разницей, что адсорбционные центры, занятые отравителем (очевидно, в виде Hg), уже совсем не адсорбируют водорода.

Увеличение количества отравителя до $2,6 \cdot 10^{-5}$ г-атома отражается уже на внешнем виде электрода: цвет последнего из темно-серого переходит в светлосерый. Емкость в водородной области падает до 60% от нормальной и в области двойного слоя до 58%. Обратимость при этом не изменяется и потенциалы устойчивы. При отравлении $5,2 \cdot 10^{-5}$ г-атома Hg появляется задержка при потенциале 0,75 V (кривая V). Наконец, максимальное отравление приводит (как это следует из кривой VII) как к увеличению задержки при потенциале 0,75, так и к появлению новой задержки при 0,5 V. Потенциал электрода после размыкания поляризующего тока уже неустойчив (падение до 0,2 за 30 мин.).

Наличие на электроде еще большего количества отравителя вызывает настолько резкое изменение свойств поверхности платины, что электрод уже перестает вести себя как водородный; даже при длительном пропускании водорода потенциал не достигает обратимого водородного потенциала в данном растворе. Появление задержек при 0,5 и 0,75 V мы связываем с окислением находящейся на поверхности в адсорбированном состоянии Hg.

С электродом, содержащим $12,9 \cdot 10^{-5}$ г-атома Hg, были, кроме того, проведены поляризационные опыты в 1N HCl и KOH.

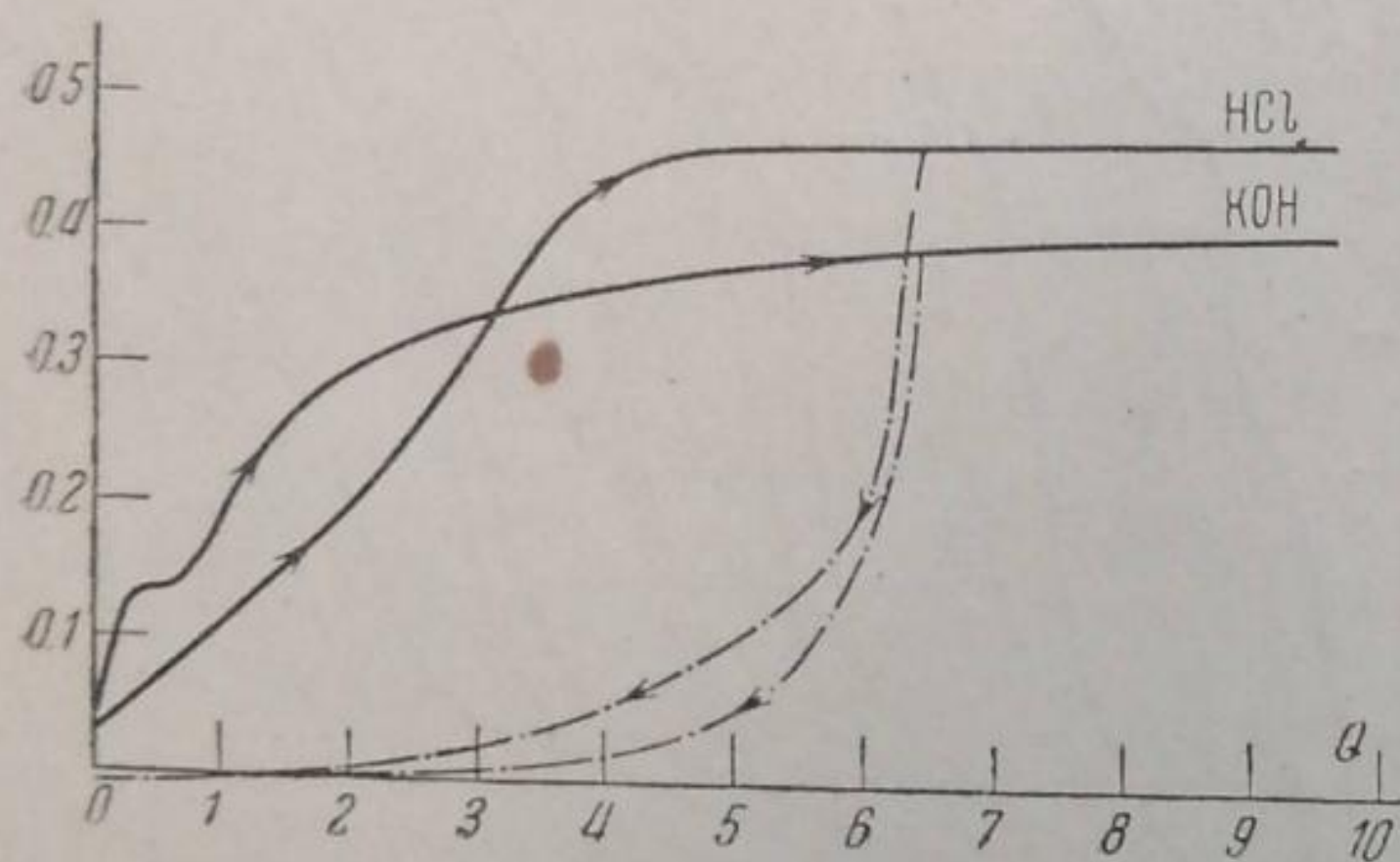


Рис. 8

Как это видно из рис. 8, здесь мы наблюдаем значительную петлю между кривыми прямого и обратного хода, искажение формы кривых и наличие, как и в H_2SO_4 , новых задержек, указывающих на окисление или другие реакции ртути.

Кривая активности отравителя для HgCl_2 в H_2SO_4 изображена кривой III на рис. 10.

Уменьшение адсорбции водорода вычислялось по кривой обратного хода по количеству электричества, необходимого для перехода от потенциала 0,35 V до начала кривой. Характерно, что эта кривая идет гораздо круче других; другими словами, активность HgCl_2 как отравителя гораздо больше, чем KCN и As_2O_3 , что особенно сильно выражено при малых отравлениях, где 1 атом Hg влияет на адсорбцию 40 атомов H.

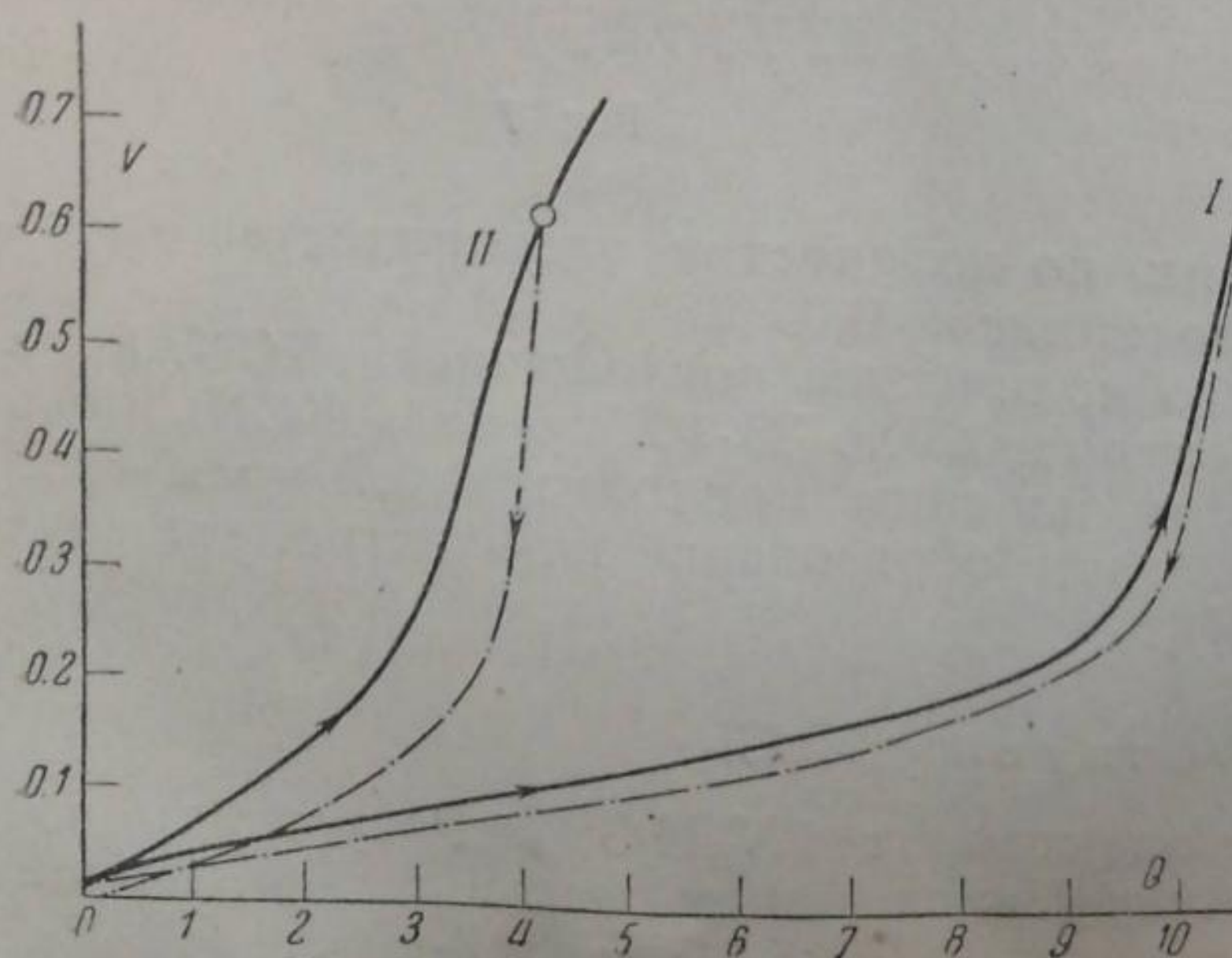


Рис. 9

Отравитель H_2S

Электрод в течение часа находился в атмосфере H_2S ; затем ячейка наполнялась HCl и пропускался водород до постоянства потенциала, после чего в обычных условиях снимались кривые заряджения. На рис. 9 кривые I изображают нормальные кривые и II — кривые с электродом, отравленным H_2S . В этом случае наблюдается большая петля между кривыми прямого и обратного хода, повышенная против нормальной емкость в области двойного слоя и резкое уменьшение общей емкости электрода.

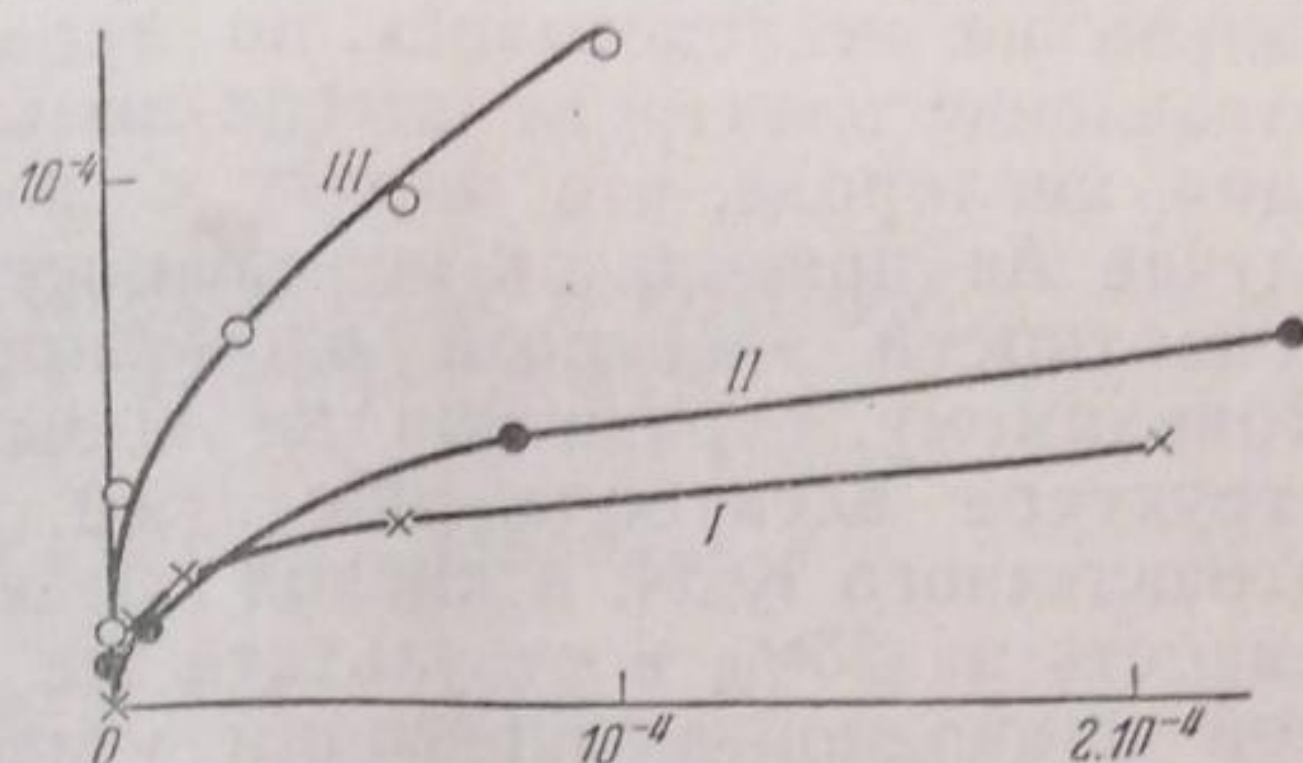


Рис. 10

Выводы

Вся картина действия отравителей, наблюдаемая нами, оказывается довольно сложной и для окончательного ее выяснения потребуется еще много работы. Однако, некоторые факты являются достаточно установленными.

Можно считать доказанным, что первые порции отравителя (Hg , As) адсорбируются на наиболее активных центрах поверхности; на это указывает исчезновение центральной задержки на кривой заряджения, характеризующей места с наиболее высоким адсорбционным потенциалом. При этом, однако, наблюдается различие между действием As и Hg . В случае As_2O_3 адсорбция приводит лишь к снижению адсорбционного потенциала в активных точках, адсорбция же HgCl_2 приводит к полному насыщению адсорбционных сил и к исчезновению адсорбции водорода на местах поверхности, занятых отравителем.

Влияние на энергию связи дальнейших порций отравителей также различно. В то время как прибавление возрастающих количеств KCN снижает адсорбционный потенциал водорода, отравление HgCl_2 в довольно большом интервале оставляет форму адсорбционной изотермы водорода неизменной, а отравление As (кроме первых порций) даже увеличивает прочность связи водорода. В последнем случае при значительных отравлениях особенно резко проявляется замедление кинетики ионизации адсорбированного водорода. Искажение водородной части кривой при отравлении KCN и H_2S несколько напоминает то изменение, которое наблюдается при переходе к активным, но обратимо адсорбирующимся анионам, как Br' .

Активность отравителей возрастает в ряду $\text{As}_2\text{O}_3 < \text{KCN} < \text{HgCl}_2$, что особенно выступает при малых отравлениях, когда влияние 1 атома As сказывается на 4 атомах H , 1 молекулы KCN на 10 и 1 атома Hg на 40 атомах H . Объяснение этих эффектов дальнего действия отравителей на поверхности электрода пока является затруднительным и требует еще дополнительных исследований; несомненно, однако, что эти факты могут иметь значение для теории катализа. С этой точки зрения представляет интерес добавить к полученному нами экспериментальному материалу данные о параллельном изменении каталитической активности электрода по отношению к какой-либо реакции гидрирования. Работа в этом направлении уже начата.

При увеличении степени заполнения поверхности эффективность отравителя всегда очень сильно уменьшается. Совокупность данных, относящихся к адсорбции водорода, показывает, что действие

отравителей не может быть сведено к простому блокированию части поверхности катализатора и что необходимо учесть специфические силы взаимодействия между адсорбированным отравителем и атомами водорода.

Влияние отравления на кислородную область в этой работе детально не исследовалось, но проведенные опыты показывают, что отравление электрода всегда вызывает заметное облегчение адсорбции кислорода, что наряду с замедлением десорбции водорода в случае As приводит к возможности совместного существования на поверхности электрода адсорбированного кислорода и водорода. Повидимому, отравители не вызывают существенных изменений в структуре электрода, ибо уже простое промывание электрода, отравленного KCN, в кислой среде в токе водорода увеличило его емкость на 26%; в результате же последовательной сильной катодной и анодной поляризации удалось добиться емкости, лишь на 27% отличавшейся от первоначальной, и, что особенно важно, энергия связи адсорбированного водорода при этом восстановила в точности свое первоначальное значение, характерное для неотравленной поверхности.

Также почти полностью восстанавливаются первоначальные свойства платинового электрода, отравленного HgCl_2 после длительной анодной обработки в кислой среде (H_2SO_4).

Москва
МГУ

Электрохимическая лаборатория

Поступило в редакцию
9 февраля 1939 г.