Доклады Академии Наук СССР
1954. Том XCIX, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. Н. КАБАНОВ, И. Г. КИСЕЛЕВА и Д. И. ЛЕЙКИС

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА НУЛЕВОГО ЗАРЯДА НА ЭЛЕКТРОДЕ ИЗ ДВУОКИСИ СВИНЦА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 8 VII 1954)

Потенциал нулевого заряда электрода, т. е. потенциал, при котором заряд ионного двойного слоя равен нулю, является важной характеристикой электрода. Для определения нулевых точек существует ряд методов. Одним из них является измерение емкости двойного слоя переменным током. Этот метод был предложен М. А. Ворсиной и А. Н. Фрумкиным (1). Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер и А. Н. Фрумкин (2), определив нулевые точки на твердых таллии, свинце и кадмии, показали, что этот метод применим к твердым металлам.

В нашей работе была сделана попытка применить метод измерения емкости двойного слоя для определения нулевой точки электрода из PbO_2. Знание нулевой точки PbO_2 существенно для выяснения механизма работы свинцового аккумулятора, активным материалом положительного электрода которого является PbO_2. Кроме того, представляло интерес выяснить, в какой мере двойной слой окисного электрода, имеющего металлическую проводимость, обладает свойствами, аналогичными таковым металлического электрода. Аналогии между металлическими и окисными электродами с точки зрения кинетики электродных процессов уже проводились П. Д. Луковцевым (3) и др.

Исследование производилось на гладких электродах, получавшихся анодным осаждением двуокиси из раствора $Pb(NO_3)_2$ на гладкой золотой проволочке (4). Измерение емкости осуществлялось при помощи импедансной компенсационной схемы. Растворы изготовлялись из дважды перегнанных кислот и воды.

На рис. 1 представлены кривые, изображающие зависимость емкости двойного слоя от потенциала для электродов из двуокиси свинца в растворах H_2SO_4 от 0,001 до 0,1 *н* при частоте 500 гц. В 0,01 и 0,1 *н* растворах кривые имеют минимум, лежащий при потенциале 1,80 в против н. в. э. Аналогичные результаты были получены в растворах $HClO_4$.

Расхождение в положении минимума в разных опытах не превышало 30—50 мв. При сравнении кривых, полученных в 0,1 и 0,01 *н* растворах H_2SO_4 (рис. 1), видно, что с разбавлением минимум становится более острым. При увеличении частоты от 200 до 15 000 гц (в 0,01 *н* растворе, см. рис. 2) минимум не исчезает (при бо́льших частотах результаты измерений в разбавленных растворах становятся ненадежными). Анодная ветвь кривой емкости при всех концентрациях поднимается круче, чем катодная. Угол сдвига фаз α при частотах выше 1000 гц в случае растворов 0,1 и 0,01 *н* был велик ($\operatorname{tg}\alpha = 4$—$6$), что указывает на отсутствие существенного влияния поляризационной составляющей на полученные значения емкости. Все это позволяет сделать вывод, что найденное значение потенциала минимума на кривых емкости в разбавленных растворах H_2SO_4 и $HClO_4$, равное в среднем 1,80 в, является потенциалом нулевого заряда PbO_2.

У полученных кривых имеется ряд особенностей, которые необходимо рассмотреть. Во-первых, при разбавлении растворов емкость сильно уменьшается не только в области минимума, но и при потенциалах отстоящих от потенциала минимума в катодную сторону на 0,3—0,4 в и более. Емкость уменьшается и при увеличении частоты. Раньше было показано ([4]), что на PbO_2 в 2 и 8 *н* растворах H_2SO_4 дисперсия емкости с частотой исчезает лишь при возрастании частоты выше 30 000 гц. Дисперсию емкости с частотой наблюдали на твердых электродах Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер и А. Н. Фрумкин ([2]). Они связывали это явление с неоднородностью поверхности твердого электрода, приводящей к неравномерному распределению линий тока, дисперсию емкости с частотой ([5]). Справедливость такого представления была подтверждена тем, что при оплавлении поверхности электрода дисперсия уменьшалась ([6]). Поскольку наш электрод представляет собой электролитический поликристаллический осадок, то наличие микропор в нем вполне вероятно. Сгладить поверхность такого электрода не представлялось возможным. Наличие пор и трещин в осадке двуокиси свинца явилось, повидимому, причиной дисперсии емкости с частотой. Так же объясняется то, что емкость уменьшается с разбавлением раствора не только в области минимума. Дисперсия емкости в этом случае не может быть объяснена протеканием какого-либо электрохимического процесса, так как угол сдвига фаз в наших опытах был велик, близок к 90°, тогда как процесс, протекающий с концентрационной поляризацией, дает $\alpha = 45°$, а протекающий с перенапряжением вовсе не отражается на емкости.

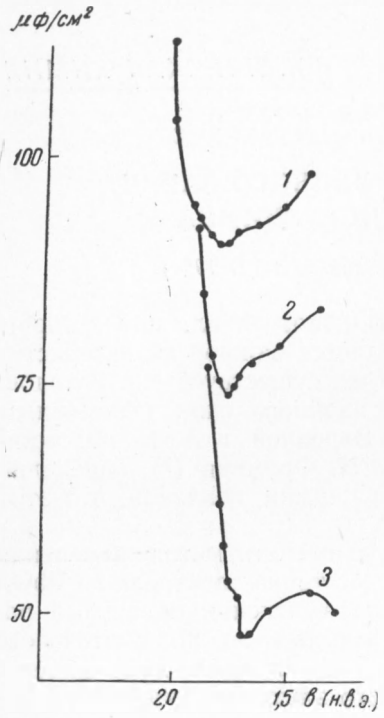


Рис. 1. 500 гц. H_2SO_4. *1* — 0,1 *н*; *2* — 0,01 *н*; *3* — 0,001 *н*

В определенных условиях получаются иные результаты в отношении сдвига фаз. В наиболее разбавленных растворах (0,001 *н*) получены значения tg α, падающие от 2,3 до 1,7 при увеличении потенциала от 1,4 до 1,8 в, что указывает на возрастание доли емкости, обусловленной концентрационной поляризацией. Именно этим, повидимому, объясняется вторая особенность кривых емкости на PbO_2— более резкий подъем анодной ветви в разбавленных растворах, чем в более крепких, и связанный с этим небольшой сдвиг вправо потенциала нулевого заряда в 0,001 *н* растворе, а также большой рост емкости (со 100 до 300 μф/см²) и снижение gt α с 7—6 приблизительно до единицы при сильной анодной поляризации в растворах всех концентраций, в том числе 1 *н*.

Электрохимическим процессом, обусловливающим концентрационную поляризацию в 0,001 *н* растворе, очевидно, является анодное выделение кислорода (см. ниже), приводящее к увеличению концентрации кислоты, особенно в микропорах PbO_2. В крепких растворах (например 1 *н*) электрохимическим процессом может являться внедрение сверхстехиометрического кислорода в решетку, сопровождающееся изменением параметров кристаллической решетки PbO_2 и подъемом стационарного потенциала ([7]); возможно, что здесь речь должна идти не только о внедрении в решетку, но и об адсорбции кислорода. Если предположить, что внедрение кислорода идет с одинаковой скоростью при одинаковом перенапря-

жении кислорода, то при увеличении активности кислоты в 10 раз начало крутого подъема ветви кривой емкости, обусловленного внедрением кислорода, должно сдвигаться приблизительно на 60 мв в положительную сторону, что и наблюдается на опыте.

Третья особенность электрода из PbO_2 заключается в том, что истинная величина его поверхности самопроизвольно возрастает во времени, особенно при сильной анодной поляризации. Это выражается увеличением емкости без уменьшения tg α. Механизм этого явления еще не ясен, можно только предполагать, что оно связано с набуханием двуокиси свинца, изменяющим ее кристаллическое строение и приводящим к увеличению истинной поверхности.

Измерения емкости производились сравнительно быстро, в области минимума они продолжались лишь 5—10 мин. Если измерения проводить значительно медленнее или совершать их после сильной анодной поляризации, то положение минимума оказывается сдвинутым на десятки милливольт в сторону отрицательных потенциалов. Это можно объяснить, если предположить, что анионы, использованные в работе (SO_4^{--} и ClO_4^-), обладают способностью медленно химически адсорбироваться на PbO_2. Для проверки этого предположения мы измерили перенапряжение кислорода в растворах H_2SO_4 и $HClO_4$ разных концентраций (см. рис. 3).

В связи с тем, что адсорбция анионов в данном случае происходит весьма медленно, снимались «медленные» кривые, т. е. электрод выдерживался при каждом потенциале до тех пор, пока не устанавливалось постоянное значение ([9]).

Для получения кривых перенапряжения характерно наличие перегиба при потенциале 1,8 в. Резкое увеличение скорости процесса выделения кислорода при увеличении потенциала за то его значение, при котором соблюдается минимум на емкостных кривых, может быть связано с изменением знака заряда поверхности с отрицательного на положительный. Возрастание в этой области специфической адсорбции анионов приводит к увеличению отрицательного значения ψ_1-потенциала ([8]). Согласно законам электрохимической кинетики, скорость процесса выделения кислорода должна выражаться уравнением $i = k[H_2O]e^{\beta(\varphi-\psi_1)F/RT}$ * (где φ — электродный потенциал, i — плотность анодного тока). Как видно из этого уравнения, с увеличением отрицательного значения ψ_1 скорость выделения кислорода должна увеличиваться вследствие снижения энергии активации. Как известно ([8–11]), изменение ψ_1-потенциала, вызванное адсорбцией анионов, ускоряет и выделение водорода, но по другой причине — вследствие увеличения адсорбции H^+.

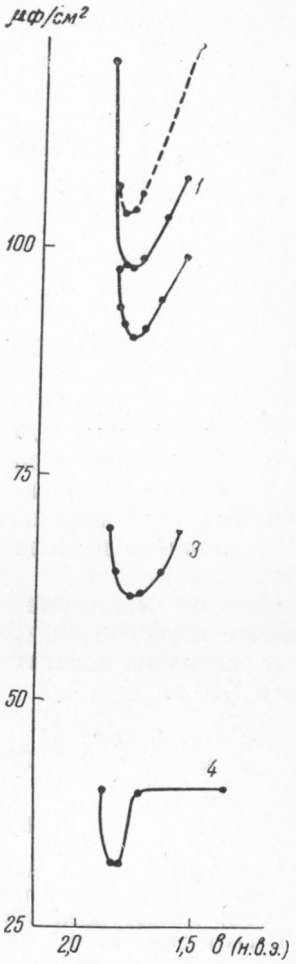


Рис. 2. 0,01 *н* $HClO_4$ *1* — 200 гц; *2*—500 гц; *3*—5000 гц; *4* — 15000 гц

Рассмотренные результаты емкостных и анодных поляризационных измерений показывают, что к двуокиси свинца — окисному электроду

* При выводе этого уравнения использовано предположение, что в кислых растворах кислород выделяется из молекулы воды.

с электронной проводимостью — применима теория диффузного двойного электрического слоя и представления о роли специфической адсорбции ионов в электрохимической кинетике, развитые ранее, главным образом, для металлических электродов на примерах катодных процессов.

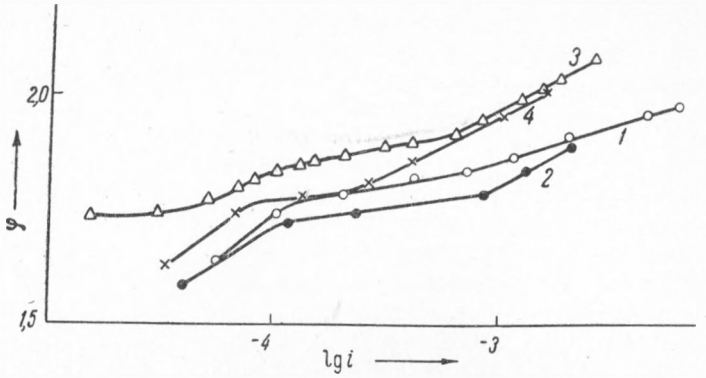


Рис. 3. *1* — 0,01 *н* $HClO_4$; *2* — 0,01 *н* $HClO_4$ + 1 *н* $NaClO_4$; *3* — 8 *н* H_2SO_4; *4* — 0,1 *н* H_2SO_4

Таким образом, подтверждается представление, что свойства двойного слоя, образующегося на поверхности электропроводящего окисного электрода, в основном такие же, как на металлических электродах.

Кроме того, можно заключить, что электрохимическая стадия процесса анодного выделения кислорода на двуокиси свинца является замедленной.

Наличие минимума на емкостных кривых при потенциале 1,80 в и наличие перегиба на кривых перенапряжения при том же потенциале дают основание полагать, что потенциал нулевого заряда двуокиси свинца равен 1,80 в.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
8 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. А. Ворсина, А. Н. Фрумкин, ДАН, **24**, 918 (1939). [2] Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **22**, 925 (1948). [3] П. Д. Луковцев, Диссертация, Инст. физ. хим. АН СССР, 1952. [4] Б. Н. Кабанов, Д. И. Лейкис, Е. И. Крепакова, ДАН, **98**, № 6 (1954). [5] D. C. Grahame, J. Am. Chem. Soc., **68**, 301 (1946). [6] Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер, ЖФХ, **24**, 337 (1950). [7] Е. В. Криволапова, Б. Н. Кабанов, Тр. совещ. по электрохим., 1953, стр. 548. [8] З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов и др., ЖФХ, **13**, 1105 (1939). [9] Я. М. Колотыркин, Л. А. Медведева, ЖФХ, **25**, 1355 (1951). [10] З. А. Иофа, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **18**, 268 (1944). [11] З. А. Иофа, ЖФХ, **19**, 167 (1945).