

УДК 541,138.3 : 546

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА

В. С. Багоцкий, Л. Н. Некрасов и Н. А. Шумилова

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1697
2. Восстановление кислорода на ртутном электроде	1700
3. Восстановление кислорода на платине и металлах платиновой группы	1704
4. Восстановление кислорода на серебряном электроде	1713

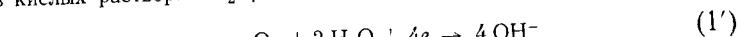
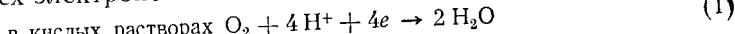
I. ВВЕДЕНИЕ

Реакция электрохимического (катодного) восстановления молекулярного кислорода на различных металлических или угольных электродах является объектом многочисленных экспериментальных исследований проводимых в последние годы.

Повышенный интерес к изучению этой реакции определяется, прежде всего, ее большой распространенностью и ее большим прикладным значением. Электрохимическое восстановление кислорода в сильной степени влияет на процессы коррозии металлов в водных средах со свободным доступом воздуха¹. В аналитических целях эта реакция может быть использована для определения количества кислорода, растворенного в разных растворах, например в морской воде². Практическое осуществление реакции катодного восстановления кислорода с достаточной интенсивностью и создание эффективных кислородных электродов позволило бы в ряде электрохимических производств использовать в качестве катодного процесса эту реакцию взамен реакции выделения водорода, что привело бы к значительному снижению потребляемой электроэнергии. Предпринимались также многочисленные попытки использовать реакцию электровосстановления кислорода для промышленного получения перекиси водорода³.

Но, пожалуй, наибольший интерес вызывает проблема использования реакции электрохимического восстановления молекулярного кислорода в сочетании с электрохимическими реакциями окисления различных видов топлива для осуществления электрохимического процесса беспламенного «холодного» горения⁴. Этот процесс лежит в основе работы так называемых топливных элементов, в которых происходит непосредственное превращение химической энергии топлива в энергию электрическую. Кислород является наиболее доступным и удобным окислителем для топливных элементов, и полное решение проблемы создания таких элементов сильно зависит от возможности создания достаточно стабильных и эффективных электродов для восстановления кислорода.

Суммарный процесс восстановления молекулы кислорода происходит с участием четырех электронов:

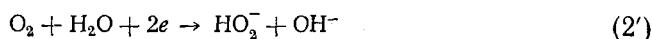


Значение равновесного потенциала, соответствующего этой реакции, легко подсчитать термодинамическим путем из значения стандартной свободной энергии образования воды из газообразных водорода и кислорода. При 25° и давлении кислорода, равном 1 атм значение этого равновесного потенциала $\varphi_r^{(1)} = +1,229$ В относительно равновесного потенциала водородного электрода в том же растворе⁵. Поскольку потенциалы равновесных водородного и кислородного электродов одинаково меняются с pH раствора, разность этих потенциалов не зависит от состава раствора. Если потенциал отсчитывать по отношению к потенциалу нормального водородного электрода (в кислом растворе с pH 0), то равновесный потенциал кислородного электрода (сдвигающийся при увеличении pH на единицу на 59 мВ в отрицательную сторону) в щелочном растворе с pH 14 имеет значение $\varphi^{(1)} = +0,401$ В*.

Характерной особенностью кислородного электрода является то, что вычисленное термодинамическим путем значение равновесного потенциала на опыте никогда не устанавливается. На платиновых, угольных или других инертных электродах при погружении в электролит и контакте с газообразным кислородом устанавливается значение потенциала φ_r между 0,8 и 1,1 В, т. е. на 0,1—0,4 В менее положительное, чем термодинамическое значение. Значение устанавливающегося потенциала зависит от предварительной обработки электрода. В этом отношении кислородный электрод сильно отличается от водородного электрода; как хорошо известно, на платиновых и некоторых других металлах равновесный потенциал водородного электрода устанавливается сравнительно легко и воспроизводимо. Затруднение в установлении равновесного потенциала кислородного электрода связано с рядом причин, в частности с возможностью промежуточного образования перекиси водорода и с влиянием слоев адсорбированного на поверхности электрода кислорода. Единственная работа, в которой описано достижение на платиновом электроде в присутствии кислорода потенциала, близкого к равновесному, является работа Бокриса и Хэка⁶. Полученный результат авторы объясняют очень тщательной очисткой раствора от посторонних примесей. Однако не совсем ясно, насколько авторам удалось исключить влияние состояния поверхности, и в какой степени на электроде действительно установилось равновесие между кислородом и раствором.

Образование перекиси водорода при катодном восстановлении кислорода было обнаружено еще в прошлом столетии, когда эту реакцию стали исследовать в связи с изучением кислородно-водородной цепи Грове^{7,8}.

Перекись водорода может образоваться как промежуточное вещество общей четырехэлектронной реакции (1)



Дальнейшее электрохимическое восстановление перекиси водорода в воде (или ионы гидроксила) протекает по уравнениям



* Здесь и в дальнейшем через φ_r обозначается потенциал относительно водородного электрода в том же растворе, а через φ — потенциал относительного постоянного электрода сравнения (в растворе с определенным значением pH), например, относительно нормального водородного электрода (pH=0).

Нормальные равновесные потенциалы реакций (2) и (3), вычисленные из термодинамических данных, равны соответственно $\varphi^{0(2)} = +0,713$ V и $\varphi^{0(3)} = +1,744$ V (отн. н. в. э.)^{5,9}.

Из этих значений видно, что потенциал, соответствующий восстановлению перекиси, значительно более положителен, чем потенциал ее образования из кислорода. Это означает, что перекись водорода термодинамически легче восстанавливается, чем кислород. Таким образом, перекись водорода является термодинамически неустойчивым соединением и может появляться и накапливаться в качестве промежуточного продукта только в результате кинетических факторов [замедленность, но не термодинамическая невозможность реакции (3)]. Это приводит к тому, что в одних условиях перекись водорода появляется, а в других условиях она не обнаруживается.

Образовавшаяся в результате восстановления кислорода перекись водорода может исчезать не только вследствие ее дальнейшего восстановления, но и в результате ее катализитического разложения под влиянием материала электрода



Как будет видно из дальнейшего, в ряде случаев процесс катализитического разложения является основным процессом, препятствующим накоплению перекиси водорода.

Реакция (1) может протекать и по другому механизму, связанному не с промежуточным образованием перекиси водорода, а с диссоциацией молекул кислорода на атомы, адсорбированные на поверхности электрода:



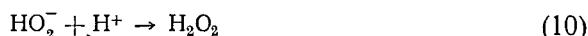
Определение истинного пути реакции [через стадии (2) и (3) или через стадии (5) и (6)] часто связано с большими трудностями; появление перекиси водорода — четкое доказательство первого пути, в то время, как ее отсутствие еще не может служить однозначным доказательством второго пути реакции.

Реакции (2), (3) и (6), в свою очередь, являются сложными и могут протекать через ряд промежуточных стадий, каждая из которых связана с присоединением одной частицы (протона или электрона). Образующиеся при этом промежуточные продукты, в отличие от перекиси водорода, совсем неустойчивы, и не могут быть обнаружены обычными электрохимическими или аналитическими средствами. Наиболее вероятной первой стадией процесса (2) является присоединение первого электрона



На образование молекулярного иона O_2^- требуется затрата не слишком большой энергии и эта реакция вполне возможна. Дальнейшие превращения этого иона могут происходить, например, по схемам:

в кислых растворах



в щелочных растворах.



Для процесса восстановления перекиси водорода по реакции (3) возможной первой стадией является присоединение электрона к молекуле перекиси с одновременным расщеплением ее на ион и радикал гидрооксила



Необходимо, правда, оговориться, что на основании имеющихся экспериментальных данных природа и судьба промежуточных продуктов этой реакции не могут быть еще точно установлены.

Как видно из этого далеко не полного перечня возможных электрохимических и химических реакций в системе кислород — перекись водорода — вода, система эта является весьма сложной, что затрудняет интерпретацию результатов экспериментальных исследований. Положение усугубляется тем, что реакция восстановления кислорода происходит в области потенциалов, в которой на многих металлах возможно образование адсорбционных или фазовых окисных слоев на поверхности металла. Изменение природы и свойств этих слоев с потенциалом и с изменением условий опыта (в том числе в зависимости от предистории электрода) по-разному влияет на отдельные возможные стадии и реакции, что еще сильнее затрудняет задачу.

В последние годы были получены экспериментальные данные по реакции восстановления кислорода для ряда электродов, позволяющие, хотя бы частично, пролить свет на отдельные стороны механизма этого процесса. В настоящем обзоре рассматриваются результаты, полученные для металлических электродов.

2. ВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА НА РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Ртутный электрод оказался очень удобным для изучения кинетики электрохимического восстановления кислорода и для установления ряда закономерностей этой реакции. Первое подробное такое исследование на капельном ртутном электроде проведено Гейровским еще в 1924 г.^{10, 11}. Удобство использования ртутного электрода обусловлено, с одной стороны, большой воспроизводимостью и легкой обновляемостью жидкой поверхности ртути. С другой стороны, большое значение имеет и тот факт, что на ртутном электроде восстановление перекиси водорода резко замедлено и протекает только при сильно отрицательных потенциалах. Это дает возможность четко разграничить области потенциала восстановления кислорода и восстановление перекиси водорода и изучить каждую из этих реакций в отдельности.

На рис. 1 представлены поляризационные кривые восстановления кислорода в кислых (а) и в щелочных (б) растворах на капельном ртутном

электроде. Во всех растворах поляризационные кривые состоят из двух волн примерно одинаковой высоты; первая волна соответствует реакции (2), вторая волна — реакции (3). Предельные значения плотности тока для обоих волн i_{d_1} и i_{d_2} соответствуют предельному диффузионному потоку растворенного кислорода к поверхности электрода с учетом участия в каждой реакции двух электронов на каждую молекулу кислорода. При изменении парциального давления кислорода p_{O_2} и, отсюда, количества растворенного кислорода, предельный ток, соответственно, меняется.

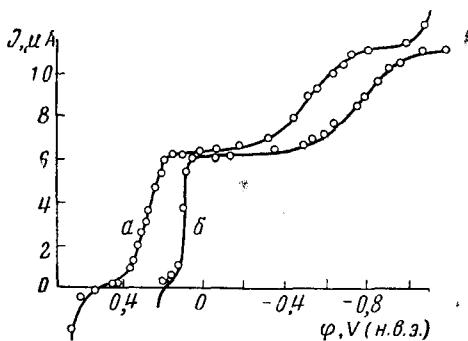


Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления кислорода и перекиси водорода на капельном ртутном электроде в растворах со значениями pH : 1 — 1,67; 2 — 12,5. По 12

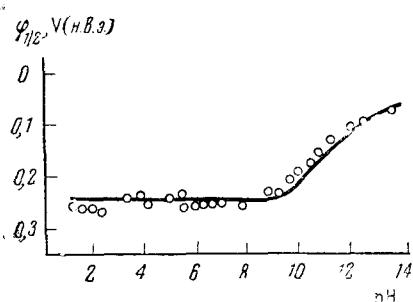


Рис. 2. Зависимость потенциала полуволны реакции восстановления кислорода от pH раствора в фосфатных буферных растворах: кружки — опытные данные; сплошная кривая — рассчитана по уравнению (16). По 12

Рассмотрим подробнее первую волну [реакцию (2)]. Анализ кривой, полученной в кислых растворах, показывает, что зависимость плотности тока от поверхностной концентрации молекулярного кислорода $[O_2]_S$ и от потенциала имеет вид (см. 12-14)

$$i = k_1 [O_2]_S \cdot \exp [-\alpha F \varphi / RT], \quad (12)$$

где коэффициент перехода α принимает значение 0,5. В области далекой от концентрационной поляризации, т. е. при плотностях тока $i \ll i_{d_1}$ поверхностная концентрация равна объемной концентрации растворенного кислорода $[O_2]$, а последняя, в свою очередь, пропорциональна парциальному давлению кислорода. В этом случае

$$i = k_2 p_{O_2} \cdot \exp [-\alpha F \varphi / RT] \quad (13)$$

или

$$\varphi = \text{const} - b \lg i + b \lg p_{O_2}, \quad (14)$$

где

$$b = \frac{RT}{\alpha F} \cdot 2,3 \sim 0,11 - 0,12 V.$$

Как показывает опыт 12, 15, в кислых растворах потенциал восстановления φ при постоянной плотности тока не зависит от pH . На рис. 2 в качестве примера приведена зависимость потенциала полуволны первой волны от pH раствора. Таким образом, кинетические уравнения (12) и (13) не зависят от pH раствора, что, в свою очередь, говорит о том, что

ионы водорода не участвуют в замедленной стадии, лимитирующей общую скорость процесса (2).

Вид кинетического уравнения (12) или (13) и независимость скорости реакции от рН свидетельствуют о том, что замедленной стадией процесса (2) является стадия (7) — образование молекулярного иона кислорода^{12-14, 16, 17}.

Для процесса восстановления кислорода до перекиси водорода на ртутном электроде характерно изменение кинетических закономерностей при переходе от кислых к щелочным растворам. Как видно из рис. 1, в щелочных растворах первая волна идет значительно круче, чем в кислых. Коэффициент b кинетического уравнения (14) в щелочных растворах равен $\sim 0,03$ В, т. е. в четыре раза меньше, чем в кислых. Кроме того, как видно из рис. 2, в щелочных растворах наблюдается зависимость потенциала восстановления от рН: при постоянных прочих условиях (плотность тока, давление кислорода) потенциал сдвигается при увеличении рН на единицу в отрицательную сторону на 0,06 В в области рН от 9 до 11 и на 0,03 при значениях рН больше 11.

Аналогичный характер изменения закономерностей протекания реакции при переходе от кислых к щелочным растворам наблюдался также в работах Красильщикова^{16, 18, 19} по изучению реакции восстановления кислорода до перекиси водорода на серебряном электроде. Для объяснения полученных результатов автор предположил, что в щелочных растворах замедленной стадией реакции является стадия присоединения второго электрона (стадия 9), а не стадия присоединения первого электрона (7), лимитирующая скорость реакции в кислых растворах. По закономерностям электрохимической кинетики при этом в кинетическом уравнении (14) получаются значения коэффициента b , равные $2,3 \cdot RT/(1+\alpha)F$, что при $\alpha=0,5$ дает величину 0,04 В, близкую к величине, наблюдавшейся на опыте. Таким образом, данное предположение хорошо объясняет величины кинетических коэффициентов в щелочных растворах; правда, при этом еще остается не выясненной причина смены лимитирующей стадии при переходе от кислых к щелочным растворам.

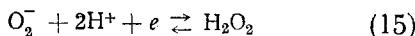
Другое представление было развито в работах Багоцкого, Яблоковой и Мотова^{12, 14}, касающихся ртутного электрода. Было показано, что в щелочных растворах на ртутном электроде устанавливается равновесный потенциал для системы кислород — перекись водорода. Зависимость этого потенциала от концентрации компонентов (кислорода, перекиси водорода, ионов гидроксила) соответствует термодинамической. Проведенными измерениями⁹ удалось даже уточнить табличные значения для нормального равновесного потенциала этой системы ($\varphi^{(0)} = -0,713$ В вместо значения +0,684 В, указанного в справочнике Латимера⁵) и, отсюда для стандартной свободной энергии раствора перекиси водорода ($\Delta G_{H_2O_2}^{\circ} = -32900$ кал вместо —31470 кал).

Установление равновесия между кислородом и перекисью водорода на ртутном электроде в щелочных растворах было подтверждено также измерениями Корты²⁰. На пористом угольном электроде установление такого равновесия наблюдал еще в 1943 г. Берль²¹.

Из равновесного характера потенциала вытекает, что поляризационная кривая в щелочных растворах определяется только концентрационной поляризацией, т. е. что лимитирующей стадией является диффузионная стадия подвода реагирующих молекул кислорода к поверхности электрода и отвода продуктов реакции — ионов или молекул перекиси водорода. При таком предположении для коэффициента b в уравнении (14) получается значение 0,03 В, согласующееся с опытными данными. Кроме того, при этом предположении объясняется также наблюдаемая

зависимость от pH в щелочных растворах: в области pH до 11 равновесный потенциал реакции (2) смещается на 0,06 V при изменении pH на единицу; при больших pH, из-за ионизации перекиси водорода (реакция 2'), смещение равновесного потенциала вдвое меньше.

Развитые предположения позволяют без труда объяснить изменение механизма реакции при переходе от кислых к щелочным растворам. В кислых растворах скорость реакции лимитируется стадией (7), а остальные стадии (8) — (10) протекают с достаточной скоростью, так что между частицами O_2^- и продуктом реакции H_2O_2 устанавливается равновесие



По мере увеличения pH, при прочих равных условиях, концентрация O_2^- возрастает. По этой причине увеличивается и скорость реакции, обратной (7), т. е. реакции обратного окисления молекулярного иона кислорода O_2^- . При определенном значении pH скорость обратной реакции становится сравнимой со скоростью прямой реакции, т. е. реакция становится обратимой.

Исходя из данных предположений может быть выведено общее кинетическое уравнение, передающее зависимость скорости восстановления кислорода от потенциала для всего диапазона pH¹².

$$i = \frac{i_{d_1}}{1 + \exp [\alpha F (\varphi - \varphi_{1/2}) / RT] + \frac{\gamma}{a_H^+ [a_{H^+} + K_d]} \exp [2 F (\varphi - \varphi^{(2)}) / RT]} \quad (16)$$

где $\varphi_{1/2}$ — потенциал полуволны (первой волны) в кислых растворах, γ — растворимость кислорода в растворе, K_d — константа диссоциации перекиси водорода. Единственными величинами, которые не могут быть определены независимыми (ненеэлектрохимическими) измерениями, являются величина коэффициента перехода α и величина потенциала полуволны. Определив эти значения из данных измерения в одном растворе, можно вычислить полный ход поляризационных кривых в других растворах как кислых, так и щелочных. На рис. 3 рассчитанные таким образом поляризационные кривые для двух растворов сопоставлены с опытными данными. Такое же сопоставление приведено и на рис. 2 для зависимости потенциала полуволны от pH. Как видно, во всех случаях наблюдается хорошее совпадение расчета с опытом, что свидетельствует о справедливости исходных предположений.

Для следующего процесса общей реакции восстановления кислорода — процесса восстановления перекиси водорода в воду — характерен очень пологий ход полярографической волны (рис. 1). Результаты кинетических измерений могут быть представлены уравнением¹²

$$\varphi = \text{const} + b \lg [H_2O_2]_S - b \lg i \quad (17)$$

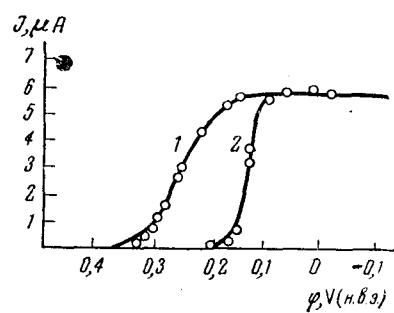


Рис. 3. Поляризационные кривые восстановления кислорода в перекись водорода в растворах со значениями pH: 1 — 3,31; 2 — 11,3; кружки — опытные данные; сплошные кривые — рассчитаны по уравнению (16). По¹²

где коэффициент $b \equiv \frac{RT}{\alpha F} \cdot 2,3$ принимает значение 0,24—0,26 V, т. е. в два раза больше, чем для первой стадии. Потенциал в кислых растворах не зависит от pH. При $pH > 11$ наблюдается резкий сдвиг потенциала в отрицательную сторону. Это хорошо объясняется предположением, что реагирующей частицей является только молекула, но не ион перекиси водорода; при $pH > 11$ и постоянной общей концентрации перекиси, концентрация недиссоциированных молекул начинает уменьшаться.

На основании приведенных данных выдвинуто предположение¹², что замедленной является стадия (11) присоединения электрона к молекуле перекиси водорода с одновременным ее расщеплением на ион и радикал гидроксила.

При контактировании раствора перекиси водорода с ртутным электродом наблюдается некоторое (правда не очень быстрое) каталитическое разложение перекиси водорода. Сопоставление измеренной скорости каталитического разложения со скоростями электрохимического восстановления перекиси водорода при данном потенциале [реакция (3)] и ее электрохимического окисления [обратная реакция (2)] показывает²², что, по крайней мере, в разбавленных растворах, эти скорости хорошо совпадают. Отсюда вытекает, что процесс каталитического разложения перекиси водорода на ртути может рассматриваться как сопряженная электрохимическая реакция одновременного окисления и восстановления (дисмутации) перекиси водорода. В более концентрированных растворах скорость каталитического разложения перекиси в десятки раз превышает вычисленную, что указывает на имеющий место в таких растворах неэлектрохимический механизм каталитического распада (возможно, по цепному механизму за счет перехода активных промежуточных продуктов с поверхности ртутного электрода в объем раствора).

3. ВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА НА ПЛАТИНЕ И МЕТАЛЛАХ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

Исследование процесса электровосстановления молекулярного кислорода на платине, как и вообще на твердых электродах, связано с необходимостью преодоления значительных трудностей, вызванных в первую очередь неоднородностью поверхности таких электродов и влиянием на кинетику процесса физико-химических свойств поверхности электрода, меняющихся в зависимости от потенциала, времени, адсорбции тех или иных компонентов раствора и т. п.

Из большого количества экспериментальных данных, касающихся процесса ионизации кислорода на гладкой платине в кислых и щелочных растворах, можно считать установленными следующие закономерности (хотя их интерпретация неодинакова в различных работах):

а. На активном гладком платиновом электроде, в отличие от ртутного, наблюдается только одна волна восстановления кислорода, причем суммарный процесс, согласно большинству измерений, соответствует присоединению четырех электронов. Появление второй волны, отмечавшееся, например, в работе²³, по-видимому, связано с низкой активностью электрода в условиях эксперимента.

б. Потенциал полуволны восстановления растворенного кислорода при любых значениях pH раствора близок потенциальному восстановления поверхностных окислов платины^{24—27}.

в. Повышение pH раствора на единицу приводит к сдвигу потенциала полуволны восстановления кислорода на 0,06 V в отрицательную сторону^{24, 28}.

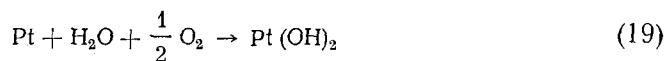
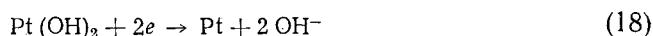
г. В процессе реакции наблюдается возникновение перекиси водорода.

д. Существенное влияние на кинетику процесса оказывает степень окисленности поверхности электрода. При этом отмечается как тормозящее^{27, 29}, так и ускоряющее^{24, 30} действие поверхностных окислов платины на скорость ионизации кислорода. Двоякое влияние окисления поверхности электрода на кинетику реакции исследовалось в работах^{31–33}.

Относительно механизма катодного восстановления кислорода в литературе высказываются различные точки зрения, которые можно свести к трем основным реакционным схемам.

1. Согласно Красильщикову и Андреевой²⁸, лимитирующей стадией процесса является взаимодействие адсорбированных на поверхности платины атомов водорода с молекулами растворенного кислорода. Особенность этой схемы заключается в том, что в ней предполагается наличие адсорбированного водорода в области потенциалов на 0,9 V положительнее потенциала обратимого водородного электрода, чему противоречат результаты исследования поверхностных свойств платины^{34, 35}, в том числе и измерения, проведенные Фильшихом²⁷ методом треугольного импульса в присутствии кислорода в растворе.

2. Исходя из факта близости потенциала восстановления кислорода и поверхностных окислов платины, Сойер с сотрудниками^{24, 36} предлагают механизм, основанный на представлении об электрохимическом восстановлении окислов с дальнейшей их регенерацией за счет химического взаимодействия кислорода с поверхностью металла.



Аналогичных взглядов придерживаются также Джинер²⁵ и Лингейн²⁶.

На электродах, свободных от хемосорбированного кислорода, по Сойеру, осуществляется двухэлектронная реакция восстановления кислорода до перекиси водорода [реакция (2)].

3. В работах^{31–33, 37–41} развивается точка зрения, согласно которой электровосстановление кислорода на платине протекает в две последовательные стадии с образованием перекиси водорода в качестве промежуточного продукта реакции. При этом, в отличие от ртутного электрода, перекись водорода восстанавливается (или разлагается) уже при потенциалах ее образования, так что, как правило, не наблюдается возникновения двух раздельных волн. Основные результаты этих работ излагаются ниже.

Некрасов и Мюллер³⁷ впервые применили для изучения реакции ионизации кислорода метод врачающегося дискового электрода с кольцом, предложенный Фрумкиным и Некрасовым⁴². Вращающийся дисковый электрод с кольцом представляет собой единую механическую систему из двух электродов — диска и кольца, независимых в электрическом отношении. Использование этого электрода позволило получать существенно новую информацию о механизме процесса, трудно доступную другим путем. Применение такого метода дало возможность осуществлять контроль за образованием перекиси водорода, непосредственно в ходе реакции на диске (гладкая платина) путем окисления на кольцевом электроде из платинированной платины той части перекиси, которая не успела прореагировать на дисковом электроде и была доставлена потоком жидкости к поверхности кольца. Тем самым удалось

разделить различные стадии процесса и исследовать каждую из них в отдельности.

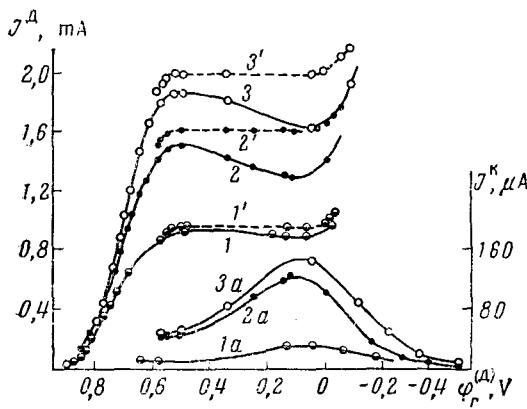
Наиболее детально процесс исследовался в щелочных растворах. Было найдено, что на поляризационных кривых восстановления кислорода на дисковом электроде из гладкой платины при достаточно больших скоростях вращения электрода (превышающих, например, 700 об./мин.) наблюдается четко выраженный максимум тока при потенциале диска $\varphi_r^{(D)}=0,5$ В, после которого ток падает, достигая минимального значения при потенциале $\sim 0,1$ В (рис. 4, кривые 1—3). Измерения на кольцевом электроде в этом случае дают возможность

зафиксировать образование перекиси водорода во всей области потенциалов восстановления кислорода на дисковом электроде, причем выход перекиси водорода растет с потенциалом вплоть до потенциала минимума на катодной кривой на дисковом электроде (рис. 4, 1a—3a). Только при более отрицательных потенциалах дискового электрода количество фиксируемой перекиси водорода уменьшается. Такой ход кривых был объяснен понижением скорости восстановления перекиси водорода на дисковом электроде из гладкой платины по мере восстановления поверхностных окислов платины. Минимальная скорость восстановления достигается при потенциале 0,1 В, после чего она опять увеличивается. В работе³⁷ был предложен метод

Рис. 4. Поляризационные кривые восстановления кислорода на платиновом диске в 0,125 N KOH при значениях t : 1 — 1040 об/мин.; 2 — 2950 об/мин.; 3 — 4560 об/мин. 1', 2', 3' — токи, исправленные на количество выделившейся перекиси водорода; 1a, 2a, 3a — кривые зависимости предельного тока окисления H_2O_2 на кольце (I^k) от потенциала диска. По³⁷

обработки результатов измерений посредством построения так называемых «исправленных» поляризационных кривых: к измеренному на диске току добавляется рассчитанная исходя из теории дискового электрода с кольцом^{43, 44} величина тока, соответствующая восстановлению той части перекиси водорода, которая не успевает прореагировать на поверхности диска и уносится жидкостным потоком. Таким образом, «исправленный» ток соответствует полному восстановлению (до воды или ионов гидроксила) всего кислорода, принявшего участие в первой стадии процесса; скорость этой стадии равна половине «исправленного» тока. На «исправленных» кривых (рис. 4, 1'—3') имеются хорошо выраженные площадки предельных токов диффузии. Из этого результата следует вывод, что в области потенциалов отрицательнее 0,5 В катодное восстановление кислорода до перекиси водорода протекает в диффузионном режиме, а скорость общей реакции целиком определяется скоростью восстановления перекиси водорода. В области подъема поляризационной кривой (при $\varphi_r > 0,6$ В), напротив, первая стадия процесса является необратимой.

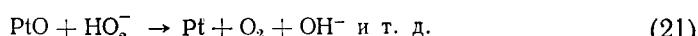
Последовательный характер механизма реакции восстановления кислорода через промежуточное образование перекиси водорода подтверждается сходством поляризационных кривых восстановления кис-



лорода и добавляемой в раствор перекиси водорода. Дополнительным фактором в пользу этого предположения является близость (при $\varphi_r < -0,5$ V) величин константы скорости восстановления перекиси водорода, рассчитанных по формуле Левича и Иванова⁴³ на основе измерений с кольцевым дисковым электродом, и величин константы скорости суммарного четырехэлектронного процесса восстановления кислорода, найденных независимым методом³².

Изучение влияния поверхностных окислов платины на процесс электровосстановления кислорода в щелочном растворе^{31, 32} показало, что предварительное окисление электрода замедляет скорость восстановления кислорода до перекиси водорода, сдвигая потенциал полуволны первой стадии процесса в отрицательную сторону (рис. 5, а и б). Совпадение области потенциалов восстановления кислорода и поверхностных окислов объясняется тем, что кислород может восстанавливаться только тогда, когда поверхность уже частично свободна от поверхностных окислов, как это отмечалось в работе²⁷.

Противоположный эффект оказывает наличие поверхностных окислов на вторую стадию процесса. Как видно из рис. 5 при $\varphi_r < 0,5$ V, т. е. в той области потенциалов, где кинетика реакции определяется только скоростью восстановления перекиси водорода, ток на предварительно окисленном электроде (кривая 1) заметно выше, чем на электроде, предварительно восстановленном (кривая 2). Ускоряющее действие поверхностных окислов на вторую стадию реакции связано с тем, что их присутствие обеспечивает протекание каталитического распада перекиси водорода на поверхности платинового электрода. Механизм этого процесса, возможно, определяется схемой, предложенной Габером и Гринбергом⁴⁵



В ходе каталитического распада образуется молекулярный кислород, легче восстанавливающийся электрохимически, чем сама перекись водорода. Прямое электрохимическое восстановление перекиси оказывается на кинетике реакции лишь при достаточно отрицательных потенциалах.

Наличие каталитического распада перекиси водорода на платине и его замедление при переходе к более отрицательным потенциалам было обнаружено экспериментально в щелочных и кислых растворах с по-

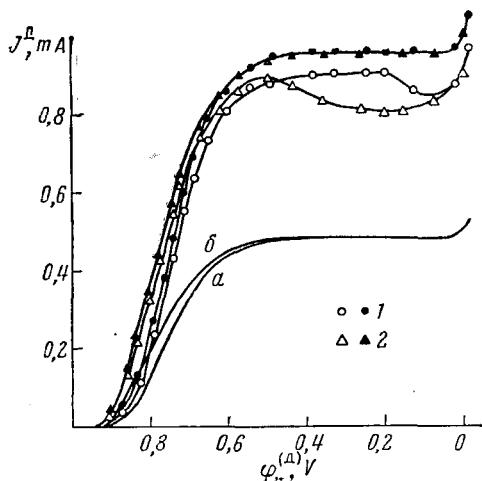


Рис. 5. Поляризационные кривые восстановления O_2 на окисленном (1) и восстановленном (2) электроде. Чёрные точки — поляризационные кривые, исправленные на количество выделившейся H_2O_2 . а, б — расчетные поляризационные кривые восстановления O_2 до H_2O_2 для окисленного и восстановленного электрода соответственно. По³¹

мощью метода вращающегося дискового электрода с кольцом^{31, 32, 46}. Ускорение каталитического распада перекиси водорода поверхностью окислами платины наблюдалось также в работе Бьянки⁴⁷.

Существенное влияние на процесс восстановления кислорода на платине оказывают двухзарядные катионы $\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$, что впервые было отмечено в работах Козавы⁴⁸, обнаружившего снижение выхода по току перекиси водорода в присутствии катионов щелочноземельных металлов.

Исследования Мюллера и Соболя⁴⁰, выполненные методом вращающегося дискового электрода с кольцом, показали, что действие упомянутых катионов аналогично действию хемосорбированного на поверхности электрода кислорода: их присутствие в растворе замедляет первую стадию реакции и ускоряет вторую (рис. 6). При этом катионный эффект усиливается в ряду $\text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$.

Влияние катионов на процесс электровосстановления кислорода может быть объяснено на основе предположения об их адсорбции на поверхности электрода, приводящей к упрочнению связи между адсорбированным кислородом и платиной.

Произведенные Балашовой и Кулезневой⁴⁹ адсорбционные измерения подтвердили наличие в щелочных растворах специфической адсорбции катионов Ca^{2+} и Ba^{2+} на платине, возрастающей при переходе от Ca^{2+} к Ba^{2+} .

Применение метода вращающегося дискового электрода с кольцом для исследования реакции ионизации кислорода в кислых растворах^{33, 38, 39, 46} позволило установить факт образования перекиси водорода в процессе восстановления кислорода на диске, обнаружить наличие ее каталитического распада, выявить действие поверхностных окислов платины на первую и вторую стадии процесса. При этом было найдено, что восстановление поверхности электрода повышает выход перекиси водорода до 70—90 %.

На основе полученных результатов сделан вывод о том, что механизм процесса в растворах кислот качественно аналогичен механизму в щелочных растворах.

Существенной особенностью катодного восстановления кислорода в кислых растворах, затрудняющей количественную трактовку результатов, является изменение активности гладкого платинового электрода во времени, что может быть связано с дезактивирующим действием адсорбции анионов. Поляризационные измерения в растворах различных кислот показали наличие сильного сдвига потенциала полуволны восстановления кислорода в отрицательную сторону в ряду $\text{HClO}_4 < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HCl} < \text{HBr}$, т. е. по мере увеличения адсорбируемости аниона, что отмечают и другие авторы^{48, 50, 51}.

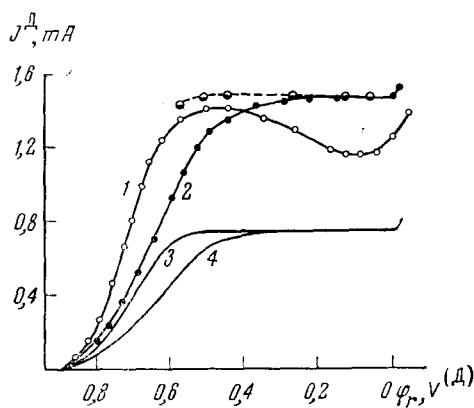


Рис. 6. Поляризационные кривые восстановления кислорода на дисковом электроде из гладкой платины в 0,125 N KOH. 1 — без добавки двухзарядных катионов; 2 — с добавкой 10^{-3} M Ba^{2+} . Вычисленные поляризационные кривые для первой стадии: 3 — без добавок катионов; 4 — с добавкой катиона Ba^{2+} ; пунктиром показано исправление кривой 1 на непрореагировавшее количество перекиси водорода. По⁴⁰

Расчет констант скорости для первой и второй стадий реакции в растворе 1N H_2SO_4 на основе поляризационной кривой, измеренной в условиях, близких к стационарным, показал, что в этом случае обе реакции являются заторможенными, причем при достаточно положительных потенциалах (окисленный электрод) скорость суммарного процесса в основном определяется скоростью образования перекиси водорода, а при сдвиге потенциала в отрицательную сторону (восстановленный электрод) — скоростью ее восстановления^{38, 39}.

Интересные данные по исследованию влияния состояния поверхности электрода на первую и вторую стадии процесса ионизации кислорода, а также по изучению механизма восстановления поверхностных окислов были получены при применении метода, основанного на использовании врачающегося дискового электрода с кольцом в сочетании с наложением на диск импульсов напряжения различной амплитуды.

Сконструированная с этой целью установка⁵² позволяла получать как периодические, так и одиночные треугольные и трапециoidalные импульсы напряжения со скоростью наложения изменения потенциала от 0,001 V/сек. до 2000 V/сек., амплитудой трапециoidalного импульса $\pm 2,2$ V, длительностью верхнего основания трапеции и паузы между импульсами $4 \cdot 10^{-5}$ —35 сек. Применение трапециoidalных импульсов для изучения механизма электродных реакций дает возможность проследить не только за изменением свойств поверхности электрода, но также и исследовать влияние времени выдержки при заданном потенциале на обратимость возникающих явлений. Независимое изменение параметров трапециoidalных импульсов, т. е. амплитуды импульса, длительности выдержки при постоянном потенциале, скорости нарастания и спада потенциала создавало дополнительные возможности для исследования.

При изучении влияния состояния поверхности на кинетику ионизации кислорода на дисковый электрод накладываются импульсы различной амплитуды, что приводит к получению электродов с различной степенью окисленности. Этим методом было исследовано влияние степени окисленности платинового электрода на скорость реакции восстановления кислорода. На рис. 7 изображена зависимость тока на кольцевом электроде от амплитуды треугольных импульсов напряжения, накладываемого на платиновый диск в кислой среде. Из рис. 7 видно, что с увеличением амплитуды в анодную сторону, а следовательно с увеличением степени окисленности электрода, ток, наблюдаемый на кольце, уменьшается. На диске же предельный ток тем больше, чем больше анодное значение амплитуды импульсов, как это видно из сравнения кривых на рис. 7. Таким образом экспериментальные данные свидетельствуют о снижении количества перекиси водорода, отводимой в объем раствора, и также позволяют сделать заключение об ускорении второй стадии ионизации кислорода поверхностными окислами платины.

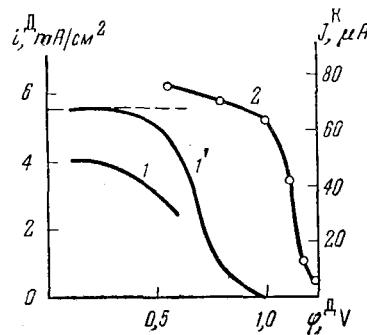


Рис. 7. Поляризационные кривые восстановления молекулярного кислорода в 1 N H_2SO_4 при скорости вращения 2250 об/мин и при наложении импульсов напряжения с амплитудой: 1 — 0,1—0,6 V, 1' — 0,1—1,2 V; 2 — зависимость тока на кольце от амплитуды напряжения. По⁴¹

Описанным методом удалось также выявить тормозящее действие окислов на первую стадию процесса ионизации кислорода в кислых растворах. Без применения импульсного метода исследование этого эффекта затруднено вследствие сильного влияния адсорбции анионов на кинетику процесса в кислых средах.

С помощью сочетания методов врачающегося дискового электрода с кольцом и треугольных импульсов, оказалось возможным исследовать механизм восстановления поверхностных окислов платины.

В ряде работ отмечалось, что для окисления поверхности электрода при анодной поляризации требуется большее количество электричества, чем для ее восстановления. Феттер и Бернд⁵³, а затем Дитц и Хор⁵⁴ объясняют это явление восстановлением поверхностных окислов платины до перекиси водорода. Если это объяснение является верным, то при наложении на диск в атмосфере азота импульсов напряжения с

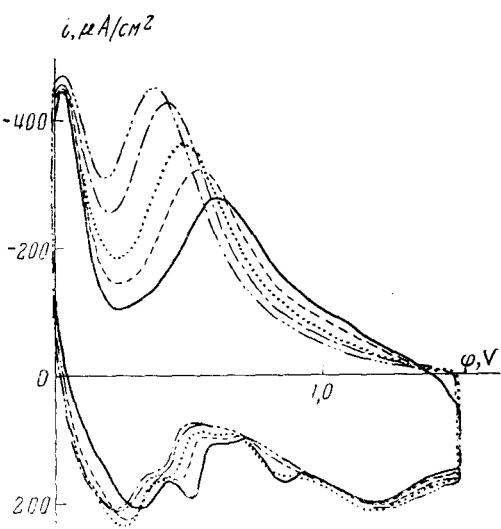
большой скоростью перекись водорода могла бы, как показывает расчет, быть зафиксирована на кольце. Действительно, при наложении на диск импульсов напряжения со скоростью 100 V/сек. и амплитудой, крайнее катодное значение которой составляло 0,1 V, а анодное изменялось от 0,7 до 1,5 V в атмосфере азота как в кислой, так и в щелочной среде перекись водорода не была обнаружена. В контрольных опытах, проведенных при такой же скорости наложения потенциала в атмосфере кислорода, где перекись водорода образуется при ионизации растворенного кислорода, она была зафиксирована на кольце. Таким образом, можно считать доказанным, что восстановление кислорода, хемосорбированного на поверхности платинового электрода, не приводит к образованию перекиси водорода.

Исследование влияния состояния поверхности электрода на

Рис. 8. $i-\varphi$ — кривые при наложении импульса со скоростью 100 V/сек. при изменении потенциала от -0,01 до 1,5 V и выдержкой при $\varphi=1,5$ V в течение времени: 1 — 40 мсек; 2 — 10 мсек; 3 — 100 мсек; 4 — 1 сек.; 5 — 5 сек. По⁵².

кинетику ионизации кислорода включает изучение вопроса об изменении характера связи адсорбированного кислорода с поверхностью электрода (в частности ее упрочнения) или об изменении структуры адсорбированных слоев кислорода. При исследовании этих процессов методом трапециoidalных импульсов напряжения были получены $i-\varphi$ кривые, изображенные на рис. 8⁵². Эти кривые сняты при наложении на электрод импульсов трапециoidalной формы со скоростью изменения потенциала 100 V/сек., при амплитудах от 0,01 до 1,5 V и выдержке при потенциале 1,5 V (основание трапеции) в течение различного времени.

Как видно из рис. 8, общее количество электричества, расходуемое за время анодного полупериода импульса (Q_a) остается практически постоянным, независимо от времени выдержки электрода при потенциале 1,5 V. Величина Q_k (количество электричества, потребляемое в те-



чение катодного хода кривой) до времени 10^{-3} сек. остается практически постоянной, так как в этом интервале значение времени выдержки соизмеримо со временем прохождения всего импульса напряжения. Существенное изменение наблюдается в интервале 0,001—0,1 сек., что связано, по-видимому, с накоплением кислорода за время выдержки электрода при $\varphi = 1,5$ V. Одновременный сдвиг потенциала десорбции кислорода в катодную сторону указывает на увеличение необратимости его десорбции. Наблюдаемое явление может быть объяснено, с одной стороны, увеличением заполнения поверхности электрода кислородом и, с другой стороны, упрочнением связи кислорода с поверхностью платины.

В вышеописанных опытах использовались электроды «восстановленные» или «окисленные» электрохимическим путем, т. е. с помощью катодной или анодной поляризации. Между тем, при катодной поляризации, хотя и удаляется основное количество адсорбированных атомов кислорода или поверхностных окислов, это все же не приводит к полному восстановлению поверхности. Полное удаление кислорода с поверхности может быть достигнуто восстановлением поверхности газообразным водородом при 400° и последующем обезгаживании в вакууме при температуре 1000° . Использование такого метода очистки поверхности для электрохимических измерений было предложено Бурштейн и сотрудниками^{55—57}.

В работах Багоцкого, Лукьянченко и Тихомировой^{58, 60} этот способ использовался для изучения состояния кислорода на поверхности при разных условиях опыта, а также для выяснения влияния адсорбированного кислорода на особенности электрохимических реакций в системе кислород — перекись водорода. Из полученных данных вытекает, что на тщательно обезгаженной платине при снятии анодных кривых заряжения посадка первых порций адсорбированного кислорода происходит при более катодных потенциалах, чем в случае платиновой поверхности, обработанной обычным способом (начиная с потенциалов φ_r 0,2—0,3 V). Основные количества кислорода адсорбируются в трех формах при потенциалах, соответственно 0,6—0,8; 0,95—1,0 и 1,4—1,5 V (рис. 9). Таким образом, на поверхности платинового электрода кислород может находиться в разных формах, отличающихся друг от друга по величине энергии связи и относительной устойчивости.

Между анодным и катодным ходом кривых заряжения наблюдается большой гистерезис даже при очень малых плотностях тока. Во время катодного хода кривой до исходного потенциала снимается только 20% адсорбированного кислорода. После выключения катодного тока потенциал вновь смещается в положительную сторону и при повторном восстановлении удаляется еще такое же количество кислорода. Если же после удаления только части посаженного кислорода вновь снимать анодную кривую заряжения, то можно дополнительно адсорбировать количество кислорода, практическое равное первоначальному. Такой характер необратимости процесса указывает на постепенное проникновение кислорода после его адсорбции в глубь металла. Скорость проникновения кислорода в глубь платины (и его обратного удаления) зависит

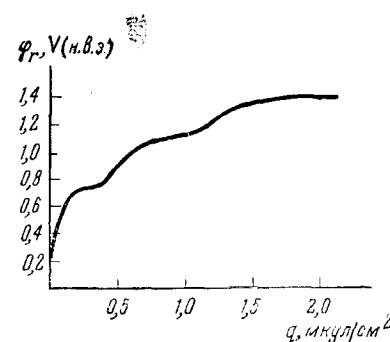


Рис. 9. Анодная кривая заряжения на обезгаженном платиновом электроде в 1 N H_2SO_4 при 25° . По^{58, 59}.

от потенциала и температуры. Эффект проникновения на обезгаженной платине выражен гораздо сильнее, чем на катодно-восстановленной платине, в которой глубинные атомные слои, по-видимому, заполнены сорбированными газами.

Эти результаты о проникновении анодно адсорбированного кислорода в глубь гладкой платины согласуются с данными, полученными ранее⁶¹⁻⁶³ в других условиях опыта (при более высоких температурах или при более сильных анодных поляризациях).

При введении в ячейку с тщательно обезгаженной платиной следов молекулярного кислорода на электроде устанавливается потенциал φ , 0,70—0,72 V, который устойчиво держится в течение длительного времени.

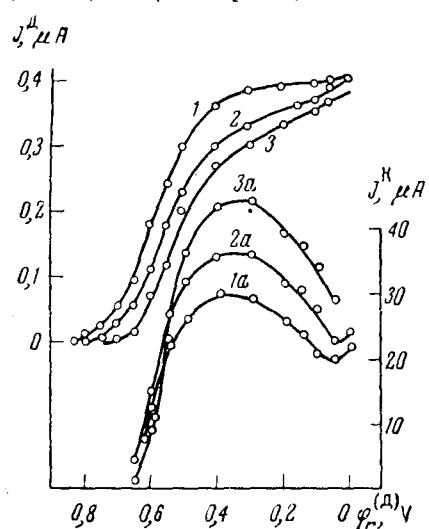


Рис. 10. Поляризационные кривые (J^A) ионизации кислорода в 0,1 N KOH (1—3) и соответствующие им зависимости тока на кольце (J^k) от потенциала диска (1a—3a) при $m=2250$ об/мин на восстановленном (1), стандартноактивированном (2) и окисленном (3) электродах из родия. По⁶⁸

цом⁶⁴, указывают на наличие глубокой аналогии в электрохимическом поведении палладия и платины по отношению к реакции катодного восстановления кислорода как в кислых, так и щелочных растворах. В обоих случаях фиксируется образование перекиси водорода и, следовательно, реакция протекает в две последовательные стадии; окисление поверхности палладиевого электрода приводит к торможению первой стадии процесса и ускорению второй; установлено наличие катализитического распада перекиси водорода на поверхности электрода.

Имеющиеся различия носят в основном количественный характер. В частности, было найдено, что обе стадии процесса протекают на палладии с большей скоростью, чем на платине. Более высокая активность палладия по сравнению с платиной отмечается и в других работах⁶⁵⁻⁶⁷.

Применение метода вращающегося дискового электрода с кольцом для исследования ионизации кислорода в щелочных растворах на родиевом электроде⁶⁸ показало, что этот процесс также протекает в две последовательные стадии с промежуточным образованием перекиси во-

времени. Опытные данные показывают⁶⁰, что при этом на платиновом электроде устанавливается равновесие реакции (2) между кислородом и перекисью водорода (частично образовавшейся в первый момент после введения кислорода, когда потенциал электрода был отрицательнее 0,7 V). В отличие от ртутного и других электродов, равновесие на обезгаженной платине устанавливается не только в щелочных, но и в кислых растворах. Однако при введении значительных количеств кислорода, а также после слабой анодной поляризации, равновесие нарушается. Эти данные вновь свидетельствуют о сильном влиянии адсорбированного кислорода на механизм электрохимических реакций в системе кислород — перекись водорода.

Исследованию механизма катодного восстановления кислорода на других металлах платиновой группы — палладии и родии посвящено небольшое число работ.

Измерения, выполненные на палладиевом электроде методом врачающегося дискового электрода с кольцом

дорода. В то же время было показано, что ход процесса на родии существенно отличается от такового на платине и палладии. Так, на поляризационных кривых ионизации кислорода на родиевом электроде (кривые 1—3 на рис. 10) отсутствует спад тока, характерный для палладия и платины (кривые 1—3 на рис. 4). При этом относительный выход перекиси водорода (отношение тока на кольце к половине «исправленного» тока на диске) непрерывно падает по мере роста катодной поляризации, в то время как на других указанных металлах он проходит через максимум. При изучении кинетики ионизации кислорода в зависимости от степени окисленности электрода было установлено, что с увеличением последней потенциал полуволны поляризационной кривой сдвигается в отрицательную сторону (кривые 1—3 на рис. 10). Одновременно наблюдается повышение количества перекиси водорода, фиксируемой на кольце (рис. 10, кривые 1а—3а). Другими словами, увеличение степени окисленности поверхности родиевого электрода приводит к торможению как первой, так и второй стадий исследуемого процесса.

Анализ экспериментальных данных позволил сделать вывод, что в отличие от платины и палладия, вторая стадия ионизации кислорода на родии носит электрохимический характер. Заметного каталитического распада перекиси водорода на этом металле в условиях опыта обнаружено не было.

Таким образом, результаты, полученные на родиевом электроде, подтверждают высказанную нашу точку зрения, согласно которой ускоряющее влияние поверхностных окислов на вторую стадию процесса на платине и палладии связано с наличием каталитического распада перекиси водорода.

4. ВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА НА СЕРЕБРЯНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Реакция катодного восстановления кислорода на серебре изучена в меньшей степени, чем на ртути или платине.

В ряде работ, посвященных исследованию ионизации кислорода на серебре^{16, 69–71}, показано, что этот процесс также сопровождается образованием в качестве промежуточного продукта перекиси водорода. Однако при этом, как правило, не наблюдается характерной для ртутного электрода двухступенчатой поляризационной кривой. Как и на платине, на серебре обычно получается одна волна восстановления с более или менее четко выраженной площадкой предельного тока, высота которой колеблется между значениями, соответствующими двухэлектронному и четырехэлектронному процессам.

Как уже отмечено выше, Красильщиков^{16, 18, 19} полагает, что в кислых и нейтральных растворах механизм процесса ионизации кислорода на серебре аналогичен механизму этого процесса на ртути. В кислой среде величина коэффициента b близка к 0,116 и лимитирующей стадией является стадия присоединения первого электрона. По мере увеличения щелочности раствора величина коэффициента b уменьшается и в достаточно концентрированных растворах ($\sim 1N$) он равен 0,04 V. В таких условиях, по мнению Красильщикова, наиболее вероятной замедленной стадией является стадия присоединения второго электрона.

С другой стороны, в работе Акопяна⁷² было высказано мнение, что восстановление кислорода до перекиси водорода в щелочных растворах на серебре протекает обратимо (как и на ртути).

В отдельных случаях при восстановлении кислорода на серебре обнаружено появление на полярограмме двух волн. Такие кривые были

получены Палу и Бюве⁶⁹ на спеченных серебряных электродах с циркулирующим электролитом и на плоских серебряных электродах, подвергавшихся различной обработке. Мазитов, Розенталь и Веселовский⁷¹ получили полярограммы, состоящие из двух волн на серебряных электродах, предварительно прокаленных в пламени газовой горелки.

Ряд авторов полагает, что на серебре при ионизации кислорода имеют место как 2 электронный процесс ($2'$), так и 4 электронный процесс ($1'$). Так, Кабанов и Сивер⁷³, исследовавшие ионизацию кислорода на серебряном дисковом электроде в слабо кислой среде нашли, что восстановление кислорода на воздушно-окисленном электроде идет с участием 2 электронов, в то время как на восстановленном электроде во всем исследованном интервале скоростей вращения в реакции участвуют три электрона, что по мнению авторов, может быть объяснено тем, что соотношение между процессами, идущими с участием 2 и 4 электронов составляет 1 : 1.

Вывод об изменении суммарного числа электронов, участвующих в реакции ионизации кислорода на серебре делает также Делахей⁷⁴, исследовавший восстановление кислорода на различных металлах с помощью аналитического метода.

Им было установлено, что для серебра в нейтральном растворе число электронов, участвующих в реакции ионизации, изменяется в области потенциалов, ϕ от 0,5 до 0,0 V от трех до четырех. Эти данные он объяснил увеличением скорости ионизации перекиси водорода при увеличении поляризации электрода.

В настоящее время в ряде работ получены данные^{69,71}, свидетельствующие о том, что кинетика ионизации кислорода зависит от состояния поверхности электрода, от предварительной активации электрода и наличия на ней окислов или хемосорбированного кислорода.

В работе Жутаевой, Шумиловой и Гарасевича⁷⁵ ионизация кислорода на серебре была исследована с помощью метода вращающегося дискового электрода с кольцом и его сочетания с методом треугольных импульсов. Показано, что на кривой ионизации ($1'$, рис. 11) отсутствует хорошо выраженная площадка предельного тока и в интервале потенциалов 0,4 V — (-0,1 V) наблюдается приблизительно линейное возрастание тока с потенциалом. Суммарное число электронов, участвующих в реакции в указанной области потенциалов увеличивается от 3 до 3,9—4.

Во всем исследованном интервале скоростей вращения электрода (600—5000 об./мин.) наблюдается отклонение экспериментально измеренных величин токов ($I_{\text{экп.}}^{\Delta}$) от величин диффузионных токов для 4-электронного процесса ($I_{\text{теор.}}^{\Delta}$), причем отклонения увеличиваются с ростом скорости вращения электрода. Во всем интервале потенциалов ионизации кислорода наблюдается анодный ток на кольце, вызванный окислением перекиси водорода, что свидетельствует об образовании ее

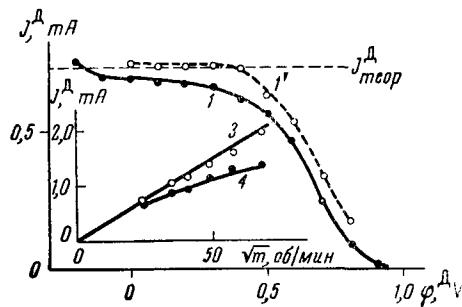


Рис. 11. 1 — Поляризационная кривая восстановления кислорода на серебряном диске при скорости вращения электрода 600 об./мин.; $1'$ — токи, исправленные на количество непрореагировавшей перекиси водорода; 3, 4 — зависимость токов на дисковом электроде от \sqrt{n} : 3 — для предельных токов диффузии; 4 — для токов при $\phi=0,3$ V; светлые кружки — значения исправленных токов. По⁷⁵

в качестве промежуточного продукта. При «исправлении» поляризационной кривой ионизации кислорода на количество непрореагировавшей перекиси водорода получается кривая I' (рис. 11), имеющая площадку предельного тока диффузии. Это свидетельствует о том, что наблюдаемые отклонения экспериментального тока от диффузионного связаны с замедленностью реакции восстановления перекиси водорода.

Зависимость токов на кольцевом электроде, а также относительного выхода перекиси водорода от потенциала диска приведена на рис. 12. Как видно из этого рисунка, при потенциале 0,85 V в 1 N KOH наблюдается 100% выход перекиси водорода, следовательно в этих условиях ионизация кислорода идет по реакции (2') с участием двух электронов. При переходе к менее положительным потенциалам наблюдается сначала резкое, а затем постепенное уменьшение количества отводящейся перекиси водорода. Этому соответствует увеличение среднего числа электронов, участвующих в реакции. При потенциале φ_r около 0,0 V достигается ток, соответствующий четырехэлектронному процессу. При изменении концентрации раствора KOH область 100% выхода перекиси водорода изменяется; так в 1 N KOH такой выход

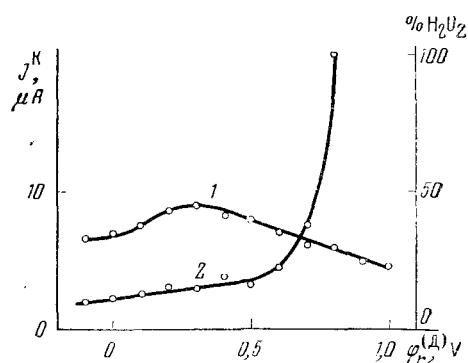


Рис. 12. Зависимость тока на кольцевом электроде (1) и отношения непрореагированной на диске H_2O_2 к $I'_{\text{эксп}}$ (2) от потенциала диска при $m = 600$ об./мин.

По⁷⁶

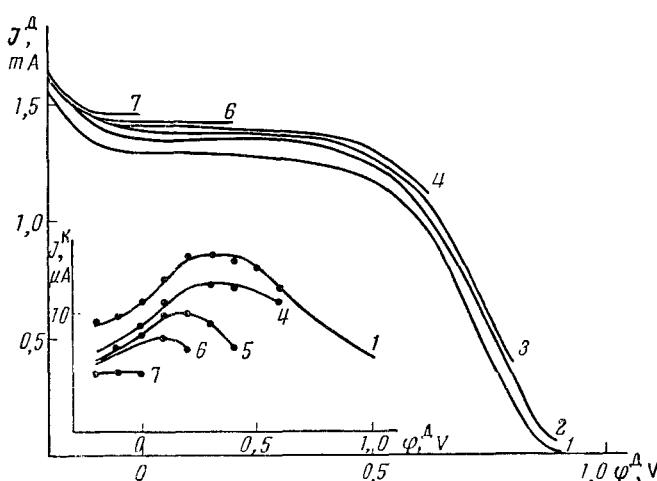


Рис. 13. Поляризационные кривые восстановления кислорода I' и кривые тока I'' на кольцевом электроде в зависимости от потенциала диска при $m = 2400$ об./мин. и амплитудах треугольного импульса: 1 — $\Delta\varphi 1,0$ —(−0,2) V; 2 — $\Delta\varphi 0,9$ —(−0,2) V; 3 — $\Delta\varphi 0,8$ —(0,2) V; 4 — $\Delta\varphi 0,6$ —(−0,2) V; 5 — $\Delta\varphi 0,4$ —(−0,2) V; 6 — $\Delta\varphi 0,2$ —(−0,2) V; 7 — $\Delta\varphi 0$ —(−0,2) V. По⁷⁵

наблюдается в интервале потенциалов φ_r от 0,9 до 0,8 V, а в растворе с pH 7,2 в более широком интервале потенциалов φ_r от 1,2 до 0,8 V.

Поляризационные кривые ионизации кислорода на серебре имеют гистерезис, т. е. обратный, анодный ход кривых смещается в область больших плотностей тока. Из сопоставления этих данных с результатами, полученными на кольцевом электроде, следует, что повышению тока на диске при анодном ходе кривой соответствует снижение количества перекиси водорода, фиксируемой на кольце. Наблюдаемое ускорение ионизации кислорода связано с восстановлением поверхности серебра во время катодного хода кривой. Это подтверждается поляризационными кривыми ионизации кислорода, снятыми при различных амплитудах треугольных импульсов напряжения, накладываемых на серебряный электрод: от ($-0,2$ V) до x V, где x изменялось от 1 до 0 V и изображенными на рис. 13. Из этих кривых видно, что с увеличением степени окисленности электрода наблюдается уменьшение тока на дисковом электроде и увеличение количества перекиси водорода, фиксируемой на кольце аналогично тому, как это имеет место на родиевом электроде.

Явление торможения ионизации кислорода при увеличении степени окисленности серебра может быть связано с замедлением процесса восстановления перекиси водорода. Не исключено также, что на серебре какая-то доля общего тока связана с четырехэлектронным процессом ионизации кислорода, протекающим без промежуточного образования перекиси водорода [реакции (5) и (6)] и что доля этого тока меняется с изменением потенциала.

Исследование кинетических закономерностей реакции ионизации кислорода на серебре в растворе 1 N KOH показало, что коэффициент b в уравнении (14), т. е. наклон поляризационных кривых и кривых зависимости потенциала от логарифма парциального давления кислорода принимает значение 0,025—0,030 V. Примерно такую же величину имеет коэффициент

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \text{pH}} \right)_{i, P_{O_2}}$$

На рис. 14 изображена поляризационная кривая ионизации кислорода и окисления перекиси водорода в щелочном растворе, в который добавлена перекись водорода. Из этого рисунка видно, что катодная и анодная ветви образуют одну непрерывную кривую и переходят друг в друга без образования промежуточной ступени. Непрерывность смешанной поляризационной кривой и смещение потенциала в катодную сторону с ростом концентрации перекиси водорода однозначно говорят о том, что вблизи стационарного потенциала система кислород — перекись водорода находится в равновесном состоянии. Таким образом, полученные данные позволяют заключить, что при восстановлении кислорода в щелочном растворе в области потенциалов, близких к стационарному, имеют место зависимости, аналогичные тем, которые наблюдаются на ртутном электроде.

С помощью сочетания методов врачающегося дискового электрода с кольцом и треугольных импульсов напряжения был выяснен также

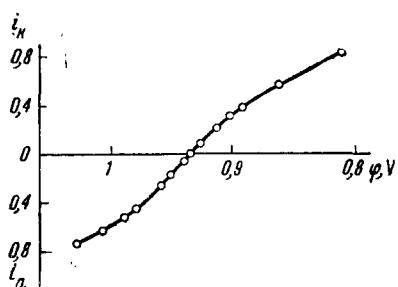


Рис. 14. Смешанная анодно-катодная поляризационная кривая восстановления кислорода и окисления перекиси водорода в растворе 1 N KOH на серебре

вопрос о путях восстановления поверхностных окислов серебра. Было показано, что во всем интервале скоростей наложения потенциала перекись водорода на кольце не обнаруживается. Это позволяет сделать вывод, что кислород, адсорбирующийся на серебре при его анодной поляризации, восстанавливается непосредственно в ионы гидроксила.

Форма и характер связи кислорода существенно влияют на кинетику его восстановления. Серебро, как известно, адсорбирует кислород в больших количествах.

Наличие различных форм адсорбированного на серебре кислорода⁷⁷⁻⁸³, обладающих неодинаковой реакционной способностью, оказывает существенное влияние на кинетику его восстановления.

Влияние формы адсорбированного кислорода на течение процесса восстановления кислорода на угольном электроде было детально исследовано в работах Фрумкина и Бурштейн⁸⁴. Ими было четко показано, что перекись водорода образуется лишь за счет свежеадсорбированного молекулярного кислорода. Если же кислород какое-то время находится на поверхности угля, то он переходит в атомарную форму и восстанавливается с образованием воды.

Следует подчеркнуть, что в случае серебра ряд исследователей приходит к выводу о том, что по крайней мере часть адсорбированного кислорода на поверхности серебра находится в молекулярной форме⁸⁵.

Для характеристики прочности связи адсорбированного кислорода на поверхности серебра, которая в значительной мере определяется временем пребывания кислорода на поверхности, целесообразно применение метода наложения на электрод трапециoidalных импульсов напряжения.

В работе⁷⁶ импульсы напряжения трапециoidalной формы накладывались на серебряный электрод со скоростью изменения потенциала 10 V/сек., с амплитудой 0—1,0 V и выдержкой при потенциале 1,0 V в течение различного времени. Одновременно регистрировались кривые зависимости $i=f(t)$ при потенциале, соответствующем основанию трапеции. Из полученных кривых (рис. 15) следует, что при временах выдержки, не превышающих время прохождения импульса (0,1 сек.) количество электричества, прошедшее через электрод за время катодного полупериода импульса (Q_k), непрерывно растет с увеличением времени выдержки и прирост Q_k совпадает с Q , рассчитанным из $i-t$ -кривых. При временах, превышающих 0,1 сек. Q сохраняется постоянным, тогда как количество электричества, прошедшее через электрод за время выдержки, продолжает расти. При этом, как видно из кривых

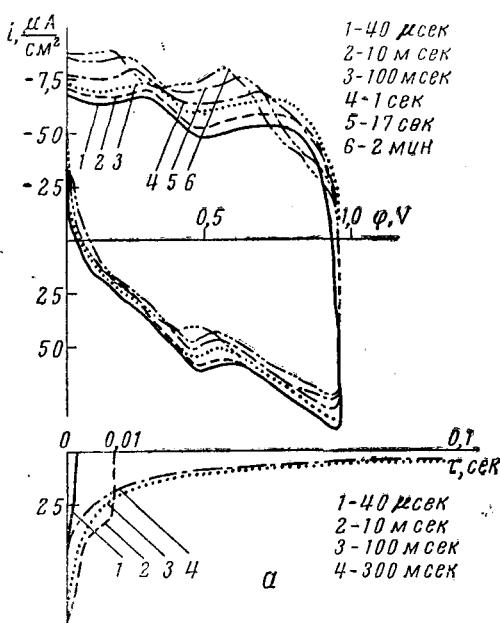


Рис. 15. $i-\varphi$ — кривые на серебре в 1 N KOH при скорости импульса 10 V/сек., амплитуде 0—1,0 V и при выдержке электрода при $\varphi=1,0$ V (основание трапеции) в течение различного времени.
а — $i-t$ — кривые при $\varphi=1,0$ V. По⁷⁶

рис. 15, имеет место уменьшение тока на катодном ходе кривых в интервале потенциалов 1,0—0,75 В.

Наблюдаемое увеличение Q_k при $\tau \ll 0,1$ сек. может быть связано с накоплением кислорода на поверхности электрода в течение времени выдержки. Явления, имеющие место при дальнейшем увеличении времени выдержки (рост перенапряжения процессов десорбции кислорода и постоянство Q_k), говорят об упрочнении связи кислорода с поверхностью серебра. Возможно также проникновение кислорода в глубь металла. Возможность последнего подтверждается наличием некоторого тока на $i-t$ -кривых вплоть до $\tau = 1$ сек., свидетельствующего о протекании каких-то процессов на электроде в течение выдержки его при $\varphi = 1,0$ В.

* * *

Процесс электровосстановления кислорода принадлежит к числу сложных электрохимических реакций, механизм которых может быть установлен лишь в результате проведения целого комплекса разнообразных исследований. Настоящий обзор свидетельствует о наличии несомненных успехов в изучении этой реакции на металлических электродах, чему в большой степени способствовали разработка и применение новых экспериментальных методов исследования.

Значительная часть работ, результаты которых изложены в данной статье, была выполнена на кафедре электрохимии Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова и в Институте электрохимии Академии наук СССР под руководством А. Н. Фрумкина, которому принадлежит ряд идей, положенных в основу исследований в области электровосстановления кислорода.

Несмотря на имеющиеся достижения, проблема катодного восстановления кислорода не является исчерпанной. В настоящее время имеется еще большое число нерешенных вопросов. Остается невыясненным, например, вопрос о механизме гетерогенного процесса каталитического разложения перекиси водорода; недостаточна имеющаяся информация о характере энергетической неоднородности поверхности твердых электролов, о природе и формах адсорбированного кислорода при различных потенциалах электрода и т. д.

Учитывая, однако, быстрое развитие теории электрохимической кинетики и прогресс в области экспериментальной техники, можно высказать твердую уверенность, что многие неясные в настоящее время вопросы будут успешно решены в недалеком будущем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, Изд. АН СССР, 1947; Теория коррозии и защиты металлов, Изд. АН СССР, 1959, стр. 163.
2. И. М. Кольтгоф, Дж. Дж. Лингейн, Полярография, Госхимиздат, 1948, стр. 298.
3. У. Шамб, Ч. Сеттегфильд, Р. Вентворс, Перекись водорода, ИЛ, 1958, стр. 82.
4. Э. Юсти, А. Винзель, Топливные элементы, Изд. «Мир», 1964.
5. В. М. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИЛ, 1954.
6. J. O'M. Bockris, A. K. M. S. Huq, Proc. Roy. Soc., A-237, 277 (1956).
7. M. Traube, Ber., 15, 2434 (1882).
8. F. Haber, Zschr. anorg. Chem., 51, 356 (1906).
9. И. Е. Яблокова, В. С. Багоцкий, ДАН, 85, 599 (1952).
10. J. Neugrovsky, Trans. Faraday Soc., 19, 818 (1924).
11. Я. Гейровский, Полярографический метод, ОНТИ, 1937.

12. В. С. Багоцкий, И. Е. Яблокова, ЖФХ, **27**, 1663 (1953); Труды совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, 1953, стр. 57.
13. З. А. Иофа, Я. Б. Шимшелевич, Е. П. Андреева, ЖФХ, **23**, 828 (1949).
14. В. С. Багоцкий, Д. Л. Мотов, ДАН, **71**, 501 (1950).
15. И. М. Kolthoff, C. S. Miller, J. Am. Chem. Soc., **63**, 1013 (1941).
16. А. И. Красильщиков, ЖФХ, **23**, 332 (1949).
17. В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **21**, 241 (1947).
18. А. И. Красильщиков, Труды совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, 1953, стр. 71.
19. А. И. Красильщиков, ЖФХ, **26**, 216 (1952).
20. J. Kotluta, Coll. Czech. Chem. Comm., **18**, 21 (1953).
21. W. G. Berg, Trans. Electrochem. Soc., **83**, 18 (1943).
22. В. С. Багоцкий, И. Е. Яблокова, ДАН, **95**, 1219 (1954).
23. В. А. Шепелиц, Ц. И. Залкинд, В. И. Веселовский, ЖФХ, **38**, 2098 (1964).
24. D. T. Sawyer, L. V. Integgrante, J. Electroanal. Chem., **2**, 310 (1961).
25. J. Giner, Ztschr. Elektrochem., **63**, 386 (1956).
26. J. J. Lingane, J. Electroanal. Chem., **2**, 296 (1961).
27. W. Vielstich, Ztschr. Instrumentenkunde, **71**, 29 (1963).
28. А. И. Красильщиков, В. А. Андреева, ЖФХ, **27**, 390 (1953).
29. M. W. Breiter, Electrochim. Acta, **9**, 441 (1964).
30. M. Mochizuki, J. Electrochem. Soc. Japan, **28**, 583 (1960).
31. Л. Мюллер, Л. Н. Некрасов, ДАН, **157**, 416 (1964).
32. L. Müller, L. N. Nekrasow, J. Electroanal. Chem., **9**, 282 (1965).
33. Е. И. Хрущева, Н. А. Шумилова, М. Р. Тарасевич, Электрохимия, **1**, 730 (1965).
34. A. Schligin, A. Frumkin, Acta phys. chim. URSS, **3**, 791 (1935).
35. B. Ershler, Там же, **7**, 327 (1937).
36. D. T. Sawyer, R. J. Day, Electrochim. Acta, **8**, 589 (1963).
37. Л. Н. Некрасов, Л. Мюллер, ДАН, **149**, 1107 (1963).
38. Л. Мюллер, Л. Н. Некрасов, ДАН, **154**, 437 (1964).
39. L. Müller, L. N. Nekrasow, Electrochim. Acta, **9**, 1015 (1964).
40. Л. Мюллер, В. В. Соболь, Электрохимия, **1**, 111 (1965).
41. А. Н. Фрумкин, Е. И. Хрущева, М. Р. Тарасевич, Н. А. Шумилова, Там же, **1**, 17 (1965).
42. А. Н. Фрумкин, Л. Н. Некрасов, ДАН, **126**, 115 (1959).
43. Ю. Б. Иванов, В. Г. Левич, ДАН **126**, 1029 (1959).
44. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, М., 1959, стр. 337.
45. Навег, S. Grinberg, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem., **18**, 37 (1898).
46. Л. Мюллер, Л. Н. Некрасов, ЖФХ, **38**, 3028 (1964).
47. G. Bianchi, F. Mazzatorta, T. Mussolini, Electrochim. Acta, **7**, 457 (1962).
48. A. Kozawa, J. Electrochem. Soc., **110**, 174 C (1963); J. Electroanal. Chem., **8**, 20 (1964).
49. Н. А. Балашова, М. И. Кулезнева, Электрохимия, **1**, 155 (1965).
50. В. Н. Модестова, ЖФХ, **25**, 1138 (1951).
51. G. Bianchi, T. Mussolini, Electrochim. Acta, **10**, 445 (1965).
52. В. Н. Алексеев, Г. В. Жутаева, Л. Л. Кноц, Б. И. Ленцнер, М. Р. Тарасевич, Н. А. Шумилова, Электрохимия, **1**, 373 (1965).
53. K. J. Vetter, D. Bergndt, Ztschr. Elektrochem., **62**, 378 (1959).
54. H. Dietz, H. Göhr, Electrochim. Acta, **8**, 341 (1963).
55. Р. Х. Бурштейн, Н. А. Шумилова, К. Гольберг, ЖФХ, **20**, 789 (1946).
56. Н. А. Шумилова, Р. Х. Бурштейн, ДАН, **61**, 475 (1948).
57. Р. Х. Бурштейн, В. И. Лукьянычева, ЖФХ, **28**, 824, 919 (1954).
58. В. И. Лукьянычева, В. С. Багоцкий, ДАН, **155**, 160 (1964).
59. В. И. Лукьянычева, В. И. Тихомирова, В. С. Багоцкий, Электрохимия, **1**, 262 (1965).
60. В. И. Тихомирова, В. И. Лукьянычева, В. С. Багоцкий, Там же, **1**, 645 (1965).
61. А. Д. Обручева, ЖФХ, **26**, 1448 (1952).
62. Б. В. Эршлер, Г. Деборин, А. Н. Фрумкин, Изв. АН СССР, ОХН, **1937**, 1069.
63. Т. В. Калиш, Р. Х. Бурштейн, ДАН, **88**, 863 (1953).
64. В. В. Соболь, Е. И. Хрущева, В. А. Дагаева, Электрохимия (в печати).
65. Р. А. Карпова, Г. М. Кальварская, И. П. Твердовский, Труды ГИПХ, **49**, 192 (1962).
66. T. Blackburg, J. Lingane, J. Electroanalyt. Chem., **5**, 216 (1963).
67. Ю. А. Мазитов, К. И. Розенталь, В. И. Веселовский, ДАН, **148**, 152 (1963).
68. Л. Н. Некрасов, Е. И. Хрущева, Н. А. Шумилова, М. Р. Тарасевич, Электрохимия (в печати).

69. С. Палус, Р. Бюве, Доклад на 14 Совещании CITCE, М., август 1963.
70. G. Віапчи, Coross. Anticorros., 5, 146 (1957).
71. Ю. А. Мазитов, К. И. Розенталь, В. И. Веселовский, Электрохимия, 1, 36 (1965).
72. А. У. Акопян, Канд. диссертация, Политехнический ин-т им. К. Маркса, Ереван, 1959.
73. Б. Н. Кабанов, Ю. Г. Сивер, ЖФХ, 22, 55 (1948).
74. P. Delahay, J. Electrochem. Soc., 97, 205 (1950).
75. Г. В. Жутаева, Н. А. Шумилова, М. Р. Тарасевич, ДАН, 161, 151 (1965).
76. Н. А. Шумилова, Г. В. Жутаева, М. Р. Тарасевич, Доклад на 15 Совещании CITCE, Лондон, сентябрь 1964 г.
77. D. L. Chartrap, W. R. Hall, Proc. Roy. Soc., A 124, 478 (1929).
78. С. Я. Пшежецкий, С. А. Каменецкая, ЖФХ, 23, 136 (1949).
79. С. Я. Пшежецкий, И. Н. Влодавец, ЖФХ, 25, 613 (1951).
80. А. И. Куриленко, И. В. Кулькова, И. А. Рыбакова, М. И. Темкин, ЖФХ, 32, 1044 (1958).
81. Я. М. Фогель, Б. Г. Надыкто, В. И. Швачко, В. Ф. Рыбалко, ЖФХ, 10, 2397 (1964).
82. А. А. Раков, Кандид. диссертация, НИФХИ им. Карпова, М., 1947.
83. И. Н. Поспелова, А. А. Раков, С. Я. Пшежецкий, ЖФХ, 30, 1434 (1956).
84. Р. Х. Бурштейн, А. Н. Фрумкин, ДАН, 32, 327 (1941).
85. Л. Я. Марголис, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 225.

Институт электрохимии АН СССР
МГУ им. М. В. Ломоносова
