

В. П. ГАЛУШКО, О. Р. ПРЯХИН, Е. С. ВАРЕНКО

О СОСТОЯНИИ ПОВЕРХНОСТИ КАДМИЯ И МЕДИ В ОБЛАСТИ ПАССИВАЦИИ И ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 2 X 1972)

Изучение качественного и количественного состава окислов, образующихся в процессе анодной поляризации, представляет значительный интерес для выяснения их влияния на кинетику электрорастворения металлов. Кроме того, без учета природы и свойств окисных слоев невозможно высказать определенных соображений о механизме выделения кислорода⁽¹⁾.

В настоящей работе методом φ , t -кривых катодного восстановления были исследованы природа и состав кислородсодержащих соединений на

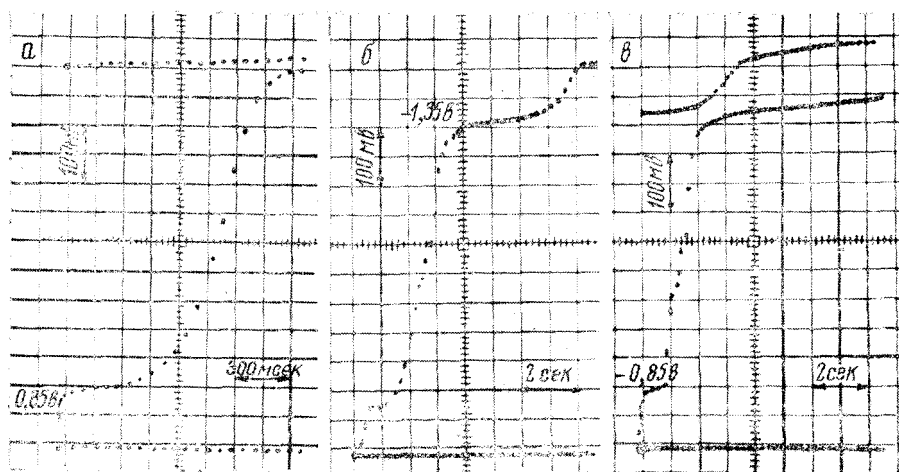


Рис. 1. Осциллограммы катодного восстановления кадмиевого электрода, окисленного при различных значениях потенциала: а — $\varphi_a = -0,2$, б — $\varphi_a = \pm 1,4$ в, в — кривая восстановления CdO_2 , нанесенной на поверхность кадмия

медном и кадмиевом электродах после их анодной поляризации. Кадмий в 4,5 М КОН и медь в 6,0 М K_2HPO_4 поляризовались при различных значениях анодного потенциала, поддерживаемого с помощью потенциостата П-5848 в течение времени, достаточного для установления стационарного состояния. Затем электроды восстанавливались при постоянной плотности тока, а изменения потенциала во времени регистрировались осциллографом С1-19Б. При этом восстановление кадмия проводили в растворе КОН той же концентрации, а меди в 1 N растворе сульфата натрия в нейтральной атмосфере. Типичные осциллограммы катодного восстановления Cd-, Cu-электродов, анодноокисленных при различных поляризациях, показаны соответственно на рис. 1 и 2, а значения рассчитанной эффективной толщины окисных пленок представлены в табл. 1.

Как видно из рис. 1а и данных табл. 1, на кривых катодного восстановления окисленного кадмиевого электрода наблюдается задержка при

Таблица 1

Состав и эффективная толщина кислородсодержащих соединений на Cd* и на Cu** при электрорастворении

Потенциал анодной поляризации Cd	Эффективная толщина, см·10 ⁻⁷		Потенциал анодной поляризации Cu	Эффективная толщина, см·10 ⁻⁷		
	окиси	перекиси		закиси	окиси	перекиси
-0,6	8,1	—	-0,05	9,5	—	—
0,4	14,6	—	+0,05	10,36	—	—
-0,2	21,0	—	0,15	10,08	—	—
0,0	24,3	—	0,25	11,94	0,13	—
+0,1	27,3	—	0,35	12,08	0,37	—
0,3	30,3	—	0,45	12,08	0,65	—
0,5	30,4	—	0,55	12,08	1,30	—
0,7	36,4	—	0,65	12,08	2,12	—
0,9	40,5	66	0,75	12,08	2,31	—
1,1	40,5	170	0,85	12,08	2,51	—
1,2	48,7	283	0,95	12,08	2,71	—
1,3	67,4	504	1,05	12,08	2,91	—
1,4	7,3	1135	1,15	12,08	2,82	—
1,5	4,8	4830	1,25	7,28	2,11	4,52
1,6	2,4	6640	1,35	4,68	0,65	6,81

* На Cd при электрорастворении в 4,5 N растворе KOH, $i_{\text{кат}} = 20 \text{ ма/см}^2$, $S = 0,25 \text{ см}^2$

** На Cu при электрорастворении в 6,0 M K_2HPO_4 , $i_{\text{кат}} = 10 \text{ ма/см}^2$, $S = 0,5 \text{ см}^2$

потенциале, равном $-0,85 \text{ в}^*$. Эта задержка, согласно литературным данным ⁽²⁾, соответствует восстановлению окиси или гидроокиси металла (или их смеси). При смещении потенциала анодного окисления электрода до области видимого выделения кислорода ($\varphi = +0,9 \text{ в}$) на осциллограммах катодного восстановления кадмия (рис. 16) появляется вторая допол-

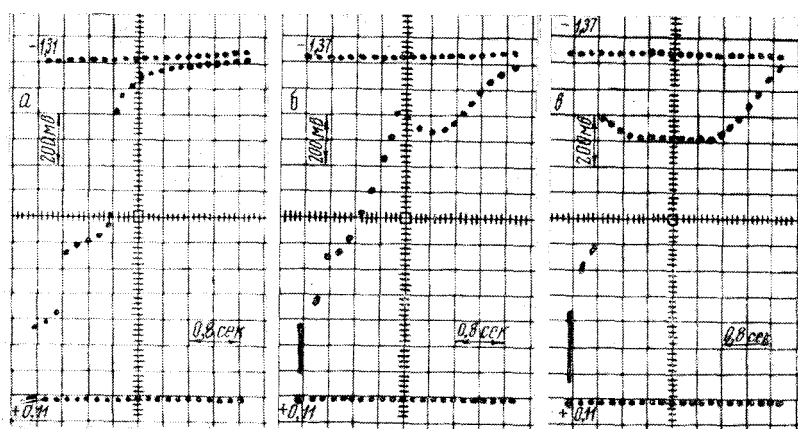


Рис. 2. Осциллограммы катодного восстановления медного электрода, предварительно поляризованного в 6,0 M растворе K_2HPO_4 при различных анодных потенциалах: а — $\varphi_a = +0,15$, б — $\varphi_a = +1,35 \text{ в}$, в — кривая восстановления CuO_2 , нанесенной на поверхность меди

нительная площадка, предшествующая процессу образования водорода. Продолжительность второй задержки увеличивается с ростом потенциала анодного окисления; при этом, как видно из данных табл. 1, увеличение второй задержки сопровождается резким сокращением первой.

Высокое отрицательное значение потенциала, соответствующее второй задержке ($\varphi = -1,35 \text{ в}$), может отвечать восстановлению иного соедине-

* Здесь и далее потенциалы приводятся относительно нормального водородного электрода.

ния кадмия с кислородом, например, перекиси металла. В литературе есть указания на возможность существования такого типа соединений при нагревании кадмия ⁽³⁾. В настоящей работе препарат изготавливался и анализировался по методикам ⁽³⁾. Анализ соединения дал состав $\text{CdO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Катодное восстановление полученной перекиси на кадмиевом электроде протекает, как можно видеть из рис. 1в, при потенциале $-1,34$ в, что хорошо согласуется с ранее высказанным предположением о перекисной природе второй задержки. Вызывает удивление наблюдающаяся устойчивость перекисного соединения кадмия. Согласно ⁽⁴⁾, она может быть объяснена значительно меньшей теплотой атомизации кадмия ($26,97$ ккал/г-атом) по сравнению с той же величиной для кислорода ($159,16$ ккал/г-атом).

На кривых катодного восстановления анодноокисленного медного электрода (рис. 2, табл. 1) наблюдаются различные по величине и продолжительности задержки потенциала. При всех исследованных значениях анодной поляризации на φ , t -кривых имеется задержка ($\varphi_k = -0,64$ в), соответствующая восстановлению закиси меди. Начиная с потенциала $0,25$ в и далее обнаруживается задержка ($\varphi_k = -0,43$ в), соответствующая восстановлению окиси меди. При этом эффективная толщина окиси меди возрастает с увеличением анодной поляризации при неизменной толщине закиси. И, наконец, при анодной поляризации $1,25$ в и более в области видимого выделения кислорода на катодных φ , t -кривых появляется третья задержка ($\varphi_k = -1,2$ в). С ее появлением количество электричества, идущее на восстановление окисной и закисной пленок, резко уменьшается. Соединение, отвечающее третьей задержке, вероятно, более богато кислородом, чем закись и окись. Синтезированная в соответствии с ⁽⁵⁾ перекись меди восстанавливается на медном катоде при потенциале $-1,22$ в, что позволяет высказать предположение об образовании пленки перекиси в области видимого выделения кислорода. При этом эффективная толщина слоя возрастает с увеличением анодной поляризации.

Таким образом, приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в области высоких анодных поляризаций происходит дополнительное окисление металла с образованием перекисных кислородных соединений. Последние могут являться необходимым звеном в процессе электрохимического выделения кислорода.

Днепропетровский государственный университет
им. 300-летия Воссоединения Украины с Россией

Поступило
6 IX 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. И. Борисова, В. И. Веселовский, ЖФХ, **27**, 8, 1195 (1953). ² R. W. Ohse, Zs. Elektrochem., **64**, 10, 1171 (1960). ³ C. W. W. Hoffman, R. C. Ropp, R. W. Mooney, J. Am. Chem. Soc., **81**, 15, 3830 (1959). ⁴ Ю. М. Голутвин, Теплоты образования и типы химической связи в неорганических кристаллах, Изд. АН СССР, 1962, стр. 82. ⁵ Б. В. Некрасов, Основы общей химии, **3**, М., 1967, стр. 66.