

Академик А. Н. ФРУМКИН, Б. И. ПОДЛОВЧЕНКО

О ПРИРОДЕ ПОТЕНЦИАЛОВ ПЛАТИНОВОГО ЭЛЕКТРОДА, ВОЗНИКАЮЩИХ В РАСТВОРАХ ЭТАНОЛА

Многие органические вещества при введении в раствор, соприкасающийся с платинированным платиновым электродом, отполяризованным до потенциалов двойнослойной области, вызывают смещение потенциала в сторону более отрицательных значений. Представления о механизме установления потенциалов, возникающих в этих условиях, противоречивы (¹⁻⁵). Так, в одних работах возникновение этих потенциалов связывалось с ориентацией адсорбированных диполей (¹) или со смещением электронных оболочек адсорбированных молекул к металлу (²), в других предполагалось, что сдвиг потенциала в отрицательную сторону служит доказательством прямого перехода электронов от молекул органического вещества к электроду (^{3, 4}). Целью нашей работы было выяснение природы этих потенциалов на примере этанола.

Применявшийся метод исследования заключался в следующем. В раствор электролита, омывающего платинированный платиновый электрод, отполяризованный до заданного потенциала, вводилось исследуемое вещество и измерялось изменение потенциала во времени. После установления потенциала раствор с исследуемым веществом сливался и электрод промывался рядом последовательных порций раствора электролита, свободного от кислорода. Число промывок определялось тем условием, чтобы форма кривой заряжения, снятой в последней промывочной порции, уже не изменялась при увеличении числа промывок; практически для этого было обычно достаточно восьми промывок. Значения потенциала, измеренные относительно обратимого водородного электрода в том же растворе, обозначены через φ_r , а относительно н.в.э. через φ . Концентрация C_2H_5OH во всех приведенных опытах была 0,5 М. Величина истинной поверхности электрода, вычисленная по длине водородной задержки кривой заряжения в 0,1 N H_2SO_4 при предположении, что при $\varphi_r = -0,01$ в на один атом платины, находящийся на поверхности, приходится атом адсорбированного водорода (⁶), составляла 0,2—0,4 м² (при видимой поверхности 2 см²).

Как видно из рис. 1, сдвиги потенциала при введении этанола в 0,1 N H_2SO_4 качественно схожи со сдвигами потенциала, вызванными специфической адсорбцией анионов Cl^- , Br^- и J^- , которые были изучены Обруче-

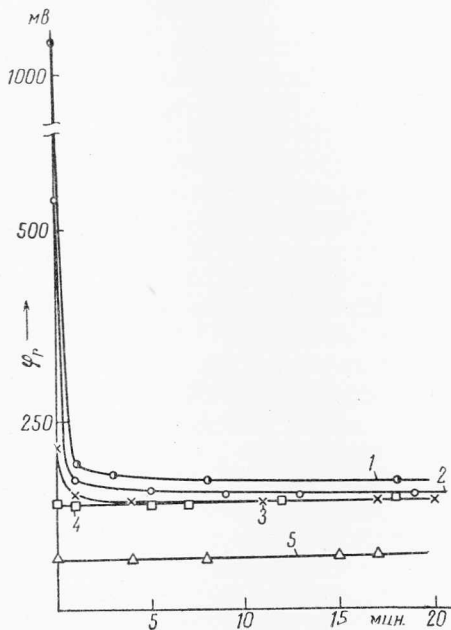


Рис. 1. Зависимость кривых смещения потенциала электрода при введении этанола (0,1N H_2SO_4 + 0,5 M C_2H_5OH) от исходного потенциала: 1 — 1045 мВ; 2 — 540 мВ; 3 — 215 мВ; 4 — 140 мВ; 5 — 65 мВ

вой (7,8). Однако механизм установления изучаемых нами потенциалов и адсорбционных потенциалов различен. Действительно:

а) значение φ_r , устанавливающееся после введения C_2H_5OH (рис. 1), почти не зависит от исходного потенциала, пока последний превышает некоторый предел (130 ± 5 мв), тогда как потенциал, устанавливающийся

Таблица 1

Электролит фона	pH	Потенциал введения C_2H_5OH (φ_r), мв	Конечное значение φ_r , мв
1N H_2SO_4	0,37	508	158
0,1N H_2SO_4	1,26	503	156
0,3N $(KH_2PO_4 + KOH)$	5,3	504	157
	8,0	499	162
	11,0	507	158
0,1 N KOH	13,0	500	145

при введении специфически адсорбирующихся ионов, сдвигается в положительную сторону с увеличением потенциала, при котором вводилось исследуемое вещество (8);

б) значение φ_r , устанавливающееся при введении C_2H_5OH , практически не зависит от pH раствора (табл. 1), что нельзя объяснить, предполагая адсорбционный характер устанавливающегося потенциала;

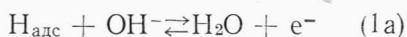
в) поляризационные кривые указывают на окисление спирта в области потенциалов, в которой наблюдается спад (4);

г) на кривой заряжения в 0,1 N H_2SO_4 , измеренной после промывки электрода (рис. 2, 1) имеется характерная площадка, отвечающая окислению прочно адсорбированного на поверхности платины слоя этанола. Отключение поляризации перед или после выхода на площадку кривой заряжения $Pt(C_2H_5OH)_{адс}$ сопровождается сдвигом φ_r до 260—290 мв (рис. 2, 2, 3 и 4). Иначе говоря, потенциал возвращается к значениям, близким к тем, которые наблюдались после отмывки электрода до начала анодной поляризации ($190-210$ мв).

Независимость устанавливающегося потенциала от начального значения и возвращение его после перерыва анодной поляризации к значениям, близким к исходному, показывают, что этот потенциал поддерживается некоторой окислительно-восстановительной системой из адсорбированного вещества и компонентов раствора. Основное значение для определения потенциала должен, очевидно, иметь адсорбированный водород*, присутствие которого обнаруживается и по начальному участку кривой заряжения $Pt(C_2H_5OH)_{адс}$ (рис. 2). Из-за большой величины тока обмена реакций (9):



или



по сравнению со скоростью окисления C_2H_5OH , которая при устанавливающемся стационарном потенциале весьма мала, последний должен быть

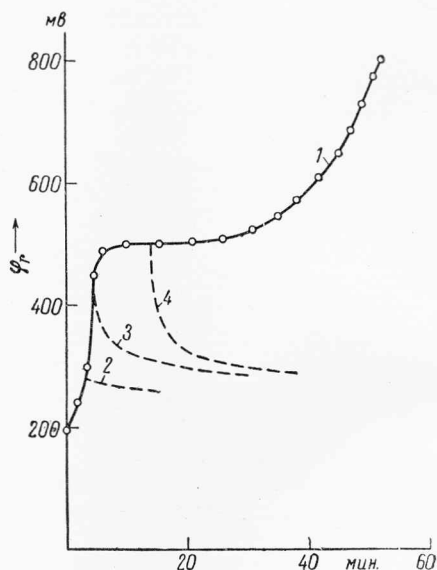


Рис. 2. Кривая заряжения в 0,1 N H_2SO_4 в присутствии адсорбированного этанола на поверхности платины (1) и смещение потенциала при отключении анодной поляризации в разных точках этой кривой (2, 3, 4). Плотность тока — $1 \cdot 10^{-4}$ а/см² видимой поверхности

* Подобный взгляд на потенциал, устанавливающийся в присутствии метанола, высказывался ранее другими авторами (9).

близок к равновесному потенциалу реакции (1) (в кислых) или (1а) (в щелочных растворах).

Появление атомов Н на поверхности платины можно объяснить по-разному в зависимости от предположений о механизме окисления адсорбированного спирта. Можно предположить, что передача электронов от молекул C_2H_5OH металлу смещает потенциал в отрицательную сторону до тех пор, пока он не перейдет в водородную область и на поверхности не появятся атомы Н в результате реакций (1) или (1а). Возможно, однако, что сам процесс адсорбции приводит к отщеплению атомов Н с образованием продукта дегидрирования.

С целью выяснения механизма установления стационарного потенциала было проведено исследование зависимости скорости окисления адсорбированного спирта от рН раствора.

На рис. 3 представлена зависимость φ_r площадки на кривой заряжения $Pt(C_2H_5OH)_{адс}$ от логарифма плотности тока в 1N H_2SO_4 (рН 0,37) и в подкисленном 1N K_2SO_4 (рН 2,6) *. Расхождение между значениями φ_r окисления адсорбированного спирта при одинаковой плотности тока в измеренном интервале плотностей не превышает 15 мв, меж-

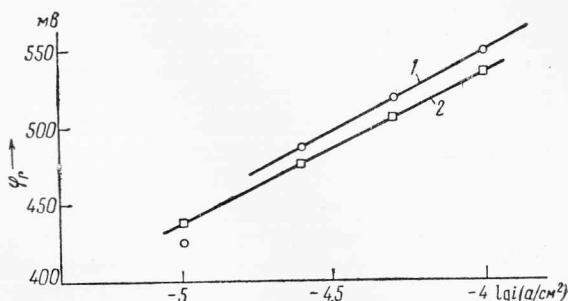


Рис. 3. Зависимость потенциала окисления адсорбированного этанола от плотности тока: 1 — 1N H_2SO_4 (рН 0,37); 2 — подкисленный 1N K_2SO_4 (рН 2,6)

ду тем как разница в значениях φ составляет соответственно $128(\pm 15)$ мв. Так как сдвиг потенциала при введении C_2H_5OH связан с его окислением, кривая изменения потенциала должна отражать кинетику окисления спирта. Кривые сдвига φ_r при введении C_2H_5OH в 1N H_2SO_4 и в подкисленный 1N K_2SO_4 совпадают с точностью до 3 мв во всем измеренном интервале времени (техника эксперимента не позволяла измерять смещение потенциала в первые 30—40 сек. после введения спирта). В виду малой величины задержек, отвечающих окислению адсорбированного этанола, на кривых заряжения $Pt(C_2H_5OH)_{адс}$ в растворах солей фосфорной кислоты и в КОН, поляризационные кривые в этих растворах не снимались. Однако, как показало исследование, окисление адсорбированного C_2H_5OH в растворах с разным рН при одной плотности тока (10^{-4} а/см² видимой поверхности) начинается при сравнительно близких значениях φ_r : 0,1N H_2SO_4 (рН 1,26) 505 мв; фосфатные буферы 0,3N ($KH_2PO_4 + KOH$) (рН 5,3; рН 8,0) 545; 547 мв (соответственно); 0,1N КОН (рН 13,0) 0,510 мв. По-видимому, анионы фосфорной кислоты несколько тормозят процесс окисления $C_2H_5OH_{адс}$.

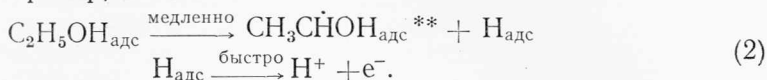
Таким образом, уравнение, отвечающее замедленной отдаче электрона молекулой спирта электроду (*): $i = k [C_2H_5OH]_s \exp(\beta F \varphi / RT)$, где $[C_2H_5OH]_s$ поверхностная концентрация спирта, для адсорбированного этанола не выполняется, так как при изменении рН имеет место приближенное постоянство тока при постоянном φ_r , а не при постоянном φ **. Предположение, согласно которому медленно разряжающейся частицей является $C_2H_5O_{адс}^-$ и $i = k [C_2H_5O^-]_s \exp(\beta F \varphi / RT)$, также не объясняет наблюдаемую зависи-

* Снималось всего 4—5 точек в узком интервале плотностей тока (10^{-4} — 10^{-5} а/см² видимой поверхности), чтобы в процессе снятия поляризационной кривой окислялось не более 10—15% адсорбированного этанола.

** Этот вывод, как и последующие, является более строгим по отношению к кислым растворам, так как в них с изменением рН величина $[C_2H_5OH]_s \approx \text{const}$ и исключен эффект специфического действия различных анионов, что не выполняется при переходе к фосфатным буферным растворам и к раствору КОН.

мость i от рН при $\beta \neq 1$ (см. ниже), кроме того, оно в случае кислых и нейтральных растворов мало вероятно из-за низкого значения K_A спирта (pK_A 15,9) ⁽¹⁰⁾.

Полученные экспериментальные данные можно объяснить полагая, что медленной стадией окисления адсорбированного спирта является его дегидрирование *, например, по схеме:



Учитывая, что энергия связи водорода меняется с заполнением поверхности электрода ⁽¹²⁾, предположим, что некоторые участки с наибольшей энергией связи заполнены и при значениях φ_r , при которых происходит окисление спирта, и что кинетика дегидрирования определяется максимальной энергией связи на участках, остающихся незаполненными. Тогда, как это следует из кинетики реакций на неоднородных поверхностях ^(12,13), можно положить: $i = k_1 f(\text{IC}_2\text{H}_5\text{OH})_s \exp(-\beta \mu_{\text{H}}/RT)$, где μ_{H} — химический потенциал адсорбированного атомарного водорода, $f(\text{IC}_2\text{H}_5\text{OH})_s$ — некоторая функция от поверхностной концентрации адсорбированного этанола ***, k_1 и β — постоянные. Так как $\mu_{\text{H}} = -F\varphi_r + \text{const}$, то отсюда следует:

$$i = kf(\text{IC}_2\text{H}_5\text{OH})_s \exp(\beta F\varphi_r/RT). \quad (3)$$

Таким образом, зависимость скорости от потенциала электрода (3), которая обычно считается характерной для реакции с электронным переходом, может быть получена и для реакции с отрывом атома (2), если химический потенциал этого атома в конечном состоянии определяется потенциалом электрода. Однако возможны и другие варианты механизма окисления $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{адс}}$ в области потенциалов 0,3—0,6 в. Например, можно предположить, что окисление идет через адсорбированный кислород или радикалы OH, которые присутствуют на поверхности платины в небольших количествах уже при этих потенциалах и энергия связи которых падает с ростом заполнения. В этом случае i пропорциональна $\exp(\beta \mu_{\text{OH}}/RT)$ и $\mu_{\text{OH}} = F\varphi_r + \text{const}$ и мы опять-таки приходим к уравнению (3) ****. Поскольку стационарный потенциал лежит в водородной области, то к процессу его установления схема (2), по-видимому, более применима.

Величина коэффициента β , рассчитанная из наклона кривых $\varphi - \lg i$ (рис. 3), в зависимости от активности электрода, направления изменения величины тока и состава электролита в кислых растворах (1N H_2SO_4 , 0,1N H_2SO_4 , подкисленный 1N K_2SO_4), составляла от 0,5 до 0,65.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
23 II 1963

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Шлыгин, Тр. совещ. по электрохимии, Изд. АН СССР, 1953, стр. 322.
- ² А. В. Шашкина, И. И. Кулакова, ЖФХ, **35**, 1846 (1961). ³ Г. А. Мартинюк, А. И. Шлыгин, ЖФХ, **32**, 164 (1958). ⁴ Г. А. Богдановский, А. И. Шлыгин, ЖФХ, **31**, 2428 (1957); **33**, 1169 (1959); **34**, 57 (1960). ⁵ M. Breiter, S. Gilman, J. Electrochem. Soc., **109**, 622 (1962). ⁶ M. Breiter, H. Kammermaier, C. A. Knorr, Zs. Elektrochem., **60**, 37 (1956). ⁷ А. Д. Обручева, ЖФХ, **32**, 2155 (1958). ⁸ А. Д. Обручева, ДАН, **141**, 1413 (1961). ⁹ П. И. Долин, Б. В. Эршлер, ЖФХ, **14**, 886 (1940). ¹⁰ P. Ballinger, F. A. Long, J. Chem. Phys., **82**, 795 (1960). ¹¹ S. Smaller, M. S. Mathesson, J. Chem. Phys., **28**, 1169 (1958). ¹² М. И. Темкин, ЖФХ, **15**, 296 (1941). ¹³ С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, Изд. АН СССР, 1948. ¹⁴ E. Justi, W. Winsel, Kalte Verbrennung, 1962, S. 242.

* Представление, согласно которому первичным актом при электроокислении спиртов является отщепление $\text{H}_{\text{адс}}$, высказывалось и ранее, например Юсти ⁽¹⁴⁾, однако без достаточных экспериментальных доказательств.

** Согласно данным по радиолизу этанола ⁽¹¹⁾ образование радикала $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HON}$ более вероятно, чем образование радикала $\text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{O}}$.

*** Зависимость i от концентрации адсорбированного этанола будет рассмотрена в другой работе.

**** Это предположение применимо только в случае малых заполнений поверхности кислородом, так как большие заполнения приводят, как известно, к торможению окисления органических веществ.