

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. А. ПОНОМАРЕНКО, А. Н. ФРУМКИН и Р. Х. БУРШТЕЙН

ЗАВИСИМОСТЬ ПОТЕНЦИАЛА УГОЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА ОТ pH РАСТВОРА В ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ*

Зависимость потенциала электрода, находящегося в равновесии с водородом или кислородом при постоянном давлении газа, от pH раствора определяется хорошо известными термодинамическими соотношениями, неоднократно подтвержденными на опыте. Гораздо менее изучен вопрос о зависимости от pH потенциала электрода, на котором находятся адсорбированные кислород или водород, если изменение pH проводится в условиях отсутствия возможности взаимодействия с объемной газовой фазой или растворенным газом, а также без прохождения тока во внешней цепи. В этом случае сохраняется постоянство величины $\epsilon \pm AF$, где ϵ — плотность заряда на поверхности электрода, A — количество адсорбированного газа в г. экв./см², причем знак $+$ относится к случаю кислорода, знак $-$ к случаю водорода [1]. Правильность этого соотношения вытекает из того, что в указанных условиях изменение величины ϵ может происходить только за счет ионизации адсорбированных веществ. Адсорбированные водород или кислород можно рассматривать, таким образом, как потенциальные источники электрических зарядов, и сохранение постоянства величины $\epsilon \pm AF$, как условие изоэлектрического проведения опыта.

Изменения потенциала в изоэлектрических условиях могут определяться различными факторами. Изменения потенциала, происходящие вследствие специфической адсорбции галоидных анионов или некоторых катионов, были исследованы в последнее время Обручевой [2]. В настоящей работе мы остановимся на изменениях, связанных с переходом от кислых к щелочным растворам. Поведение электрода в этом случае зависит от соотношения между величинами $|AF|$ и $|\epsilon|$. Если $|AF| \gg |\epsilon|$ как в начальном, так и в конечном состоянии электрода, то возможные изменения ϵ не могут существенно изменить относительную величину AF . Иначе говоря, количество адсорбированного газа, а следовательно, и его активность **, сравнительно мало изменяются при изменении pH раствора, и изменение разности потенциалов между электродом и раствором должно не слишком сильно отличаться от того, которое имеет место в случае электрода, находящегося в равновесии с газовой фазой. Такой случай был реализован Фрумкиным и Шлыгиным [1], исследовавшими зависимость от pH раствора потенциала платинового электрода, на поверх-

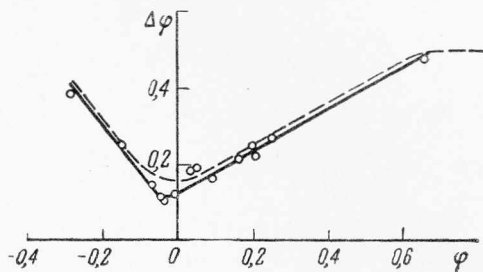
* Статья публикуется на основании Совещания главных редакторов журналов Академии наук СССР от 12 июля 1962 г. как диссертационная работа Е. А. Пономаренко.

** Вывод этот, однако, имеет приближенный характер, так как энергии связи адсорбированного водорода и кислорода, вообще говоря, зависят от pH раствора.

жением силы тока, пока не устанавливался потенциал $+0,130$ В (н. в. э.), близкий к тому, который принимает обезгаженный уголь в растворе $0,01$ N H_2SO_4 . Этот потенциал сохранял постоянное значение после выключения тока. Изменение потенциала проводилось током $7,5 \cdot 10^{-6}$ А. Снятие кривой заряжения в этих условиях продолжалось 450 час. Выбор указанной силы тока определялся тем, что, как показали предварительные опыты, при более быстром изменении потенциала электрода не успевало установиться равновесие между адсорбированными на поверхности угля водородом и кислородом с одной стороны, и раствором — с другой, вследствие чего наблюдались заниженные значения емкости электрода.

Кривая заряжения изменялась сначала до катодного потенциала — $0,25$ В. Скорость выделения молекулярного водорода при этом потенциале, хотя он и лежит уже в области водородного перенапряжения, настолько мала, что связанной с этой реакцией затратой тока еще можно пренебречь по сравнению с током, тратившимся на заряжение электрода. Затем потенциал угля возвращался анодной поляризацией к исходному значению $+0,13$ В, после чего измерялась анодная кривая заряжения до потенциала $+0,74$ В.

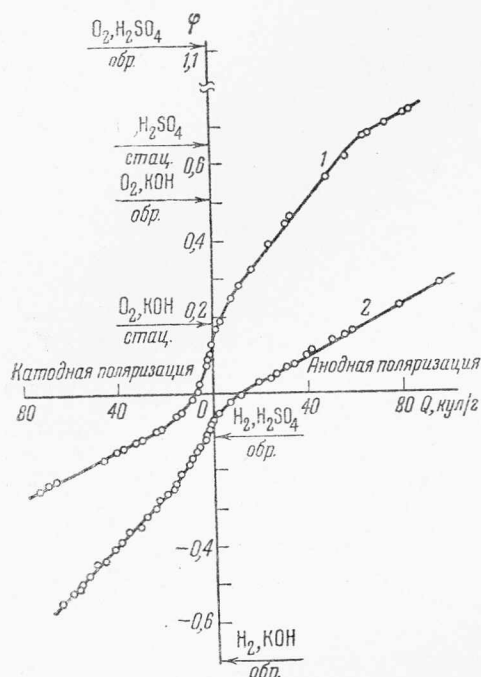
Электрод снова подвергался катодной поляризации до достижения стационарного потенциала $+0,13$ В, после чего кислый раствор вытеснялся давлением N_2 и заменялся раствором $0,01$ N KOH . При замене раствора кислоты в атмосфере азота раствором щелочи потенциал угольного электрода скачкообразно смещался в сторону отрицательных значений до потенциала $-0,08$ В, близкого к потенциалу обезгаженного угля в растворе $0,01$ N KOH ($-0,05$ В) [3]. В растворе $0,01$ N KOH той же силой тока $7,5 \cdot 10^{-6}$ А снималась катодная кривая заряжения, которая доводилась до потенциала $-0,55$ В, после чего электрод возвращался анодной поляризацией к стационарному потенциалу $-0,08$ В и снималась анодная кривая заряжения до $+0,28$ В. Полученные кривые заряжения изображены на фиг. 3. На оси абсцисс нанесены количества электричества Q , затрачиваемые при измерении кривой заряжения, считая от исходного потенциала $+0,13$ В в случае кислых растворов (кривая 1), и $-0,08$ В — в случае щелочных (кривая 2). Очевидно, что при указанном выборе исходных ϕ разность значений ϕ , соответствующих равным количествам электричества Q , сообщенным электроду соответственно в кислом и щелочном растворах, должна равняться величине смещения потенциала $\Delta\phi$ при переходе от кислого к щелочному раствору в изоэлектрических условиях. На фиг. 2 пунктирная кривая выражает зависимость $\Delta\phi$ от величины ϕ в $0,1$ N H_2SO_4 , определенную таким образом из кривых заряжения. Как видно, рассчитанная из кривых заряжения $\Delta\phi, \phi$ кривая хорошо сходится с $\Delta\phi, \phi$ кривой, найденной непосредственно из опыта, хотя минимум на ней несколько менее резко выражен.



Фиг. 2. Зависимость сдвига потенциала угольного электрода в отрицательную сторону $\Delta\phi$ при переходе от $0,01$ N H_2SO_4 к $0,01$ N KOH от исходного значения потенциала ϕ : — — опытные данные; ---- — кривая, найденная из кривых заряжения

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

На кривых заряжения фиг. 3 имеются участки с большим наклоном, разделяющие участки с меньшим наклоном, которые лежат при более положительных и более отрицательных потенциалах. В кислом растворе такой участок лежит между $\varphi = 0,0$ и $\varphi = 0,25$, в щелочном растворе, где он менее четко выражен, вблизи и несколько отрицательнее $\varphi = -0,1$.



Фиг. 3. Кривые заряжения электрода из активированного угля в 0,01 N H_2SO_4 (1) и в 0,01 N KOH (2)

меньше, чем соответствующие величины для платинового электрода. Малая величина емкости в двойнослойной области в кислом растворе связана частично с тем, что этот участок кривой заряжения лежит вблизи точки нулевого заряда [3], вследствие чего двойной слой имеет диффузное строение. Возможно, что диффузность двойного слоя резче проявляется в случае пористого угольного электрода из-за молекулярных размеров пор угля, затрудняющих проникновение гидратированных ионов [5].

Для того, чтобы из значений суммарной емкости, полученных из кривых заряжения, найти количества адсорбированных газов, необходимо определить то количество электричества, которое идет на заряжение двойного слоя. С этой целью были определены количества H_2SO_4 и KOH, которые адсорбируются соответственно на положительно и отрицательно заряженном угле при двух различных потенциалах. Эти измерения привели к следующим результатам: адсорбция кислоты из 0,01 N H_2SO_4 на положительно заряженном угле составляла 0,40 мэв/г при $\varphi = 0,65$ В и 0,069 мэв/г при $\varphi = 0,250$ В, адсорбция щелочи на отрицательно заряженном угле 0,30 мэв/г при $\varphi = -0,69$ и 0,005 мэв/г при $\varphi = -0,220$. Из этих данных мы получаем для емкости двойного слоя при положительном заряде поверхности величину $17 \mu\text{F/см}^2$ и при отрицательном заряде величину $14 \mu\text{F/см}^2$. Сопоставление этих значений с вышеприведенными

По аналогии с поведением платинового электрода [1, 5] можно предположить, что на этих участках, на которых емкость угольного электрода $dQ/d\varphi$ минимальна, минимальна и концентрация адсорбированных газов и что при более положительных потенциалах на электроде имеется избыток адсорбированного кислорода, при более отрицательных — водорода. Ниже мы несколько уточним эти представления. Определенная по методу БЭТ из низкотемпературной адсорбции аргона поверхность угля, с которым проводились эти измерения, составляла $\sim 500 \text{ м}^2/\text{г}$, рассчитанные отсюда емкости равняются в кислом растворе 67, 6 и 27 $\mu\text{F/см}^2$ соответственно для водородной, двойнослойной и кислородной частей кривой заряжения. При $\varphi > 0,65$ емкость возрастает до $61 \mu\text{F/см}^2$. В щелочном растворе емкости для тех же трех участков кривой заряжения равны 30, 13 и 58 $\mu\text{F/см}^2$. Значения емкости для угольного электрода гораздо

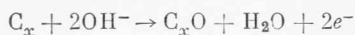
значениями суммарной емкости угольного электрода позволяет оценить количества хемосорбированных газов. Так, для величины псевдоемкости по адсорбированному кислороду в кислом растворе при $\varphi < 0,65$ мы получаем $\sim (27-17) \mu\text{F}/\text{см}^2$, т. е. $\sim 10 \mu\text{F}/\text{см}^2$. Таким образом, концентрация хемосорбированного кислорода в этой области потенциалов мала*. Количество хемосорбированного кислорода при $\varphi = 0,65$ составляет ориентировочно всего $0,20 \text{ мэкв/г}$ и только при дальнейшем росте φ заметно увеличивается.

Значительное (до $67 \mu\text{F}/\text{см}^2$) возрастание емкости электрода при потенциалах более отрицательных, чем $\varphi = 0,0$, при емкости двойного слоя равной $14 \mu\text{F}/\text{см}^2$, указывает на появление на поверхности адсорбированного атомарного водорода, как это и следовало ожидать, учитывая, что при $\varphi = -0,11$ уже достигается равновесие с водородом при атмосферном давлении. При потенциалах более отрицательных, чем $\varphi = -0,25$, измерение кривой заряжения делается невозможным, так как при этих потенциалах значительные количества электричества уже тратятся на выделение молекулярного H_2 . Внося ориентировочно поправку на количество электричества, затрачиваемое на заряжение двойного слоя и принимая, что водородная ветвь кривой заряжения в $0,01 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ начинается при $\varphi = -0,02$, можно приближенно оценить количество хемосорбированного водорода при наиболее отрицательном потенциале, достигнутом при измерении кривой заряжения $\varphi = -0,25$; оно составляет $\sim 0,55 \text{ мэкв/г}$. Таким образом, в случае кислых растворов количество хемосорбированного водорода, которое может быть посажено на поверхность угля катодной поляризацией, значительно больше количества кислорода, присутствующего на поверхности при воздушном потенциале. Иная картина наблюдается в щелочных растворах. Потенциал $-0,03 \text{ V}$, который принимает в растворе с $\text{pH}=12$ уголь, отполяризованный до потенциала нулевого заряда в кислом растворе [3], лежит всего на $0,21 \text{ V}$ катоднее воздушного потенциала угля ($0,18$) и на $0,54 \text{ V}$ катоднее обратимого кислородного в том же щелочном растворе. Между тем, в кислом растворе потенциал обезгаженного угля $\varphi = 0,16$ лежит катоднее воздушного потенциала на $0,49$ и катоднее обратимого кислородного в том же растворе на $0,95 \text{ V}$. В соответствии с этим, количество хемосорбированного кислорода на поверхности угля в исходной точке кривой заряжения и при более положительных φ в случае щелочного раствора должно быть значительно больше, чем в случае кислого. Действительно, при значении $\varphi = 0,28$, до которого кривая заряжения была доведена в наших измерениях в щелочном растворе, количество кислорода на поверхности электрода составляет $\sim 0,68 \text{ мэкв/г}$ **, что значительно превышает количество, рассчитанное для случая кислого раствора. Обратные соотношения имеют место в водородной части кривых заряжения. В то время, как потенциал обезгаженного угля в $0,01 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ всего на $0,28 \text{ V}$ положительнее обратимого водородного в том же растворе, потенциал того же угля в растворе с $\text{pH} \sim 12$ отстоит от обратимого водородного на $0,65 \text{ V}$. В соответствии с этим, концентрация адсорбированного водорода на поверхности угля на всем протяжении водородной части кривой заряжения в щелочном растворе

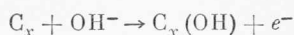
* Судя по наклону кривой заряжения, хемосорбированный кислород присутствует на поверхности при $\varphi > 0,25$, в то время, как в опытах с обезгаженным углем он появляется только при значениях $\varphi > 0,32$ [3]. Это небольшое различие возможно связано с разной подготовкой поверхности угля в обоих случаях. При вычислении количества хемосорбированного кислорода мы считали, что кислородная ветвь кривой заряжения в $0,01 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ начинается при $\varphi = 0,25 \text{ V}$, а в $0,01 \text{ N KOH}$ при $\varphi = -0,05 \text{ V}$.

** Это хорошо согласуется с данными для необратимой адсорбции кислорода на сахарном угле из газовой фазы, полученными Юза и Ланггеймом [6].

мала, и даже при наиболее отрицательных достигнутых нами потенциалах ($\varphi = -0,55$ В) количество адсорбированного водорода, рассчитанное таким же способом, как изложено выше, принимая, что начало водородной ветви кривой заряжения в $0,01$ N КОН лежит при $\varphi = -0,16$, составляет всего $\sim 0,31$ *мкв/г*. Хотя расчет адсорбированных количеств О и Н является неточным из-за ненадежности поправки на заряд двойного слоя ϵ и некоторого произвола в выборе начальных точек кислородных и водородных участков кривых заряжения, наличие более значительной адсорбции О в щелочных растворах и более значительной адсорбции Н в кислых в изoeлектрических условиях не вызывает сомнений. Таким образом, переход от кислого к щелочному раствору в области более положительных потенциалов сопровождается возрастанием количества адсорбированного кислорода в соответствии с реакцией



или



а в области более отрицательных потенциалов убывлю количества адсорбированного водорода в соответствии с реакцией



Указанные реакции приводят к сдвигу потенциала в отрицательную сторону, поскольку освобождающиеся электроны остаются на поверхности электрода. Минимальное смещение потенциала должно происходить при тех условиях, когда количество адсорбированного кислорода и водорода как в конечном, так и в начальном состоянии электрода возможно малы. Как видно из фиг. 3, это условие реализуется при исходном потенциале несколько более отрицательном, чем $\varphi = 0,0$, поскольку в этом случае как исходное, так и конечное состояние попадают в «двойнослойные» области кривых заряжения. С этим согласуется положение минимума на кривой фиг. 2. Сдвиг потенциала в отрицательную сторону должен возрастать при увеличении количества $O_{адс}$ в конечном состоянии электрода и $H_{адс}$ в его начальном состоянии, т. е. по обе стороны от потенциала, соответствующего минимальному смещению, чем и объясняется форма кривой фиг. 2. При росте φ величина $\Delta\varphi$ возрастает, однако при $\varphi > 0,65$ рост $\Delta\varphi$ задерживается без того, чтобы $\Delta\varphi$ приблизилось к значению $0,58$, которое должно было бы наблюдаться для обратимого кислородного электрода при изменении рН на 10 единиц. Это отклонение связано с существенной необратимостью кислородного угольного электрода, более резко выраженной в кислых, чем в щелочных растворах. Рассмотрение причин этой необратимости выходит за рамки настоящей работы.

Приведенные расчеты позволяют сопоставить величины $|AF|$ и $|\epsilon|$ в случае электрода из активированного угля. Значения $|AF|$ в интервале потенциалов от $0,65$ в кислом и до $-0,55$ В в щелочном растворе, исследованном в настоящей работе, не превышают $14 \mu\text{кул}/\text{см}^2$, в то время, как наибольшее значение $|\epsilon|$ в том же интервале составляет $7 \mu\text{кул}/\text{см}^2$. Таким образом, значения эти оказываются величинами одного порядка, в отличие как от платинового электрода, в случае которого величина $|AF|$ достигает сотен $\mu\text{кул}/\text{см}^2$, так и от ртутного, в случае которого величиной $|AF|$ можно пренебречь. Заполнение поверхности угольного электрода хемосорбированными газами достигает нескольких процентов от общей величины поверхности.

Гартен и Вейсс [7, 8] связывают адсорбцию катионов на отрицательно заряженном угле с переходом имеющих, по их представлениям, на поверхности угля хинонных групп в гидрохинонные и ионизацией водорода последних. Как видно из приведенных на фиг. 3 кривых заряжения, зависимость концентрации ионизируемого водорода на поверхности угля от потенциала не соответствует равновесию между двумя группами, переходящими одна в другую при присоединении двух электронов и двух ионов H^+ , и предложенное Гартеном и Вейссом объяснение адсорбции щелочи углем высокотемпературной активации так же мало согласуется с опытными данными, как и аналогичное объяснение адсорбции кислот на положительно заряженном угле [3]. Гартен и Вейсс выводят из своей теории формулу, которая, по их мнению, сходится с опытными данными по адсорбции щелочи на угле при катодной поляризации, полученными в [4], однако согласие это может быть достигнуто только, если коэффициенту $\frac{RT}{F} \ln 10$ вместо теоретического значения 0,029 приписать значение 0,3—0,4.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрено изменение потенциала электрода при изменении pH раствора в условиях, когда на поверхности электрода имеется адсорбированный кислород или водород.

2. Величина изменения потенциала зависит от соотношения между адсорбированным количеством электрохимически активных газов и зарядом поверхности в начальном и конечном состоянии электрода.

3. Изменения потенциала угольного электрода при переходе от 0,01 N H_2SO_4 к 0,01 N KOH в зависимости от исходного значения потенциала, найденные из опыта, находятся в согласии с теорией. Минимальное смещение потенциала в отрицательную сторону (0,1—0,15 V) наблюдается при исходном потенциале в 0,01 N H_2SO_4 равном $\sim -0,03$ V, при котором количества адсорбированных газов как в исходном, так и в конечном состоянии электрода минимальны.

4. Из кривых заряжения следует, что на одинаковых расстояниях от точки нулевого заряда количество хемосорбированного на поверхности угля водорода больше в кислом, а количество хемосорбированного кислорода больше в щелочном растворах.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
8.IV.1963

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин и А. И. Шлыгин. Изв. АН СССР, сер. хим., 1936, 773.
2. А. Д. Обручева, Ж. физ. химии, 32, 2155 (1958); Докл. АН СССР 120, 1072 (1958); 141, 1413 (1961).
3. А. Н. Фрумкин, Е. А. Пономаренко и Р. Х. Бурштейн, Докл. АН СССР 149, 1123 (1963).
4. Е. М. Кучинский, Р. Х. Бурштейн и А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 14, 441 (1940).
5. С. Петров, Р. Бурштейн и Т. Киселева, Ж. физ. химии 13, 1156 (1939).
6. R. Juza, K. Langheim, Z. Elektrochem. 45, 689 (1939).
7. V. Garten, D. Weiss, Austral. J. Chem. 10, 309 (1957).
8. V. Garten, D. Weiss, Rev. Pure Appl. Chem. 7, 69 (1957); Austral. J. Chem. 8, 68 (1955).