

REPRINTED

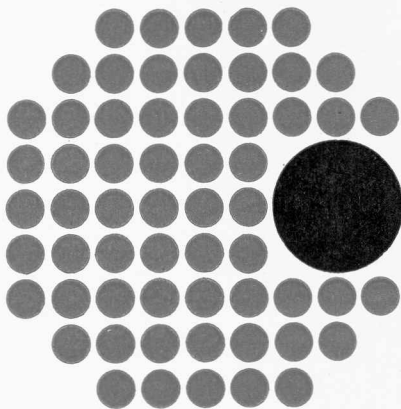
FROM

collection

*of Czechoslovak
Chemical
Communications*

CZECHOSLOVAK
ACADEMY
OF SCIENCES

Vol. 31 | 1966



ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ КАТИОНОВ КАДМИЯ НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

А.Н.ФРУМКИН, Г.Н.МАНСУРОВ, В.Е.КАЗАРИНОВ
и Н.А.БАЛАШОВА

*Институт электрохимии, Академия наук СССР,
Москва, СССР*

Посвящено 60-летию юбилею Академика Р. Брдички.

Поступило в редакцию 20. августа 1965 г.

Адсорбционные опыты проведенные в кислых растворах CdSO_4 с платинированными платиновыми электродами показывают что кадмий, в состоянии близком к атомарному, может находится на поверхности платины при потенциалах значительно более положительных, чем потенциал выделения кадмия. Полученные результаты представляют интерес для выяснения процессов электроосаждения и кинетики электродных процессов, происходящих в растворах солей кадмия.

В работах^{1,2} по изменению формы электрокапиллярных кривых было установлено, что катионы Ti^+ и Cd^{2+} могут специфически адсорбироваться на ртути. Для платинового электрода сильно поверхностно-активными являются катионы Ti^+ , Cd^{2+} , Zn^{2+} и Pb^{2+} , что было показано методами кривых заряжения и адсорбционных потенциалов³⁻⁷. Поверхностная активность тех же катионов была обнаружена для палладиевого электрода^{8,9}.

Настоящая работа была поставлена с целью дальнейшего изучения строения двойного электрического слоя на платине в присутствии поверхностно-активных катионов, поскольку этот вопрос представляет несомнений теоретический и практический интерес.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения строения двойного электрического слоя необходимо иметь сведения об адсорбции катионов и анионов при различных потенциалах. Такие сведения в настоящей работе были получены из адсорбционным опытов, проведенных в кислых растворах CdSO_4 с платинированными платиновыми электродами. На тех же электродах для выяснения связи между адсорбцией ионов и электрохимически активных газов (водорода и кислорода) снимались кривые заряжения в растворах чистой черной кислоты и с добавками в них сульфата кадмия.

Методика определения величин адсорбции сводилась к измерениям радиоактивности элек-

трода после выдержки его в меченом (радиоактивными изотопами $^{115}\text{Cd}^m$, ^{35}S или ^{22}Na) растворе в заданных условиях и вынесения на воздух. При расчете величин адсорбции делалась поправка на радиоактивность раствора, вынесенного вместе с электродом¹⁰.

При определении зависимости величин адсорбции от потенциала порядок опытов был следующий: вначале чистый электрод вносился из атмосферы воздуха в рабочий раствор, продуваемый водородом, поляризовался катодно при начальной плотности тока около $1 \cdot 10^{-4}$ ма/см² истинной поверхности до достижения потенциала, близкого к обратимому водородному. После этого ток постепенно уменьшался до нуля и электрод выдерживался 20 минут без тока в растворе, насыщенном водородом. Затем измерялась радиоактивность электрода, и он вновь вносился в тот же раствор. Для определения адсорбции при других значениях потенциала каждый раз после измерения радиоактивности электрод поляризовался катодно до достижения обратимого водородного потенциала, после чего поляризовался анодно в растворе, перемещаемом азотом до заданного потенциала, при котором выдерживался 20 минут в отсутствие тока. При таком способе определения величин адсорбции дальнейшая многочасовая выдержка в тех же условиях не приводила к их изменению.

Кривые заряжения снимались обычным способом¹¹ от обратимого водородного потенциала до потенциала выделения кислорода и в обратном направлении.

Все опыты были проведены при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ на платинированных платинированных электродах, истинная поверхность которых определялась по водородной части кривых заряжения, полученных в $0,1\text{N-H}_2\text{SO}_4$; при этом принималось, что каждый поверхностный атом платины при обратном водородном потенциале адсорбирует один атом водорода и что на см² поверхности имеется $1,31 \cdot 10^{15}$ атомов платины. Потенциалы измерялись по отношению к окисно-ртутному электроду в $1\text{N-H}_2\text{SO}_4$ и отнесены к нормальному водородному электроду.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Зависимость адсорбции ионов от потенциала платины представлена на рис. 1 и 2. Из кривых 1 и 2 рис. 2 видно, что адсорбция катионов Cd^{2+} в широкой об-

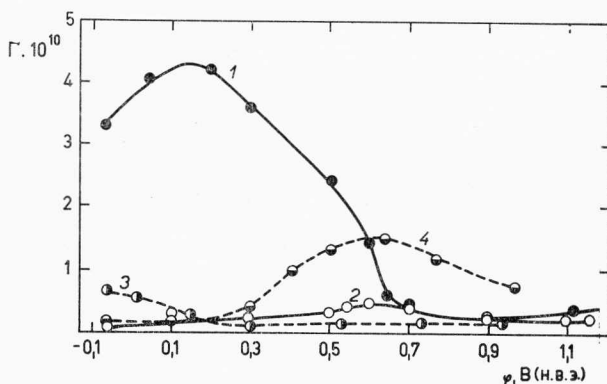


Рис. 1

Зависимость адсорбции ионов ($2 + \text{экв}/\text{см}^2$) от потенциала платины

1 Cd^{2+} , 2 SO_4^{2-} в $1 \cdot 10^{-2}\text{N-CdSO}_4 + 1 \cdot 10^{-2}\text{N-H}_2\text{SO}_4$; 3 Na^+ , 4 SO_4^{2-} в $1 \cdot 10^{-2}\text{N-Na}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-2}\text{N-H}_2\text{SO}_4$.

ласти потенциалов значительно превышает адсорбцию анионов SO_4^{2-} и лишь при потенциале около $+0,7$ в приближается к ней. В отсутствие катионов Cd^{2+} равная величина адсорбции катионов Na^+ и анионов SO_4^{2-} наблюдается в хорошем согласии с ранее опубликованными данными при потенциале $0,18$ в (кр. 3 и 4 рис. 1).

Рис. 2 показывает, что несмотря на малую величину адсорбции анионов SO_4^{2-} из раствора CdSO_4 и связанном с нею разбросом точек имеется определенная зависимость ее от потенциала, аналогичная таковой для раствора Na_2SO_4 (кр. 3 рис. 1).

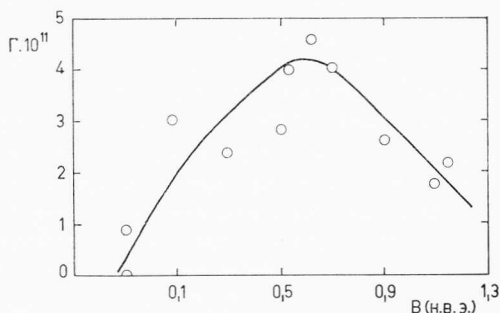


Рис. 2

Зависимость величины адсорбции SO_4^{2-} (2 экв/см²) от потенциала платины в $10^{-2}\text{N-CdSO}_4 + 10^{-2}\text{N-H}_2\text{SO}_4$

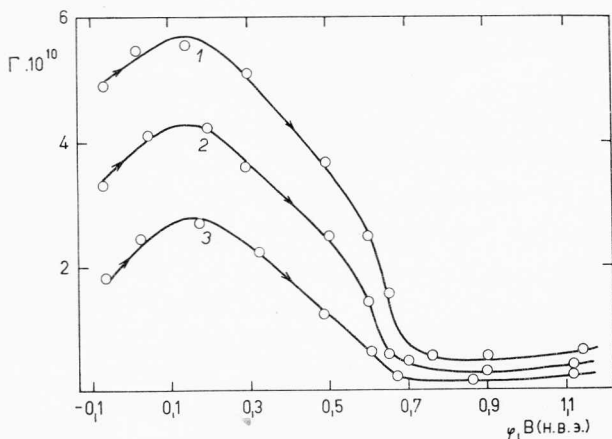


Рис. 3

Зависимость адсорбции ионов Cd^{2+} от потенциала платины $1 \cdot 10^{-1}\text{N}$ (кр. 1), $1 \cdot 10^{-2}\text{N}$ (кр. 2) и $1 \cdot 10^{-3}\text{N}$ (кр. 3), CdSO_4 на фоне $1 \cdot 10^{-1}\text{N-H}_2\text{SO}_4$.

Максимальное количество катионов Cd^{2+} , адсорбированных при обратимом водородном потенциале из $0,1\text{N-CdSO}_4 + 0,1\text{N-H}_2\text{SO}_4$ (рис. 3) соответствует значительной степени покрытия поверхности платины. В этом случае на шесть поверхностных атомов платины приходится примерно один адсорбированный ион кадмия. При том же потенциале один адсорбированный ион Na^+ приходится на 36–40 атомов платины.

При сдвиге потенциала на 200 мв в положительную сторону от обратимого водородного потенциала величина адсорбции Cd^{2+} немного возрастает ($\sim$ на 8%), а затем резко падает. Таким образом на адсорбционной кривой для катионов Cd^{2+} наблюдается максимум, которого нет в случае катионов Na^+ . Уменьшение величины адсорбции Cd^{2+} с ростом потенциала происходит особенно резко в случае $0,01\text{N}$ и $0,1\text{N-CdSO}_4$ в узком интервале потенциалов от 0,60 до 0,65 в.

Для выяснения прочности связи адсорбированных катионов кадмия с поверхностью платины изучался обмен их с катионами Cd^{2+} в растворе. Полученные результаты показывают, что такой обмен происходит очень медленно. Например, при обратимом водородном потенциале обменивается около 20% за 2 часа. При этом наблюдается линейная зависимость количества обменявшихся ионов кадмия от логарифма времени обмена.

Связь между количеством адсорбированного при различных потенциалах кадмия и концентрацией его ионов в растворе видна на рис. 3. При увеличении концентрации катионов Cd^{2+} от 0,001 до 0,1N при всех потенциалах происходит возрастание величин адсорбции. При потенциалах положительнее 0,6 в наблюдается сближение этих кривых. Те же данные в координатах величина адсорбции — логарифм концентрации ($\Gamma - \lg C$) показывают, что эта зависимость при постоянном φ имеет вид, характерный для равномерно неоднородной поверхности (изотерма Темкина).

Все приведенные выше результаты по зависимости адсорбции от потенциала были получены при условии предварительного восстановления поверхности платины в рабочем растворе при обратимом водородном потенциале. Если же электрод предварительно анодно окислен до $\varphi = 1,2$ в, а потом его потенциал доводится катодной поляризацией до любого заданного значения, то вся адсорбционная кривая лежит ниже, чем для предварительно восстановленной платины.

Наличие гистерезисной петли свидетельствует о влиянии предварительно адсорбированного кислорода на адсорбцию катионов Cd^{2+} . В связи с этим явлением, а также с наличием максимума на адсорбционных кривых для Cd^{2+} вблизи водородного потенциала, представляло интерес выяснить взаимное влияние катионов Cd^{2+} и водорода или кислорода при их адсорбции на платине. Такое влияние видно из сопоставления адсорбционных кривых и кривых заряжения, полученных в растворе $0,1\text{N-H}_2\text{SO}_4$ с добавками CdSO_4 в различных

концентрациях (рис. 4). Как видно из этого рисунка, добавление к раствору серной кислоты сульфата кадмия приводит к увеличению наклона водородной части, уменьшению наклона в двойнослойной области и появлению в конце ее (при потенциалах 0,58–0,65 в) небольшой задержки на анодных кривых заряжения. В области адсорбции кислорода (около 0,7 в) все кривые сближаются между собой. Эти данные находятся в согласии с результатами работы⁴. Представленные на рис. 4 полные анодные и катодные кривые позволяют сделать вывод о том, что в присутствии ионов кадмия количество адсорбирующегося кислорода несколько меньше, чем в чистой серной кислоте. Анодные и катодные кривые заряжения обнаруживают различия в присутствии катионов Cd^{2+} , указывающие на необратимость происходящих на платине процессов при изменении ее потенциала.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты определения зависимости адсорбции анионов и катионов от потенциала (рис. 1) показывают большие отличия в строении двойного электрического слоя на платине в отсутствии и в присутствии поверхностно-активных катионов Cd^{2+} .

В растворе поверхностно-неактивных ионов при сдвиге потенциала в отрица-

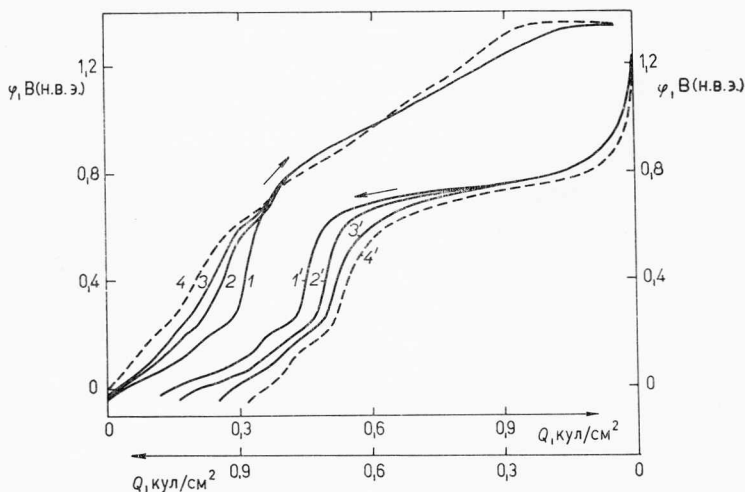


Рис. 4

Анодные и катодные кривые заряжения

1, 1' $1 \cdot 10^{-1} \text{N-H}_2\text{SO}_4$; 2, 2' $1 \cdot 10^{-2} \text{N-CdSO}_4$; 3, 3' $1 \cdot 10^{-1} \text{N-CdSO}_4$; 4, 4' $1,0 \text{N-CdSO}_4$; на фоне $0,1 \text{N-H}_2\text{SO}_4$.

гелную сторону от точки нулевого заряда наблюдается возрастание адсорбции катионов и почти полное отсутствие адсорбции анионов (кр. 3 и 4). При смещении потенциала в положительную сторону от 0,2 до 0,6 в увеличивается адсорбция анионов SO_4^{2-} . Вдлина адсорбции катионов Na^+ мала и остается практически неизменной. Здесь, по-видимому, катионы Na^+ и анионы SO_4^{2-} адсорбируются в соответствии с зарядом и составляют внешнюю обкладку двойного слоя.

В случае раствора CdSO_4 при потенциале около 0,7 в величины адсорбции катионов Cd^{2+} и анионов SO_4^{2-} почти равны, что позволяет считать этот потенциал близким к потенциалу нулевого заряда платины в присутствии поверхностно-активных катионов Cd^{2+} .

Исходя из такого положения точки нулевого заряда платины можно было бы представить возрастающую в сторону менее положительных потенциалов адсорбцию катионов Cd^{2+} как электростатическую, эквивалентную отрицательному заряду поверхности. Сопоставляя адсорбированные количества катионов Cd^{2+} и Na^+ в области потенциалов отрицательнее 0,2 в, можно видеть, что один и тот же скачок потенциала обеспечивается при приближенном соотношении зарядов ионов $\text{Cd}^{2+} : \text{Na}^+$ равном 5 : 1. Столь большие величины адсорбции ионов Cd^{2+} свидетельствуют о том, что основная их часть связана с поверхностью платины неэлектростатическими силами. По-видимому адсорбированные катионы Cd^{2+} находятся в состоянии промежуточном между ионным и атомарным. Диполи, образующиеся в результате появления ковалентной связи $\text{Pt}-\text{Cd}$, направлены положительным концом к раствору и создают на границе электрод/раствор отрицательный скачок потенциала.

С другой стороны, наличие анионов SO_4^{2-} , адсорбированных из раствора CdSO_4 в области потенциалов отрицательнее потенциала нулевого заряда (рис. 2), показывает, что заряд катионов Cd^{2+} на поверхности платины частично компенсируется во внешней обкладке двойного слоя. В результате этого создается положительный адсорбционный скачок потенциала, который, несмотря на малое количество адсорбированных таким образом ионов, может быть при достаточно высоких значениях потенциала ϕ по своей величине больше, чем скачок потенциала в плотной части двойного слоя.

Неясной остается природа максимума адсорбции Cd^{2+} вблизи водородного (рис. 1 и 3). Одним из возможных объяснений появления потенциала такого максимума является взаимное влияние кадмия и водорода при их адсорбции на платине. Подобное явление взаимного влияния двух адсорбирующихся веществ рассмотрено в работе¹². Сопоставление адсорбционных кривых и кривых заряжения позволяет выяснить некоторые соотношения между адсорбцией катионов кадмия и адсорбцией водорода. Сравнение емкости двойного слоя в интервале $\phi - 0,3 - 0,5$ в по анодным кривым заряжения и адсорбционным кривым в присутствии Cd^{2+} показывают, что она выше в послед-

нем случае. Это указывает на то, что наряду с десорбцией Cd^{2+} происходят другие процессы, требующие затраты электричества. Вероятнее всего, таким процессом является ионизация водорода при более высоких потенциалах, чем в растворе чистой серной кислоты. Следовательно, наблюдается как бы упрочнение связи адсорбированного водорода с поверхностью платины, что предполагалось и в работе⁴. Считая, что пир +0,6 в осуществляется полная ионизация водорода, можно показать, что при обратимом водородном потенциале в $0,1\text{N-CdSO}_4 + 0,1\text{N-H}_2\text{SO}_4$ (рис. 3 и рис. 4) количества адсорбированных катионов Cd^{2+} и атомов водорода соответственно равны: $1,5 \cdot 10^{14}$ ион/см² и 10^{15} ат/см². Таким образом, количество адсорбированного водорода в присутствии катионов кадмия в этом случае приблизительно на 10% меньше, чем в чистой 0,1N серной кислоте.

Из рассмотрения результатов, относящихся к области потенциалов адсорбции кислорода на платине видно (рис. 4), что на всех кривых заряжения, снятых в присутствии ионов кадмия, при потенциалах 0,58—0,65 в имеется уменьшение наклона, которому соответствует резкое снижение величины адсорбции Cd^{2+} (рис. 1 и 3). В работе⁴ аналогичное уменьшение наклона объяснялось более ранним окислением платины в присутствии Cd^{2+} , а в работе⁷ предположением о десорбции более прочно связанного кадмия. Последнее предположение подтверждается результатами настоящей работы.

При больших заполнениях поверхности платины кислородом наблюдается обратный эффект и общее количество кислорода уменьшается за счет адсорбции ионов кадмия.

Полученные результаты представляют, как нам кажется, интерес для выяснения механизма процессов электроосаждения, так как показывают, что кадмий, в состоянии близком к атомарному, может находиться на поверхности платины при потенциалах значительно более положительных, чем потенциал выделения кадмия. Явление прочной хемосорбции ионов кадмия должно также учитываться при трактовке результатов по кинетике электрохимических процессов, происходящих в растворах солей кадмия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фрумкин, А. Н., Титевская А. С.: Ж. Физ. Хим. 31, 485 (1957).
2. Фрумкин А. Н., Поляновская Н. С.: Ж. Физ. Хим. 32, 157 (1958).
3. Обручева А. Д.: Ж. Физ. Хим. 32, 2155 (1958).
4. Обручева А. Д.: Докл. Акад. Наук СССР 120, 1072 (1958).
5. Обручева А. Д.: Докл. Акад. Наук СССР 142, 859 (1962).
6. Frumkin A. N.: *Electrochim. Acta* 5, 265 (1961).
7. Закумбаева Г. Д.: *Каталитический синтез мономеров*, стр. 73. Изд. АН СССР, Алма-Ата 1962.
8. Сокольский Д. В., Захарина Н. А., Закумбаева Г. Д.: Докл. Акад. наук СССР 148, 630 (1963).

9. Закумбаева Г. Д.: Труды инст. хим. наук Акад. наук Каз. ССР, 8, 73 (1963).
10. Балашова Н. А., Меркулова Н. С.: *Сб. Новые методы физико-химический исследований*, стр. 12. Изд. Акад. наук СССР, Москва 1957. Казаринов В. Е., Балашова Н. А.: *Передовой научно-технических опыт*, № 17-63-883/7, стр. 18. ГОСИНТИ, Москва 1963.
11. Slygin A.: Frumkin A.: *Acta Physicochim. URSS* 8, 791 (1935).
12. Фрумкин А. Н.: Докл. Акад. наук СССР 154, 1432 (1964).

ZUSAMMENFASSUNG

A. N. Frumkin, G. N. Mansurov, V. E. Kazarinov und N. A. Balašova: *Studium der Adsorption von Cadmiumkationen an der Platinelektrode*. Adsorptionsversuche, die in sauren CdSO_4 -Lösungen mit platinieren Pt-Elektroden durchgeführt waren, haben gezeigt, daß Cadmium in einem Zustande, nahe dem atomaren, kann an der Platinooberfläche ausgeschieden werden bei Potentialen mehr positiveren als das der Ausscheidung von Cadmium. Die erhaltenen Ergebnisse sind von hoher Bedeutung beim Erörtern der in Lösungen von Cadmiumsalzen entstehenden Prozesse des elektrolytischen Ausscheidens und Kinetik.