

О ЗАВИСИМОСТИ ПОТЕНЦИАЛА ПОСТОЯННОГО ЗАРЯДА ПЛАТИНОВОГО И РОДИЕВОГО ЭЛЕКТРОДОВ ОТ pH РАСТВОРА

О. А. Петрий, А. Н. Фрумкин, Ю. Г. Котлов

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Зависимость потенциала нулевого заряда $\Phi_{н.з.}$ платинового электрода от pH раствора была впервые экспериментально установлена в работе [1] при измерениях адсорбционных кривых в подкисленных и подщелоченных растворах KBr. Как было указано Фрумкиным и Шлыгиным [2], эта зависимость обусловлена дипольным характером связи адсорбированного водорода с поверхностью электрода. Однако количественные данные по влиянию pH раствора на потенциалы нулевого заряда металлов, адсорбирующих водород и кислород, немногочисленны и противоречивы, что приводит к необходимости дальнейшего изучения этого вопроса.

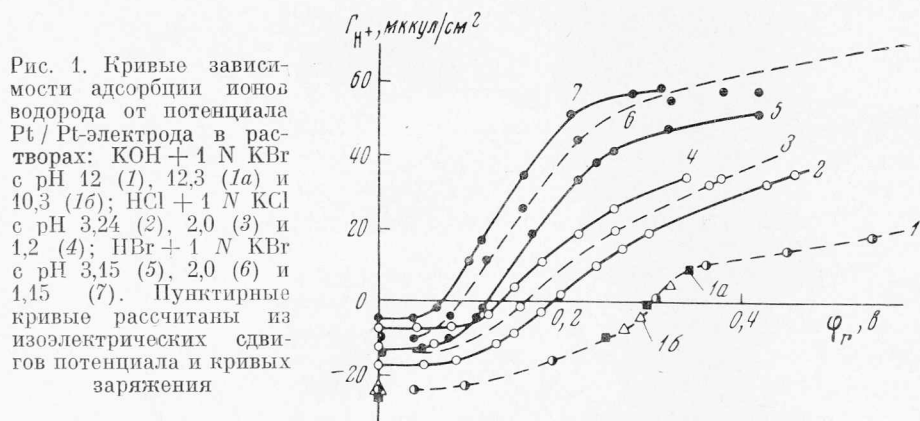


Рис. 1. Кривые зависимости адсорбции ионов водорода от потенциала Pt / Pt-электрода в растворах: KOH + 1 N KBr с pH 12 (1), 12,3 (1a) и 10,3 (1б); HCl + 1 N KCl с pH 3,24 (2), 2,0 (3) и 1,2 (4); HBr + 1 N KBr с pH 3,15 (5), 2,0 (6) и 1,15 (7). Пунктирные кривые рассчитаны из изоэлектрических сдвигов потенциала и кривых заряжения

Так, Хейфец и Красиков [3] по положению минимума дифференциальной емкости платинового электрода пришли к выводу о сильной зависимости $\Phi_{н.з.}$ Pt от pH. Выводы работы [3] были качественно подтверждены Гилеади, Аргате и Бокрисом [4], которые тем же методом нашли, что в растворах $\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$ и $\text{NaOH} + \text{NaClO}_4$ $\Phi_{н.з.}$ смещается на 58 мв в отрицательную сторону при увеличении pH на единицу. Результаты этой работы и их трактовка были подвергнуты критике в [5, 6] на основе теоретических соображений. В последнее время Балашова и сотр. [7] не обнаружили зависимости $\Phi_{н.з.}$ Pt / Pt-электрода от pH методом радиоактивных индикаторов в растворах $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ с pH от 2 до 5 и общей концентрацией 10^{-2} — 10^{-3} N.

В настоящей работе изучено влияние pH раствора на потенциалы, отвечающие постоянному заряду двойного слоя на платине и родии, в следующих системах: Pt / Pt-электрод в растворах $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (pH 1,60—3,74), HCl + 1 N KCl (pH 1,20—3,34) HBr + 1 N KBr (pH 1,15—3,15), KOH + 1 N KBr (pH 10,3—12,3) и родированный электрод в растворах $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1$ N Na_2SO_4 (pH 1,67—3,55). В работе были использованы методы адсорбционных кривых и изоэлектрических сдвигов потенциала. Методика измерений описана в работе [8]. Там же и в [9] указаны методы приготовления электродов и определения их истинной поверхности. Электроды подбирались таким образом, чтобы независимо от pH максимальное изменение концентрации ионов водорода составляло не более 20%. Точность определения адсорбции ионов водорода Γ_{H^+} составляла $\pm 1 \div 2$ мккул/см², а точность определения потенциалов нулевого заряда была ± 10 мв. Опыты проведены при $20 \pm 1^\circ \text{C}$, Φ обозначает потенциалы, отнесенные к обратному водородному электроду в том же растворе.

На рис. 1 и 2 представлены кривые зависимости адсорбции ионов водорода Γ_{H^+} от потенциала электрода для исследованных систем. В каждом случае адсорбционная кривая, относящаяся к раствору со средним значением pH, получена двумя методами: прямыми адсорбционными измерениями и расчетом из кривых заряжения и изоэлектрических сдвигов потенциала [8]. Кривые 1 и 3 рис. 1 и кривая 5 рис. 2 взяты из работ [6, 8—10]. Для растворов 0,01 N $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1$ N Na_2SO_4 и 0,01 N HBr + 1 N KBr на Pt / Pt-электроде сопоставление расчета и опыта в данной работе проведено впервые. Из полученных данных следует, что и в этих случаях представление о возможности трактовки поверхности Pt, как равновесной системы, оказывается справедли-

ливым. В подкисленном бромидном растворе совпадение рассчитанных и опытных кривых ограничивается, однако, потенциалами φ_r , не превышающими $\sim 0,35$ в. При более анодных потенциалах наблюдается некоторое расхождение. По-видимому, предположение об обратимости системы уже не оправдывается полностью.

Приведенные результаты показывают, что $\varphi_{н.з.}$ Pt и Rh, отнесенные к постоянному электроду сравнения, смещаются в отрицательную сторону с ростом pH раствора, причем величина смещения зависит от природы электрода и состава раствора. Так, для сульфатных растворов на Pt смещение $\varphi_{н.з.}$ составляет ~ 18 мв на единицу pH, для хлоридных растворов ~ 30 мв. Смещение $\varphi_{н.з.}$ в кислых

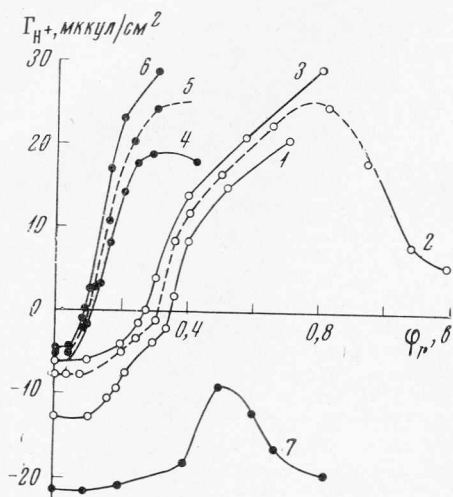


Рис. 2

Рис. 2. Кривые зависимости адсорбции ионов водорода от потенциала на Pt / Pt-электрод в растворах $H_2SO_4 + 1$ N Na_2SO_4 с pH 3,74 (1), 2,0 (2) и 1,6 (3); в растворе $NaOH + Na_2SO_4$ с pH 12 (7) и на родиевом электроде в растворах $H_2SO_4 + Na_2SO_4$ с pH 3,55 (4), 2,0 (5) и 1,67 (6). Пунктирные кривые рассчитаны из изoeлектрических сдвигов потенциала и кривых зарядения

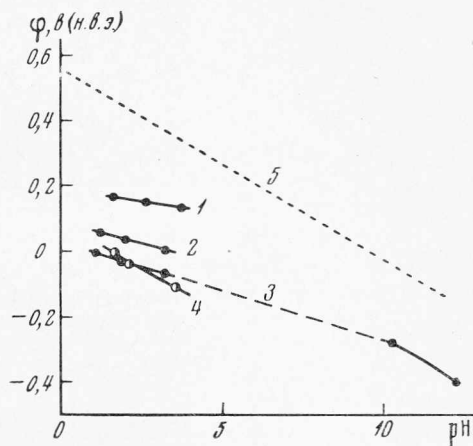


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость точек нулевого заряда от pH раствора на Pt / Pt-электрод в $H_2SO_4 + 1$ N Na_2SO_4 (1), $HCl + 1$ N KCl (2), $HBr + 1$ N KBr (3) и на родии в $H_2SO_4 + 1$ N Na_2SO_4 (4); 5 — зависимость т.н.з. платины, найденная в работе [4]

бромидных растворах достигает ~ 35 мв и усиливается в щелочных растворах (рис. 3). Наибольшее смещение $\varphi_{н.з.}$ с pH в кислых растворах наблюдается на Rh. Оно равно ~ 45 мв на единицу pH.

Измерения адсорбционных кривых Pt / Pt-электрода были выполнены также в растворах $H_2SO_4 + 0,1$ N Na_2SO_4 . При этом было получено такое же смещение $\varphi_{н.з.}$ с pH, как и в растворах $H_2SO_4 + 1$ N Na_2SO_4 . Отметим, что найденное в сульфатных растворах смещение $\varphi_{н.з.}$ Pt с pH находится почти на пределе точности методики, использованной в [7].

Надежность определения зависимости $\varphi_{н.з.}$ от pH в настоящей работе может быть подтверждена следующим образом. Как было показано в работе [6], смещение потенциала постоянного заряда с pH раствора выражается уравнением (1)

$$\left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial \mu_{H^+}} \right)_{\varphi_r} = \left(\frac{\partial \Gamma_{H^+}}{\partial \Gamma_H} \right)_{\varphi_r}, \quad (1)$$

где μ_{H^+} — химический потенциал ионов водорода, Γ_H — гиббсовская адсорбция водорода. Это уравнение можно преобразовать следующим образом:

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mu_{H^+}} \right)_{\Gamma_{H^+}} = 1 + \left(\frac{\partial \Gamma_{H^+}}{\partial \mu_{H^+}} \right)_{\varphi_r} / \left[\left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial \mu_{H^+}} \right)_Q \left(\frac{\partial Q}{\partial \varphi_r} \right)_{\mu_{H^+}} \right], \quad (2)$$

где φ — потенциал, измеренный по отношению к постоянному электроду сравнения, $Q = -\Gamma_H$. Значения $(\partial\varphi / \partial\mu_{H^+})_{\Gamma_H}$ могут быть найдены непосредственно из опытных Γ_{H^+} , φ -кривых, относящихся к различным рН. С другой стороны, их можно рассчитать по уравнению (2), используя опытные значения Γ_{H^+} при разных рН и результаты независимых измерений изоэлектрических сдвигов потенциала и кривых заряжения. Совпаде-

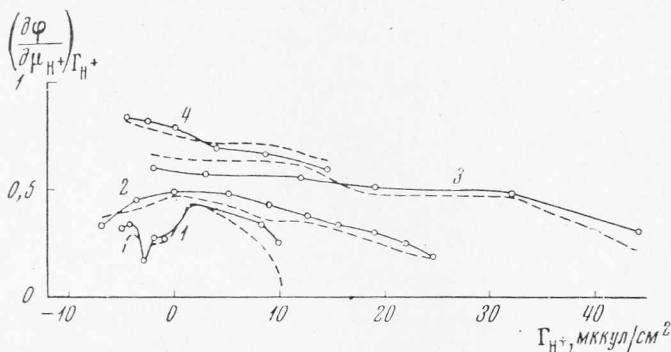


Рис. 4. Кривые зависимости потенциала постоянного заряда от заряда поверхности (сплошные кривые — опыт, пунктир — расчет) для систем: 1 — Pt/Pt-электрод в $H_2SO_4 + 1\ N\ Na_2SO_4$; 2 — Pt/Pt-электрод в $HCl + 1\ N\ KCl$; 3 — Pt/Pt-электрод в $HBr + 1\ N\ KBr$; 4 — родиевый электрод в $H_2SO_4 + 1\ N\ Na_2SO_4$.

ние опытных и рассчитанных $(\partial\varphi / \partial\mu_{H^+})_{\Gamma_{H^+}}$ может явиться критерием правильности экспериментального определения величин Γ_{H^+} в растворах с разными значениями рН. Существенно, что таким образом можно установить правильность взаимного расположения адсорбционных кривых в широком интервале потенциалов.

На рис. 4 проведено сопоставление рассчитанных по уравнению (2) и найденных на опыте значений $(\partial\varphi / \partial\mu_{H^+})_{\Gamma_{H^+}}$ в зависимости от заряда по-

Раствор	$\varphi_{\Gamma_H=0}$ в (н. в. э.)	$\varphi_{H.з.}$ в (н. в. э.)
1 N $Na_2SO_4 + 0,01\ N\ H_2SO_4$	0,23	0,16
1 N $Na_2SO_4 + 0,01\ N\ NaOH$	-0,25	—
1 N $KCl + 0,01\ N\ HCl$	0,14	0,04
1 N $KCl + 0,01\ N\ KOH$	-0,30	—
1 N $KBr + 0,01\ N\ HBr$	0,06	-0,03
1 N $KBr + 0,01\ N\ KOH$	-0,33	-0,39

верхности. Достаточно хорошее совпадение кривых указывает на соответствие полученных данных термодинамическим соотношениям. Для изученных систем $(\partial\varphi / \partial\mu_{H^+})_{\Gamma_{H^+}}$ как видно из рисунка, стремится к нулю при больших положительных Γ_{H^+} , что является результатом приближения к области потенциалов двойного слоя.

Найденное для родиевого электрода большое смещение $\varphi_{H.з.}$ с рН находится в качественном согласии с другими экспериментальными данными. Так, в [5] на основе анализа зависимости адсорбции водорода от рН показано, что вклад атома водорода в скачок потенциала на родии значительно выше, чем на платине. Очевидно, что может явиться причиной более высокой зависимости $\varphi_{H.з.}$ родия от рН раствора.

Помимо потенциала нулевого заряда двойного электрического слоя, для платиновых металлов можно указать потенциал, отвечающий равенству нулю полного заряда поверхности $\Gamma_H = 0$ [8, 6]. Этот потенциал $\varphi_{\Gamma_H=0}$

отвечает максимуму равновесной электрокапиллярной кривой электрода [5]. Положение $\varphi_{\text{ГН}=0}$ не зависит от модельных представлений о строении границы раздела электрод — раствор. Таким образом, $\varphi_{\text{ГН}=0}$ является более фундаментальной характеристикой электрода, адсорбирующего водород и кислород, чем $\varphi_{\text{н.з.}}$. Метод определения $\varphi_{\text{ГН}=0}$ был указан в [2]. В тех системах, в которых наблюдается перекрывание областей адсорбции водорода и кислорода [10], $\varphi_{\text{ГН}=0}$ может быть получен из опытов по замене изучаемого раствора на раствор, в котором $\varphi_{\text{ГН}=0}$ может быть определен из пересечения вертикальной прямой $A_{\text{H}} = 0$ (A_{H} — количество адсорбированного атомарного водорода на 1 см² поверхности) и кривой заряжения. Значение $\varphi_{\text{ГН}=0}$ может быть определено и для таких растворов, как $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH}$, в которых Γ_{H^+} не обращается в нуль ни при каком $\varphi_{\text{Г}}$ и, следовательно, понятие о $\varphi_{\text{н.з.}}$ теряет смысл. В таблице приведены $\varphi_{\text{ГН}=0}$ и $\varphi_{\text{н.з.}}$ Pt / Pt-электрода для ряда изученных систем.

Величины $\varphi_{\text{н.з.}}$ и $\varphi_{\text{ГН}=0}$ по-разному зависят от рН раствора, причем $\varphi_{\text{ГН}=0}$ в растворах слабо адсорбирующихся анионов смещается сильнее с рН, чем $\varphi_{\text{н.з.}}$.

Поступила
27 сентября 1968 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Шлыгин, А. Фрумкин, В. Медведовский, Acta Physicochim. URSS 4, 911 (1936).
2. А. Н. Фрумкин, А. И. Шлыгин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 773 (1936); Acta physicochim. URSS, 5, 849 (1936).
3. В. М. Хейфец, Б. С. Красилов, Ж. физ. химии, 31, 1992 (1952).
4. E. Gileadi, S. D. Argade, J. O. M. Bockris, J. Phys. Chem., 70, 2044 (1966).
5. А. Н. Фрумкин, Н. А. Балашова, В. Е. Казаринов, J. Electrochem. Soc., 113, 1041 (1966).
6. О. А. Петрий, Ю. Г. Котлов, Электрохимия, 4, 774 (1968).
7. Н. А. Балашова, Н. Г. Горохова, М. И. Кулезнева, Электрохимия, 4, 871 (1968).
8. О. А. Петрий, Р. В. Марвет, А. Н. Фрумкин, Электрохимия, 3, 116 (1967).
9. О. А. Петрий, А. М. Косая-Цыбулевская, Ю. М. Тюрин, Электрохимия, 3, 617 (1967).
10. A. Frumkin, O. Petry, A. Kossaya, V. Entina, V. Topolev, J. Electroanal. Chem., 16, 175 (1968).