

Электрохимия. 1969. Т. 5, № 6. С. 735-739.

УДК 541.13

**ВКЛАД АДсорбированных атомов водорода
и ионов двойного слоя в скачок потенциала
на платиновом и родиевом электродах**

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

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

В образовании скачка потенциала на границе между электродом и раствором в случае металла, адсорбирующего водород и кислород, участвуют как ионы двойного электрического слоя, так и атомы $H_{адс}O_{адс}$ [1-4]. Вклад атомов и ионов в скачок потенциала количественно определяется, соответственно, функциями [2] $X = (\partial\varphi / \partial A_H)_{\Gamma_{H^+}}$ и $Y = (\partial\varphi / \partial \Gamma_{H^+})_{A_H}$, в которых φ — потенциал электрода по отношению к постоянному электроду сравнения; A_H — количество атомарного водо-

рода, адсорбированное на 1 см² поверхности; Γ_{H^+} — гиббсовская адсорбция ионов водорода. A_H и Γ_{H^+} выражены в электрических единицах.

X и Y могут быть связаны с доступными измерениям величинами [2, 4, 5] с помощью термодинамических соотношений:

$$X = -[(\partial \Gamma_{H^+} / \partial \mu_{H^+})_{\varphi_r} - (\partial \Gamma_{H^+} / \partial \varphi_r)_{\mu_{H^+}}] : Z, \quad (1)$$

$$X + Y = [(\partial Q / \partial \varphi_r)_{\mu_{H^+}} - (\partial \Gamma_{H^+} / \partial \varphi_r)_{\mu_{H^+}}] : Z, \quad (2)$$

$$Z = (\partial Q / \partial \varphi_r)_{\mu_{H^+}} - (\partial \Gamma_{H^+} / \partial \mu_{H^+})_{\varphi_r} - (\partial \Gamma_{H^+} / \partial \varphi_r)^2_{\mu_{H^+}}, \quad (3)$$

где Q — заряд, сообщенный электроду, φ_r — потенциал по обратимому водородному электроду в том же растворе;

μ_{H^+} — химический потенциал ионов водорода. Величины $(\partial Q / \partial \varphi_r)_{\mu_{H^+}}$ в этих соотношениях могут быть найдены из кривой заряжения, а $(\partial \Gamma_{H^+} / \partial \varphi_r)_{\mu_{H^+}}$ — из

измерений изоэлектрических сдвигов потенциала [6]. Наибольшие трудности представляет экспериментальное определение $(\partial \Gamma_{H^+} / \partial \mu_{H^+})_{\varphi_r}$ для узкого диапазона pH. Поэтому до настоящего времени был проведен лишь ориентировочный расчет X и Y [4].

В данной работе сделана попытка расчета X и Y на основе полученных ранее [7] адсорбционных кривых платинового и родиевого электродов при различных pH. При непосредственном использовании значений Γ_{H^+} из [7] для узкого интервала pH ($\Delta \text{pH} \approx 2$) для расчета по уравнениям (1–3) был получен довольно значительный разброс точек, который не позволил надежно установить ход X , φ_r и Y , φ_r -кривых во всей области φ_r . Поэтому был использован прием «исправления» экспериментальных данных, который состоял в следующем. Точки адсорбционных кривых при крайних значениях pH перемещались в пределах ошибок опыта ($\pm 1 \div 2$ мккул/см²) так, чтобы в конце концов получились практически полное совпадение рассчитанных и опытных $(\partial \varphi / \partial \mu_{H^+})_{\Gamma_{H^+}}$, Γ_{H^+} -кривых (см. работу [7]). «Исправленные» данные были затем использованы для расчета.

Рис. 1. Зависимость вклада атома (X) и иона (Y) в скачок потенциала от потенциала на Pt (a) и Rt (b) в сульфатных растворах. Сплошные кривые — расчет для широкого диапазона pH, пунктир — для узкого

широкого интервала pH ($\Delta \text{pH} \approx 10$) таким же методом, как и в работе [4], т. е. с учетом изоэлектрических сдвигов при переходе от одного раствора к другому. Наконец, из уравнений (1) и (2) и уравнений работ [7, 8] можно получить соотношение

$$\frac{X}{(\partial \varphi / \partial \mu_{H^+})_{\Gamma_{H^+}}} = - \frac{X}{X + Y} [1 + (\partial \mu_{H^+} / \partial \varphi_r)_q] \quad (4)$$

которое по опытным значениям $(\partial \varphi / \partial \mu_{H^+})_{\Gamma_{H^+}}$ и $(\partial \varphi_r / \partial \mu_{H^+})_q$ позволяет рассчитать отношение $X/(X + Y)$. Сопоставление результатов расчетов различными методами служило подтверждением правильности определения X , φ_r и Y , φ_r -кривых. Результаты расчета X , φ_r и Y , φ_r -кривых показаны на рис. 1–3.

Следует отметить, прежде всего, что данные расчета в настоящей работе для хлоридных растворов (рис. 2) находятся в удовлетворительном согласии с результатами расчета в [4]. Расчеты для узкого и широкого диапазонов pH находятся лишь в качественном согласии друг с другом, что, по-видимому, вызвано как ошибками в определении производных (в первую очередь, $(\partial \Gamma_{H^+} / \partial \mu_{H^+})_{\varphi_r}$), так и тем, что они относятся к растворам разного pH (~ 2 в первом и ~ 7 во втором случаях).

Величина X на Rh-электроду при всех φ_r положительна. На Pt величина X положительна только при малых и средних заполнениях поверхности адсорбированным водородом и становится отрицательной при больших заполнениях. Положительное значение X означает, что диполь адсорбированного водорода отрицательным концом обращен к раствору [2–4]. На Rh, таким образом, при всех φ_r диполь $H_{\text{адс}}$ имеет одинаковую направленность, что подтверждает вывод работы [4], полученный на основе анализа зависимости адсорбции водорода на Rh от pH [9].

Изменение знака X на Pt можно объяснить появлением диполей противоположной ориентации (положительным концом к раствору) [2–4]. Пе-

следнее, как уже отмечалось в [3, 4], находится в согласии с результатами измерений работы выхода электрона на Pt [10].

В рассматриваемых случаях вклад $N_{адс}$ в возникновение разности потенциалов при одинаковом количестве адсорбированных частиц значительно меньше вклада ионов двойного слоя. Так, в сульфатных растворах различие составляет при некоторых φ_r почти два порядка. Вклад атома H возрастает с увеличением специфической адсорбируемости анионов фона. Этот результат позволяет объяснить зависимость т.н.з. от pH раствора [7]. В самом деле, возрастание величины $(\partial\phi/\partial\mu_{H^+})_{\Gamma_{H^+}=0}$ при переходе от сульфатных к бромидным растворам естественно связать с увеличением

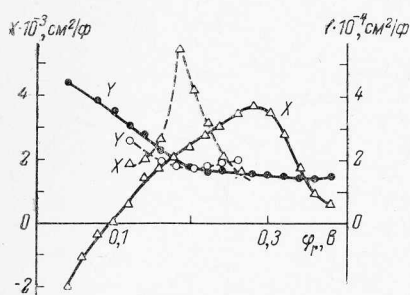


Рис. 2. Зависимость вклада атома (X) и иона (Y) в скачок потенциала от потенциала на платине в хлоридных растворах. Сплошные кривые — расчет для широкого диапазона pH, пунктир — для узкого (пунктирные кривые — в масштабе в 2 раза больше, чем он указан по осям x и y)

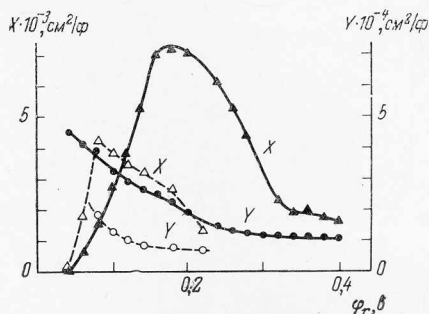


Рис. 3. Зависимость вклада атома (X) и иона (Y) в скачок потенциала от потенциала на платине в бромидных растворах. Сплошные кривые — расчет для широкого диапазона pH, пунктир — для узкого

относительного вклада $N_{адс}$ в скачок потенциала. Сдвиг т.н.з. с pH возрастает при переходе от Pt к Rh. При этом отношение X/Y также возрастает по сравнению с аналогичным отношением в сульфатных растворах на Pt.

Величина Y^{-1} представляет собой дифференциальную емкость электрода при постоянном A_H . По результатам расчета в широком диапазоне pH Y^{-1} составляет ~ 50 мкф/см² в присутствии SO_4^{2-} , ~ 60 мкф/см² в присутствии Cl^- и ~ 100 мкф/см² в присутствии Br^- на Pt, т. е. увеличивается в ряду $SO_4^{2-} < Cl^- < Br^-$. Величина Y^{-1} уменьшается в $\sim 2-5$ раз на Pt и почти на порядок на Rh при уменьшении φ_r до нуля, т. е. с ростом покрытия поверхности $N_{адс}$. В согласии с [4], "это можно связать как с заменой анионов на катионы в двойном слое, так и с увеличением заполнения поверхности $N_{адс}$. В отличие от кривых равновесной дифференциальной емкости [11], имеющих сложную форму, Y^{-1} монотонно изменяется с потенциалом. Это подтверждает выводы [11] о том, что сложная зависимость равновесной емкости от φ_r определяется изменением количества диполей $N_{адс}$.

На приведенных выше X, φ_r -кривых наблюдается уменьшение X с ростом φ_r при достаточно анодных значениях последнего, хотя можно было бы ожидать [12], что в случае неоднородной поверхности первые порции адсорбированного водорода должны обладать наибольшим наведенным дипольным моментом. Возможно, полученный результат обусловлен характером распределения водорода и анионов между различными адсорбционными центрами, однако более детальное объяснение в настоящее время затруднительно.

В случае сульфатных растворов на Pt величина X не только уменьшается с ростом φ_r , но и меняет знак при $\varphi_r > 400$ мв. Это, однако, связано уже с посадкой кислорода, так как в сульфатных растворах области ад-

сорбции водорода и кислорода на платине перекрываются [13]. Так как $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial A_H}\right)_{\Gamma_{H^+}} = -\left(\frac{\partial \varphi}{\partial A_O}\right)_{\Gamma_{H^+}}$, где A_O — количество кислорода, адсорбированное на см^2 поверхности, в электрических единицах, то $(\partial \varphi / \partial A_O)_{\Gamma_{H^+}} > 0$. Последнее означает, что при малых заполнениях адсорбированный кислород, как и водород, образует диполи, обращенные отрицательным концом к раствору.

Величины X и Y дают дифференциальные эффекты введения атома и иона в поверхностный слой. Можно попытаться приближенно оценить абсолютный вклад $N_{\text{адс}}$ в скачок потенциала. Для этого, используя A_H , φ -кривую, представим X в зависимости от A_H . Предполагая, что $X = 0$ при $A_H = 0$, экстраполируем X , A_H -кривую до $A_H = 0$. Интеграл

$$\int_{A_H=0}^{A_H} (\partial \varphi / \partial A_H) \Gamma_{H^+} dA_H$$

дает приближенно (см. ниже) зависимость скачка потенциала $\Delta \varphi_H$, обусловленного $N_{\text{адс}}$, от A_H . Для определения константы интегрирования естественно предположить, что скачок, обусловленный диполями, равен нулю при $A_H = 0$. Поделив величину $\Delta \varphi_H$ на соответствующую ей величину A_H , можно найти скачок потенциала, обусловленный одним атомом $N_{\text{адс}}$. На рис. 4 показаны $\Delta \varphi_H$, A_H и $(\Delta \varphi / A_H)$, A_H -кривые. Уменьшение вклада $N_{\text{адс}}$ при уменьшении заполнения поверхности сохраняется и на интегральных кривых. Адсорбированные диполи водорода вызывают сдвиг потенциала в анодную сторону, достигающий нескольких десятых вольта, причем сдвиг

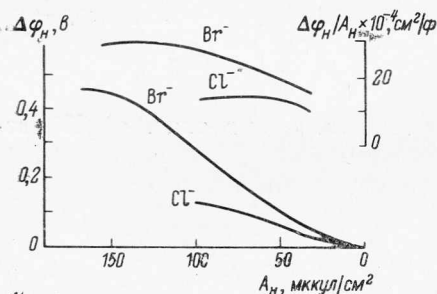


Рис. 4. Зависимость скачка потенциала, обусловленного диполями водорода, от количества адсорбированного водорода на платине для растворов разного состава. Расчет выполнен по X , A_H -кривым для узкого диапазона pH

увеличивается при переходе от раствора Cl^- к Br^- . Это можно объяснить, если принять, что ионы Br^- адсорбируются преимущественно на тех же центрах, что и диполи $N_{\text{адс}}$, обращенные положительным концом к раствору, и вытесняют их, тогда как диполи противоположной ориентации адсорбируются на других центрах.

Следует подчеркнуть, что в то время как определение X и Y проведено строгим путем, $\Delta \varphi_H$, однако, найдено лишь грубо приближенно. Действительно,

$$\begin{aligned} d\varphi = & (\partial \varphi / \partial A_H)_{\Gamma_{H^+}} dA_H + \\ & + (\partial \varphi / \partial \Gamma_{H^+})_{A_H} d\Gamma_{H^+}. \end{aligned} \quad (5)$$

Интегрирование, очевидно, дало бы правильные результаты только в том случае, если бы при переходе от одной точки X , A_H -кривой к другой Γ_{H^+} сохранялось постоянным.

Поступила
27 октября 1968 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, Sow. Phys., 4, 200 (1933).
2. А. Н. Фрумкин, А. И. Шлыгин, Изв. АН СССР, Отд. матем. и естеств. наук, 773 (1936); Acta physicochim. URSS, 5, 819 (1936).
3. А. Фрумкин, Advances in Electrochemistry and Electrochem. Engin., ed P. Delahay, Interscience publ., 1963, p. 287.
4. А. Фрумкин, Н. Балашова, В. Казаринов, J. Electrochem. Soc., 113, 1041 (1966).
5. А. Фрумкин, О. Петрий, Р. Марвет, J. Electroanal. Chem., 12, 504 (1966); Электрохимия, 3, 1311 (1967).
6. О. А. Петрий, Р. В. Марвет, А. Н. Фрумкин, Электрохимия, 3, 116 (1967).

7. О. А. Петрий, А. Н. Фрумкин, Ю. Г. Котлов, Электрохимия, 5, 476 (1969).
 8. О. А. Петрий, Ю. Г. Котлов, Электрохимия, 4, 774 (1968).
 9. Ю. М. Тюрин, А. М. Цыбулевская, Докл. АН СССР, 159, 1140 (1964).
 10. J. Mignolet, J. Chim. phys., 54, 19 (1957).
 11. А. Фрумкин, О. Петрий, А. Косса, В. Энтина, В. Тополев, J. Electroanal. Chem., 16, 175 (1968).
 12. Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Электрохимия, 4, 598 (1968).
 13. Р. В. Марвет, О. А. Петрий, Электрохимия, 3, 901 (1967).
-