

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АДСОРБЦИИ ИОНОВ МЕТОДОМ АДСОРБЦИОННЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

III. АДСОРБЦИЯ K^+ И Br^- НА ПЛАТИНЕ

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

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

Для понимания строения двойного электрического слоя на платиновых металлах существенное значение имеет знание зависимости адсорбции анионов и катионов от потенциала. Раздельное определение адсорбции анионов и катионов на Pt/Pt-электроде было впервые осуществлено Балашовой и Казариновым (см. обзор [1]) методом радиоактивных индикаторов. Как было показано в [2], эта задача может быть решена также методом изоэлектрических сдвигов потенциала, сочетая измерение сдвигов при изменении рН [3] и изменении концентрации адсорбирующегося иона, отличного от иона H^+ [4-9]. Последние для краткости мы будем называть адсорбционными сдвигами потенциала, следуя терминологии, принятой в более ранних работах. В самом деле, согласно [2],

$$\left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial \mu_{H^+}} \right)_{Q, \mu_{CA}^{\pm}} = - \left(\frac{\partial \Gamma_{A^-}}{\partial Q} \right)_{\mu_{H^+}, \mu_{CA}^{\pm}} + \left(\frac{\partial \Gamma_{C^+}}{\partial Q} \right)_{\mu_{H^+}, \mu_{CA}^{\pm}}, \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial \mu_{\text{CA}}^{\pm}}\right)_{Q, \mu_{\text{H}^+}} = -\left(\frac{\partial \Gamma_{\text{C}^+}}{\partial Q}\right)_{\mu_{\text{CA}}^{\pm}, \mu_{\text{H}^+}} - \left(\frac{\partial \Gamma_{\text{A}^-}}{\partial Q}\right)_{\mu_{\text{H}^+}, \mu_{\text{CA}}^{\pm}}, \quad (2)$$

где φ_r — потенциал по отношению к обратимому водородному электроду в том же растворе, μ_{H^+} и $\mu_{\text{CA}}^{\pm}$ — химический потенциал ионов H^+ и средний химический потенциал ионов нейтральной соли CA , Q — полный заряд поверхности; Γ_{H^+} , Γ_{A^-} и Γ_{C^+} — гиббсовские адсорбции ионов водорода, анионов и катионов, соответственно. Складывая и вычитая уравнения (1) и (2) и производя простые преобразования, можно получить соотношения (3) и (4):

$$\left(\frac{\partial \Gamma_{\text{A}^-}}{\partial \varphi_r}\right)_{\mu_{\text{H}^+}, \mu_{\text{CA}}^{\pm}} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial Q}{\partial \varphi_r}\right)_{\mu_{\text{H}^+}, \mu_{\text{CA}}^{\pm}} \left[\left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial \mu_{\text{H}^+}}\right)_{Q, \mu_{\text{CA}}^{\pm}} + \left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial \mu_{\text{CA}}^{\pm}}\right)_{Q, \mu_{\text{H}^+}} \right], \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial \Gamma_{\text{C}^+}}{\partial \varphi_r}\right)_{\mu_{\text{H}^+}, \mu_{\text{CA}}^{\pm}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial Q}{\partial \varphi_r}\right)_{\mu_{\text{H}^+}, \mu_{\text{CA}}^{\pm}} \left[\left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial \mu_{\text{H}^+}}\right)_{Q, \mu_{\text{CA}}^{\pm}} - \left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial \mu_{\text{CA}}^{\pm}}\right)_{Q, \mu_{\text{H}^+}} \right]. \quad (4)$$

Эти соотношения позволяют рассчитать зависимость адсорбции анионов и катионов от потенциала на основе определения изоэлектрических сдвигов при изменении рН, адсорбционных сдвигов потенциала и кривых зарядения.

В настоящей работе указанные измерения были использованы для определения адсорбции ионов K^+ и Br^- на Pt/Pt -электрод в растворах $2 \cdot 10^{-3} \text{ N HBr} + 5 \cdot 10^{-2} \text{ N KBr}$ (I) и $10^{-2} \text{ N HBr} + 3 \cdot 10^{-1} \text{ N KBr}$ (II). Все опыты выполнены при $20 \pm 1^\circ \text{C}$. Истинная поверхность электродов составляла $3,0 \div 2,3 \text{ м}^2$ для системы I и $15,0 - 12,0 \text{ м}^2$ для системы II. Приготовление электродов, оценка поверхности, методика измерений изоэлектрических при изменении рН и адсорбционных сдвигов потенциала и прямое определение адсорбции ионов H^+ и Br^- описаны ранее [9, 10].

Производная $(\partial \varphi_r / \partial \mu_{\text{CA}}^{\pm})_{Q, \mu_{\text{H}^+}}$ как функция φ_r определялась при замене раствора $2 \cdot 10^{-3} \text{ N HBr} + 10^{-2} \text{ N KBr}$ на раствор $2 \cdot 10^{-3} \text{ N HBr} + 2,5 \cdot 10^{-1} \text{ N KBr}$ для системы I и при замене раствора $10^{-2} \text{ N HBr} + 6 \cdot 10^{-2} \text{ N KBr}$ на $10^{-2} \text{ N HBr} + 1,5 \text{ N KBr}$

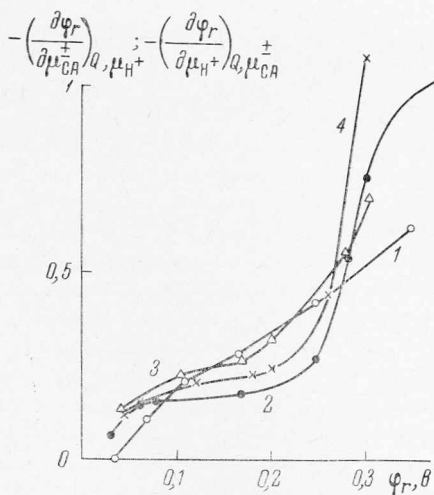


Рис. 1

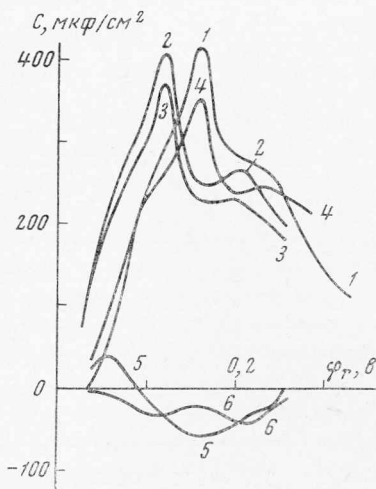


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость изоэлектрических сдвигов при изменении рН раствора (кривые 1 и 3) и адсорбционных (кривые 2 и 4) сдвигов потенциала от потенциала платинированного платинового электрода в $2 \cdot 10^{-3} \text{ N HBr} + 5 \cdot 10^{-2} \text{ N KBr}$ (1 и 3) и $10^{-2} \text{ N HBr} + 3 \cdot 10^{-1} \text{ N KBr}$ (2 и 4)

Рис. 2. Зависимость равновесной дифференциальной емкости двойного электрического слоя (1 и 2) и емкостей, обусловленных вкладом анионов (3 и 4) и катионов (5 и 6) в двойной электрический слой, от потенциала платинированного платинового электрода в $2 \cdot 10^{-3} \text{ N HBr} + 5 \cdot 10^{-2} \text{ N KBr}$ (1, 4, 5) и $10^{-2} \text{ N HBr} + 3 \cdot 10^{-1} \text{ N KBr}$ (2, 3, 6)

для системы II. Производная $(\partial \varphi_r / \partial \mu_{H^+})_{\varphi_{CA}^{\pm}}$ определялась при замене раствора $5 \cdot 10^{-4} N HBr + 5 \cdot 10^{-2} N KBr$ на раствор $8 \cdot 10^{-3} N HBr + 4,2 \cdot 10^{-2} N KBr$ для системы I и $2 \cdot 10^{-3} N HBr + 3 \cdot 10^{-1} N KBr$ на $5 \cdot 10^{-2} N HBr + 3 \cdot 10^{-1} N KBr$ для системы II.

Выбор растворов при определении изоэлектрических сдвигов потенциала определялся условиями, наложенными на вывод уравнений (3) и (4) [2]: во-первых, при изменении концентрации HBr или KBr в системе должно всегда соблюдаться неравенство $[HBr] \ll [KBr]$. Это условие накладывает ограничение как на величины отношений $[HBr] : [KBr]$, так и, очевидно, на сами интервалы концентраций, в которых возможны измерения. Во-вторых, уравнение (2) строго применимо только к разбавленным растворам. Соотношения, пригодные во всем диапазоне концентраций нейтральной соли, рассмотрены в [11]. При проведении измерений учитывались медленность установления равновесия в растворах, содержащих ионы Br^- , и ограничение области обратимой адсорбции этого иона на Pt со стороны анодных φ_r [9].

На рис. 1 представлены зависимости изоэлектрических сдвигов потенциала от φ_r для изученных систем. В целом эти кривые аналогичны полученным ранее для других систем [9, 11] и поэтому не требуют более под-

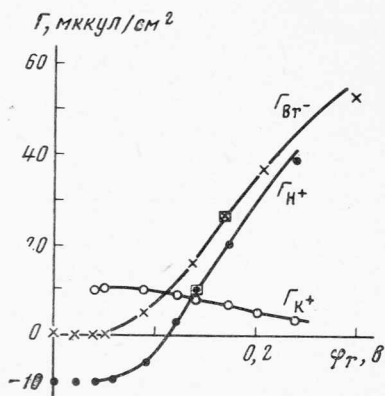


Рис. 3. Зависимость адсорбции ионов водорода, брома и калия от потенциала Pt/Pt -электрода в $2 \cdot 10^{-3} N HBr + 5 \cdot 10^{-2} N KBr$. Сплошные кривые — расчет, точки — опыт

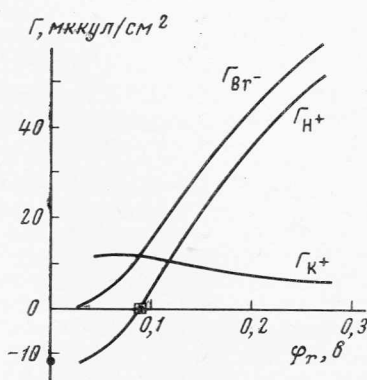


Рис. 4. Зависимость адсорбции ионов водорода, брома и калия от потенциала Pt/Pt -электрода в $10^{-2} N HBr + 3 \cdot 10^{-1} N KBr$

робного описания. Сдвиг кривых при переходе от системы I к системе II происходит в результате увеличения концентрации ионов Br^- и H^+ в растворе.

На рис. 2 показаны рассчитанные по уравнениям (3) и (4) кривые дифференциальной емкости, обусловленной вкладом анионов и катионов в двойной электрический слой, и рассчитанные из изоэлектрических сдвигов при изменении рН растворов обычным способом [10] кривые равновесной дифференциальной емкости двойного слоя [11]. Природа максимумов на кривых 1—4 уже обсуждалась ранее [9, 11]. Максимумы обусловлены процессом вытеснения анионов диполями водорода, обращенными отрицательным концом в раствор и одновременно уменьшающими емкость двойного электрического слоя. Согласно кривой 5, при приближении φ_r к 0 функция $(\partial \Gamma_{K^+} / \partial \varphi_r)_{\mu_{H^+}^{\pm}}^{\pm}$ меняет знак. Это означает, что адсорбция катионов уменьшается со сдвигом φ_r в отрицательную сторону. Такое явление, отмеченное также в [2] (там же приведена ссылка на данные Балашовой, наблюдавшей аналогичное явление), по-видимому, связано с вытеснением катионов адсорбирующимися водородом. При этом необходимо учитывать как уменьшение емкости в присутствии $H_{адс}$, так и возможное появление при больших покрытиях поверхности диполей водорода, обращенных положительным концом к раствору [8, 12].

На рис. 3 сопоставлены расчетные и опытные кривые адсорбции ионов H^+ , K^+ и Br^- для системы I. Расчет проводился путем интегрирования

кривых рис. 2. В качестве константы интегрирования использовались значения Γ_{H^+} и Γ_{A^-} , найденные на опыте. Эти значения отмечены особым значком на рисунке. Опытные значения Γ_{K^+} находились из условия электронейтральности $\Gamma_{K^+} = \Gamma_{Br^-} - \Gamma_{H^+}$ по опытным величинам Γ_{H^+} и Γ_{Br^-} .

Хорошее совпадение рассчитанных и опытных кривых адсорбции K^+ и Br^- показывает возможность раздельного определения Γ_{A^-} и Γ_{C^+} сочетанием методов адсорбционных кривых и изoeлектрических сдвигов потенциала. Следует также отметить, что при переходе от $\varphi_r = 40$ мв к $\varphi_r = 0$ для системы I удавалось на опыте наблюдать небольшое подщелачивание раствора, что соответствует уменьшению Γ_{K^+} при $\varphi_r \rightarrow 0$, в согласии с результатами расчета.

Ход кривых рис. 4, полученных описанным выше способом, но для системы II, аналогичен ходу кривых рис. 3. В качестве константы интегрирования в этом случае использовали опытное значение Γ_{H^+} и предположительное значение $\Gamma_{Br^-} = 0$ при $\varphi_r = 0$, поскольку непосредственное определение Γ_{Br^-} в данном случае невозможно из-за высокой концентрации ионов Br^- в растворе. Форма Γ_{Br^-} , φ_r — кривой при малых φ_r , однако, полностью подтверждает правильность предположения, что $\Gamma_{Br^-} = 0$ при $\varphi_r = 0$. При сопоставлении кривых рис. 3 и 4 заметно возрастание Γ_{K^+} при переходе от системы I к системе II.

Предложенный метод раздельного определения Γ_{A^-} и Γ_{C^+} требует знания двух констант интегрирования для вычисления абсолютных значений адсорбций, определение которых требует проведения дополнительных измерений. Основным достоинством этого метода, однако, следует считать возможность определения производных $(\partial \Gamma_{C^+} / \partial \varphi_r)_{\Gamma_{H^+}, \Gamma_{CA}^{\pm}}$, $(\partial \Gamma_{A^-} / \partial \varphi_r)_{\Gamma_{H^+}, \Gamma_{CA}^{\pm}}$ и $(\partial \Gamma_{C^+} / \partial \Gamma_{A^-})_{\Gamma_{H^+}, \Gamma_{CA}^{\pm}}$ с точностью, недоступной другим методам, причем

для любых концентраций растворов (в том числе и для концентрированных растворов с учетом соотношений, приведенных в [14]), удовлетворяющих указанному выше условию для отношения содержания кислоты и соли.

Как следует из полученных данных, в соответствии с [1], правее точки нулевого заряда Γ_{K^+} уменьшается, а Γ_{Br^-} быстро возрастает, причем возрастание начинается еще при отрицательном заряде поверхности. При достаточно анодных φ_r $(\partial \Gamma_{K^+} / \partial \Gamma_{Br^-})_{\Gamma_{H^+}, \Gamma_{CA}^{\pm}}$ становится, по-видимому, примерно равным 0*, однако Γ_{K^+} по-прежнему сохраняет некоторое конечное значение. Большая величина адсорбции Br^- и малая адсорбция K^+ свидетельствуют о сравнительно небольшой сверхэквивалентной адсорбции ионов Br^- на Pt и означают, что большая часть адсорбированных анионов находится в состоянии, близком к атомарному.

Несмотря на небольшую величину сверхэквивалентной адсорбции (в сравнении с общей величиной Γ_{Br^-}), ее необходимо учитывать при рассмотрении природы адсорбционных потенциалов, как это уже указывалось в [13]. В самом деле, при увеличении концентрации хемосорбирующихся анионов в растворе концентрация их в поверхностном слое могла бы возрастать лишь за счет возрастания положительного заряда Pt в результате разряда ионов H^+ , что привело бы к сдвигу потенциала в положительную сторону. Устанавливающееся при увеличении концентрации Br^- более отрицательное, чем в исходном растворе, значение потенциала при сохранении постоянства полного заряда поверхности обусловлено тем, что из скачка потенциала в слое $+Pt - Br^-$ вычитается скачок потенциала, возникающий между сверхэквивалентно адсорбированными анионами и

* Расчет по данным рис. 1 для $\varphi_r > 0,25 \div 0,3$ в указывает на некоторое возрастание Γ_{K^+} с ростом φ_r и выход на плато. Однако при этих φ_r расчет становится ненадежным из-за неполной равновесности системы. Поэтому на рис. 3 и 4 величины Γ приведены лишь до $\varphi_r \leq 0,25 \div 0,3$ в. По данным [1] Γ_{C^+} при анодных φ_r не зависит от потенциала.

притянутыми к ним катионами. Окончательное решение вопроса о природе адсорбционных потенциалов можно дать, проводя сопоставление величин $(\partial \Gamma_{C+} / \partial \mu_{CA}^+)_{Q, \mu_{H+}}$, $(\partial \Gamma_{A-} / \partial \mu_{CA}^+)_{Q, \mu_{H+}}$ и $(\partial \Gamma_{H+} / \partial \mu_{CA}^+)_{Q, \mu_{H+}}$, а также $(\partial \Gamma_{C+} / \partial \Phi)_{\Gamma_{H+}, \mu_{H+}}$ и $(\partial \Gamma_{H+} / \partial \Phi)_{\Gamma_{C+}, \mu_{H+}}$ (особенно при потенциалах двойной-слойной области). Это требует, однако, знания зависимости адсорбций ионов от концентрации нейтральной соли при постоянном μ_{H+} .

Поступила
28 февраля 1969 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Балашова, В. Е. Казаринов, Успехи химии, **31**, 1721 (1965).
2. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Р. В. Марвет, J. Electroanalyt. Chem., **12**, 504 (1966).
3. А. Н. Фрумкин, Электрохимия, **2**, 387 (1966).
4. А. Д. Обручева, Ж. физ. химии, **32**, 2155 (1958).
5. А. Д. Обручева, Докл. АН СССР, **120**, 1072 (1958); **141**, 1413 (1961); **142**, 859 (1962).
6. А. Н. Фрумкин, Electrochim. Acta, **5**, 266 (1961).
7. А. Н. Фрумкин, Acta Univers Debrecen, phys. et chim., 1966, p. 37.
8. А. Н. Фрумкин, Н. А. Балашова, В. Е. Казаринов, J. Electrochem. Soc., **113**, 1041 (1966).
9. О. А. Петрий, Ю. Г. Котлов, Электрохимия, **4**, 1256 (1968).
10. О. А. Петрий, Р. В. Марвет, А. Н. Фрумкин, Электрохимия, **3**, 116 (1967).
11. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, А. М. Косая, В. С. Энтина, В. В. Тополев, J. Electroanalyt. Chem., **16**, 175 (1968).
12. О. А. Петрий, А. Н. Фрумкин, Ю. Г. Котлов, Электрохимия, **5**, № 5 (1969).
13. Г. Н. Мансуров, В. Е. Казаринов, Н. А. Балашова, Электрохимия, **2**, 1438 (1968).