

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ КАТИОНОВ ЛИТИЯ И ЦЕЗИЯ НА ПЛАТИНЕ

О. А. Петрий, А. Н. Фрумкин, И. Г. Щигорев

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

Как известно, катионы щелочных металлов обладают некоторой специфической адсорбируемостью на ртутном электроде, возрастающей с ростом радиуса катиона [1, 2]. Ряд данных указывает на то, что аналогичная закономерность наблюдается и на платиновом электроде [2, 3]. Так, в [3] указывалось, что ионы Cs^+ вытесняют большую часть ионов H^+ из ионной части двойного слоя даже при $[\text{H}^+] : [\text{Cs}^+] = 1 : 1$. В данной работе подробно изучена адсорбция катионов Li^+ и Cs^+ на Pt/Pt-электроде.

Измерения проводили методом адсорбционных кривых, кривых заряжения и потенциодинамическим методом. В последнем случае использовали потенциостат П-5611 с электронной разверткой потенциала. Опыты выполнены при $20 \pm 1^\circ \text{C}$. Потенциалы φ_r отнесены к обратимому водородному электроду в том же растворе. Подготовка электрода и определение истинной поверхности проводили так же, как и в [4]. Там же и в [5] указаны методы определения адсорбции ионов H^+ и Br^- на платине. Растворы готовили на бидистилляте из дважды перегнанных серной и бромистоводородной кислот и щелочей, полученных путем осторожного разложения амальгам соответствующих металлов и последующей длительной очистки растворов на Pt/Pt-сетках.

На рис. 1 даны результаты определения адсорбции ионов водорода Γ_{H^+} при $\varphi_r = 0$ в зависимости от природы и концентрации катионов фона в 0,01 N H_2SO_4 . Для определения Γ_{H^+} тщательно отмытый бидистиллятом, высушенный в токе водорода в измерительной ячейке рабочий электрод приводился в контакт с раствором, продутом водородом под атмосферным давлением. Затем определяли изменение концентрации ионов H^+ в растворе, вызванное образованием двойного слоя [4, 6]. В общем случае $\Gamma_{\text{H}^+} = \varepsilon + \Gamma_{\text{H}^+}^i$, где ε — свободный заряд поверхности, $\Gamma_{\text{H}^+}^i$ — поверхностная плотность ионов водорода, которые находятся в пределах ионной части двойного слоя [6, 7]. Согласно опытным данным, в 0,01 N H_2SO_4 при $\varphi_r = 0$ $\Gamma_{\text{H}^+} \simeq 0$, что, по-видимому, обусловлено сравнительно небольшой отрицательной величиной ε и компенсацией ее за счет $\Gamma_{\text{H}^+}^i$. При добавлении фона наблюдается два эффекта, приводящие к росту Γ_{H^+} ; 1) ионы H^+ , возникшие при образовании двойного слоя в 0,01 N H_2SO_4 за счет реакции $\text{H}_{\text{адс}} \rightarrow \text{H}^+ + e$, вытесняются катионами фона в раствор; 2) растет величина ε вследствие увеличения концентрации электролита. Основное значение, по крайней мере для небольших добавок фона, по-видимому, имеет первый эффект. Это следует из сопоставления найденной на опыте зависимости $\Gamma_{\text{H}^+} = \varepsilon + \Gamma_{\text{H}^+}^i$ от концентрации фона с зависимостью для величины $\varepsilon + \Gamma_{\text{H}^+}^i$, которая была рассчитана в предположении, что строение двойного электрического слоя на платине то же, что и на ртути, и что ионы H^+ , Li^+ и Cs^+ не адсорбируются специфически (рис. 1, кривые 3 и 4). Принимая во внимание, что природа аниона при достаточно отрицательных зарядах поверхности мало сказывается на распределении зарядов в двойном слое, для последнего расчета были использованы табличные значения ε на ртути [8] при различных концентрациях NaF при потенциалах, которые были выбраны таким образом, чтобы значения ε совпадали с опытными значениями, полученными на Pt при достижении 1 N концентрации фона*.

* Для уточнения модельного расчета следовало бы учесть, что в наших опытах использовался 1,2-зарядный электролит, а также некоторую специфическую адсорбцию ионов Cs^+ на ртути.

Из рис. 1 видно, что при отношении $[H^+] : [Cs^+]$ (или Li^+) $\simeq \frac{1}{5} \div \frac{1}{10}$

достигается, по-видимому, практически предельное значение Γ_{H^+} . Предельные $|\Gamma_{H^+}|$ на 30% выше в случае Cs^+ , чем в случае Li^+ . Этот факт и

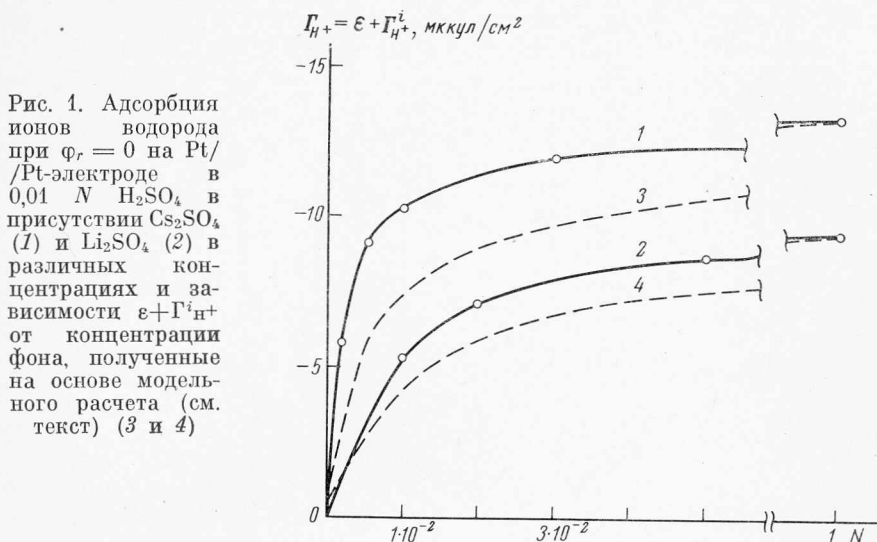


Рис. 1. Адсорбция ионов водорода при $\varphi_r = 0$ на Pt/Pt-электрод в 0,01 N H_2SO_4 в присутствии Cs_2SO_4 (1) и Li_2SO_4 (2) в различных концентрациях и зависимости $\epsilon + \Gamma_{H^+}^i$ от концентрации фона, полученные на основе модельного расчета (см. текст) (3 и 4)

существенно большее различие в величинах Γ_{H^+} в присутствии Li^+ и Cs^+ при более низких концентрациях фона свидетельствуют о большей специфической адсорбции Cs^+ на Pt.

Проведенные опыты помимо доказательства специфической адсорбции Cs^+ показывают также справедливость и границы применимости модели

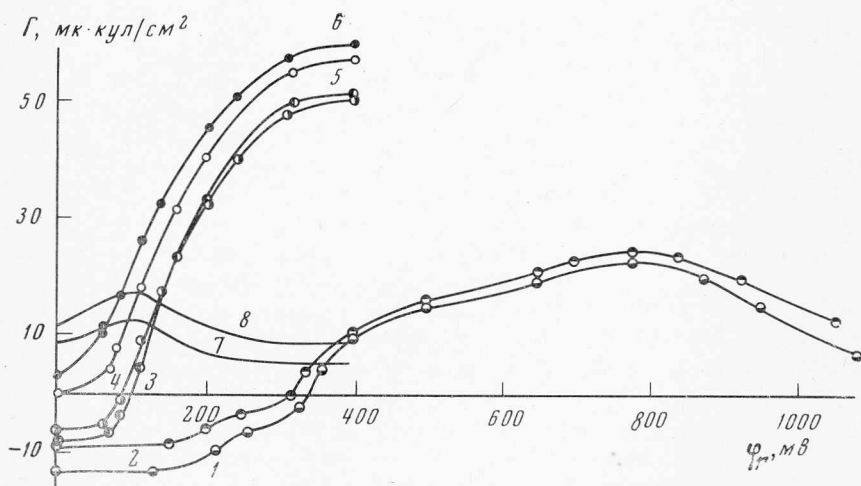


Рис. 2. Зависимость адсорбции ионов водорода (1—4), ионов брома (5, 6) и катионов Li^+ (7) и Cs^+ (8) от потенциала Pt/Pt-электрода в растворах: 0,01 N H_2SO_4 + 0,2 N Cs_2SO_4 (1); 0,01 N H_2SO_4 + 0,3 N Li_2SO_4 (2); 0,005 N HBr + 0,05 N $LiBr$ (3, 5, 7) и 0,005 N HBr + 0,05 N $CsBr$ (4, 6, 8)

двойного слоя на платиновых металлах, предложенной в [9] и использованной в дальнейшем в [3, 10, 11]. В этой модели предполагается, что ионы H^+ при избытке катионов фона полностью вытесняются из поверхностного слоя. В таком случае Γ_{H^+} оказывается эквивалентным заряду металлической обкладки двойного слоя. Это предположение приблизительно выполня-

ется при $5 \div 10$ -кратном избытке катионов щелочных металлов по сравнению с ионами H^+ .

Сопоставление опытных данных и результатов модельного расчета показывает, что адсорбируемость ионов Li^+ на платине несколько выше адсорбируемости ионов H^+ . Полученные данные согласуются с результатами измерений с помощью радиоактивных индикаторов [12]. Таким образом, по своей адсорбируемости на платиновом электроде катионы располагаются в таком же ряду, как и на ртутном [13]: $H^+ < Li^+ < Cs^+$.

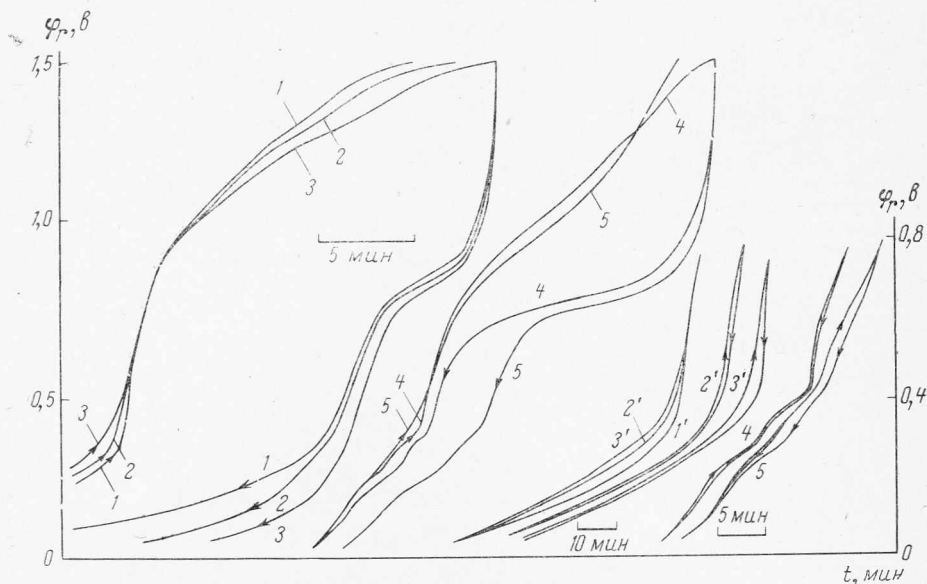


Рис. 3. Кривые заряжения Pt/Pt-электрода в $0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ (1,1') и в присутствии $0,7 \text{ N Li}_2\text{SO}_4$ (2,2') и Cs_2SO_4 (3,3') и в $0,5 \text{ N LiOH}$ (4) и CsOH (5). Стрелками указано направление снятия кривой. Плотность тока при измерении кривых 1—3 — $2 \cdot 10^{-7} \text{ а/см}^2$; кривых 1'—3' — $5,4 \cdot 10^{-8} \text{ а/см}^2$; кривых 4 и 5 — $1,9 \cdot 10^{-7} \text{ а/см}^2$ истинной поверхности

Достижение предельной величины Γ_{H^+} при увеличении концентрации фона и сохранение покрытия поверхности Pt адсорбированным водородом при этом практически постоянным означают, что можно провести различие между адсорбированными ионами и атомами водорода.

На рис. 2 приведены зависимости заряда поверхности от ϕ_r в $0,01 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ с добавками $3 \cdot 10^{-1} \text{ N Li}_2\text{SO}_4$ и $2 \cdot 10^{-1} \text{ N Cs}_2\text{SO}_4$. Γ_{H^+} , ϕ_r -кривые в растворах сульфата цезия во всей области потенциалов располагаются ниже, чем кривые в растворах сульфата лития, что также указывает на большую адсорбируемость Cs^+ , но различие между кривыми зависит от ϕ_r . При переходе от Li^+ к Cs^+ наблюдается смещение точки нулевого заряда в положительную сторону на $\sim 20 \text{ мв}$, которое больше, чем на ртути [1]. Таким образом, разница в адсорбируемости катионов щелочных металлов выражена на платине сильнее, чем на ртути.

Минимальное различие в Γ_{H^+} в присутствии разных катионов наблюдается при ϕ_r «двойнослойной» области, при которых поверхность заряжена положительно. Само различие, вероятно, обусловлено некоторой сверхэквивалентной адсорбцией иона SO_4^{2-} на Pt [10]. При добавлении солей к раствору кислоты при этих ϕ_r происходит вытеснение ионов H^+ , притянутых адсорбированными сверхэквивалентно ионами SO_4^{2-} . Поскольку количество таких ионов невелико [10], то и присутствие катионов мало сказывается на Γ_{H^+} . Снижение Γ_{H^+} в присутствии Cs^+ находится в согласии с выводом о специфической адсорбции этого катиона, так как повышение адсорбируемости катиона фона при положительном ϵ приводит к снижению Γ_{H^+} .

При дальнейшем смещении φ_r в анодную сторону кривые снова начинают расходиться. Это связано с появлением адсорбированного кислорода и адсорбцией катионов на занятых кислородом местах поверхности. По-видимому, такому процессу способствует образование диполей кислорода, обращенных отрицательным концом к раствору [14].

Вывод о специфической адсорбции Cs^+ подтверждают опыты в подкисленных растворах $5 \cdot 10^{-2} N$ CsBr и LiBr (рис. 2). В присутствии Cs^+ адсорбция Br^- (Γ_{Br^-}) оказывается выше, чем в присутствии Li^+ , причем в CsBr ион Br^- адсорбируется даже при $\varphi_r = 0$. В результате одновременного усиления адсорбции аниона и катиона точка нулевого заряда остается при том же φ_r , что и в LiBr , либо даже несколько смещается в отрицательную сторону в противоположность растворам слабо адсорбирующегося аниона SO_4^{2-} . Адсорбция Cs^+ , найденная из условия электронейтральности $\Gamma_{\text{Cs}^+} = \Gamma_{\text{Br}^-} - \Gamma_{\text{H}^+}$, в бромидных растворах оказывается выше адсорбции Li^+ и на положительно заряженной поверхности Pt . Усиление адсорбции Br^- и Cs^+ при совместном присутствии приводит к пересечению кривых 3 и 4. Следует отметить, что аналогичные явления наблюдаются в растворах галогенидов Na^+ и Cs^+ на ртутном электроде [1, 2].

В полном согласии с адсорбционными данными находятся результаты измерения кривых заряжения и потенциодинамических кривых (рис. 3 и 4). Присутствие катионов изменяет ход этих кривых. В растворах Cs_2SO_4 наблюдается упрочнение связи $\text{H}_{\text{адс}}$ (по сравнению с растворами Li_2SO_4) и некоторое увеличение количества прочно связанного водорода за счет уменьшения количества слабо связанного. Это особенно хорошо видно из потенциодинамических кривых (рис. 4), на которых в случае Cs^+ наблюдается лишь один максимум в водородной области. Такой эффект можно объяснить тем, что при малых покрытиях адсорбированный водород образует диполи, обращенные отрицательным концом к раствору, и присутствие специфически адсорбирующихся катионов увеличивает их количество и прочность связи с Pt . Обращение эффекта при больших покрытиях обусловлено появлением диполей $\text{H}_{\text{адс}}$ противоположной ориентации [12].

Ионы Cs^+ в кислом растворе облегчают посадку кислорода на электроде и затрудняют восстановление адсорбированного кислорода, так что полное восстановление его происходит лишь при φ_r водородной области (рис. 3).

В щелочных растворах Cs^+ оказывает такое же влияние на кривые заряжения, как и в кислых (рис. 3), так что возможность разделения кривой на водородную, двойнослойную и кислородную области затрудняется по сравнению с растворами LiOH . Исключение составляет лишь область $\varphi_r \geq 1,3$ в, при которых Cs^+ несколько ослабляет прочность связи адсорбированного кислорода с платиной.

Одновременно с ростом специфической адсорбируемости при переходе от Li^+ к Cs^+ наблюдается ухудшение обратимости кривых заряжения при поляризации электрода до $\varphi_r \simeq 0,8-0,9$ в, тогда как в пределах водородной области кривые остаются практически обратимыми (рис. 3). Это также указывает на различие в прочности связи кислорода с платиной в присутствии Li^+ и Cs^+ .

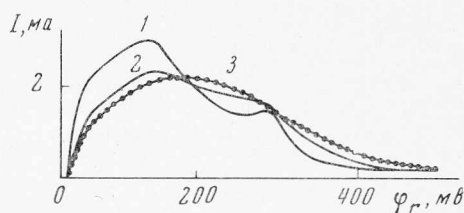


Рис. 4. Потенциодинамические кривые Pt/Pt -электрода в $0,1 N$ H_2SO_4 (1) и в присутствии $0,7 N$ Li_2SO_4 (2) и $0,7 N$ Cs_2SO_4 (3). Скорость развертки потенциала 15 мВ/мин