

## О ЗАВИСИМОСТИ ПОТЕНЦИАЛА ПОСТОЯННОГО ЗАРЯДА ДВОЙНОГО СЛОЯ ОТ pH РАСТВОРА НА ПЛАТИНОВОМ И РОДИЕВОМ ЭЛЕКТРОДАХ В ОБЛАСТИ АДсорбЦИИ КИСЛОРОДА

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

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

В работе [4] была определена зависимость потенциала постоянного заряда двойного электрического слоя от pH раствора на платине и родии в растворах различного состава. Измерения проводили при потенциалах водородной и «двойнослойной» областей. В настоящей работе аналогичные измерения выполнены при потенциалах адсорбции кислорода на электроде, при которых положительный заряд поверхности уменьшается со сдвигом потенциала в положительную сторону [2-4].

Опыты проведены при  $20 \pm 1^\circ \text{C}$  на Pt/Pt и родированном электродах в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$  с pH 1,60—3,74. Методика измерений, приготовление электродов и оценка их истинной поверхности были такими же, как и в [1]. Потенциалы  $\varphi_r$  отнесены к обратимому водородному электроду в том же растворе, а  $\varphi$  — к н.в.э.

Зависимость адсорбции ионов водорода  $\Gamma_{H^+}$  от потенциала показана на рис. 1 и 2. Согласно [2, 4, 5]  $\Gamma_{H^+}$  равно заряду металлической обкладки двойного слоя. Из кривых рис. 1 и 2 были получены сдвиги потенциала постоянного заряда двойного слоя при измерении рН. Поскольку на начальном участке адсорбции кислорода изучаемые системы оказываются

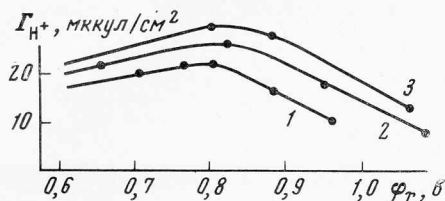


Рис. 1. Зависимость адсорбции ионов водорода от потенциала на платиновом электроде в  $H_2SO_4 + 1 N Na_2SO_4$  с рН: 1 — 3,74; 2 — 2,6; 3 — 1,60

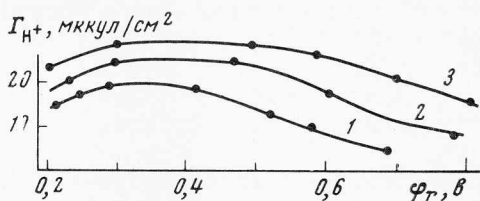


Рис. 2. Зависимость адсорбции ионов водорода от потенциала на родиевом электроде в  $H_2SO_4 + 1 N Na_2SO_4$  с рН: 1 — 3,74; 2 — 2,60; 3 — 1,67

обратимыми [1, 6], величины  $(\partial\phi / \partial\mu_{H^+})_{\Gamma_{H^+}}$  могут быть рассчитаны по термодинамическим соотношениям работы [1] с использованием изоэлектрических сдвигов потенциала, полученных в [1, 6]. Опытные и рассчитанные значения  $(\partial\phi / \partial\mu_{H^+})_{\Gamma_{H^+}}$  при различных зарядах поверхности сведены в табл. 1.

Как видно из таблицы, наблюдается удовлетворительное согласие расчета и опыта, свидетельствующее о соответствии экспериментальных данных термодинамическим соотношениям. Из приведенных результатов следует, что потенциалы постоянного заряда двойного слоя смещаются с ростом рН в отрицательную сторону. При изменении рН на единицу сдвиг

Таблица 1

Значения  $(\partial\phi / \partial\mu_{H^+})_{\Gamma_{H^+}}$

| Электрод | $\Gamma_{H^+}$ ,<br>мккул/см <sup>2</sup> | $(\partial\phi / \partial\mu_{H^+})_{\Gamma_{H^+}}$ |        | Электрод | $\Gamma_{H^+}$ ,<br>мккул/см <sup>2</sup> | $(\partial\phi / \partial\mu_{H^+})_{\Gamma_{H^+}}$ |        |
|----------|-------------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------|----------|-------------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------|
|          |                                           | опыт                                                | расчет |          |                                           | опыт                                                | расчет |
| Rh       | 18                                        | 2,7                                                 | 2,0    | Pt/Pt    | 21                                        | 1,3                                                 | 1,5    |
|          | 16                                        | 2,7                                                 | 2,1    |          | 20                                        | 1,3                                                 | 1,4    |
|          | 14                                        | 2,7                                                 | 2,4    |          | 19                                        | 1,2                                                 | 1,5    |
|          | 13                                        | 2,6                                                 | 2,6    |          |                                           |                                                     |        |

составляет  $\sim 150$  мв на родиевом и  $\sim 80$  мв на платиновом электродах. Таким образом, в области адсорбции кислорода  $(\partial\phi / \partial\mu_{H^+})_{\Gamma_{H^+}}$  оказываются значительно большими, чем на восходящем участке  $\Gamma_{H^+}$ ,  $\phi_r$ -кривой [1]. Так как по [7]

$$\left( \frac{\partial\phi}{\partial\mu_{H^+}} \right)_{\Gamma_{H^+}} = - \frac{X}{X + Y} \left[ 1 + \left( \frac{\partial\mu_{H^+}}{\partial\phi_r} \right)_Q \right], \quad (1)$$

где  $X$  — вклад атома,  $Y$  — вклад иона в скачок потенциала,  $Y$  — полный заряд поверхности, то, очевидно, возрастание  $(\partial\phi / \partial\mu_{H^+})_{\Gamma_{H^+}}$  при рассматриваемых потенциалах вызвано тем, что в этом случае  $(\partial\mu_{H^+} / \partial\phi_r)_Q > 0$  и несколько увеличивается отношение  $X/Y$ . Последнее подтверждается расчетом вклада атома кислорода  $X = (\partial\phi / \partial A_0)_{\Gamma_{H^+}}$  и иона двойного слоя  $Y = (\partial\phi / \partial\Gamma_{H^+})_{A_0}$  в скачок потенциала ( $A_0$  — количество атомов кисло-

рода на  $1 \text{ см}^2$  поверхности в электрических единицах). Расчет проводился так же, как в работе [7]. Результаты расчета приведены в табл. 2.

При потенциалах уменьшения  $\Gamma_{\text{H}^+}$  с ростом  $\varphi_r$  вклад атома кислорода оказывается примерно в 4—5 раз меньше вклада иона двойного слоя. Однако вследствие различия в максимальных величинах  $A_0$  и  $\Gamma_{\text{H}^+}$  суммарный вклад атомов кислорода сравним по величине с суммарным вкладом ионов, что приводит к уменьшению адсорбции анионов с ростом положительного значения потенциала. Положительное значение  $(\partial\varphi/\partial A_0)_{\Gamma_{\text{H}}}$  означает, что диполь кислорода отрицательным концом обращен к раствору, как и при менее анодных потенциалах [7, 8].

В работах [1, 4, 5] обсуждался вопрос о значении потенциала  $\varphi_{Q=0}$ , отвечающего нулю полного заряда поверхности для металлов группы платины. Величины  $\varphi_{Q=0}$  для платинового электрода в растворах различного состава приводились в [1]. В настоящей работе были получены  $\varphi_{Q=0}$  на родиевом электроде в растворах  $0,01 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$  и  $0,01 \text{ N NaOH} + 1 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$ . Для этого проводилась замена указанных растворов в изоэлектрических условиях на раствор  $0,01 \text{ N}$

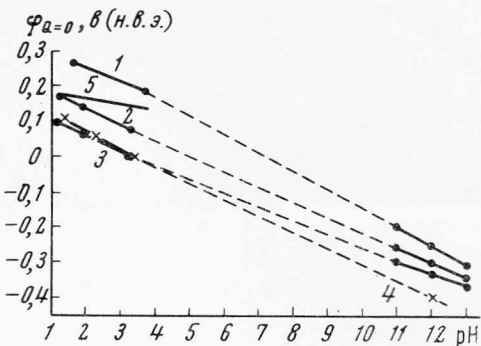


Рис. 3. Зависимость потенциала, отвечающего нулю полного заряда поверхности, от pH раствора в сульфатных (1), хлоридных (2) и бромидных (3) растворах на платине и в сульфатных растворах на родии (4); 5 — зависимость точки нулевого заряда на платине от pH в сульфатных растворах

Результаты расчета величин X и Y

| Электрод | $\Gamma_{\text{H}^+}$ ,<br>мкэк/мм <sup>2</sup> ·с·м <sup>2</sup> | $\varphi_r$ , в | X, см <sup>2</sup> /мкэф | Y, см <sup>2</sup> /мкэф |
|----------|-------------------------------------------------------------------|-----------------|--------------------------|--------------------------|
| Pt/Pt    | 20                                                                | 0,92            | 0,0041                   | 0,017                    |
|          | 19                                                                | 0,94            | 0,0035                   | 0,017                    |
| Rh       | 16                                                                | 0,62            | 0,0031                   | 0,012                    |
|          | 14                                                                | 0,64            | 0,0025                   | 0,011                    |
|          | 13                                                                | 0,66            | 0,0023                   | 0,011                    |

Таблица 3

Значения потенциалов  $\varphi_{Q=0}$  и  $\varphi_{\text{H},3}$

| Электрод | Раствор                                                       | $\varphi_{Q=0}$ , мВ | $\varphi_{\text{H},3}$ , мВ |
|----------|---------------------------------------------------------------|----------------------|-----------------------------|
| Rh       | $0,01 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$ | 50                   | —60                         |
|          | $0,01 \text{ N NaOH} + 1 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$           | —400                 | —                           |
|          | $0,01 \text{ N HCl} + 1 \text{ N KCl}$                        | 0                    | —120                        |

$\text{HCl} + 1 \text{ N KCl}$ , для которого  $\varphi_{Q=0}$  был установлен ранее [9]. Величины  $\varphi_{Q=0}$  и потенциалы нулевого заряда  $\varphi_{\text{H},3}$ , отнесенные к н.в.э., даны в табл. 3.

Как и на платине, на родии  $\varphi_{Q=0}$  более положительны, чем  $\varphi_{\text{H},3}$ . По сравнению с  $\varphi_{Q=0}$  платинового электрода величины  $\varphi_{Q=0}$  на родии более отрицательны.

В работе [1] указывалось, что  $\varphi_{\text{H},3}$  и  $\varphi_{Q=0}$  по-разному изменяются с pH раствора. Зависимость  $\varphi_{Q=0}$  от pH может быть построена по результатам

измерения изоэлектрических сдвигов потенциала при изменении рН при исходном потенциале, равном  $\varphi_{Q=0}$ . Полученная таким образом зависимость показана на рис. 3. В кислых растворах сдвиги  $\varphi_{Q=0}$  с рН больше, чем сдвиги  $\varphi_{н.з}$  [1]. Сдвиги  $\varphi_{Q=0}$  с рН меньше различаются для растворов разного состава и для платины и родия, чем сдвиги  $\varphi_{н.з}$ . В щелочных сульфатных растворах на платине смещение  $\varphi_{Q=0}$  при изменении рН усиливается и становится примерно таким же, как и сдвиг потенциала обратимого водородного электрода. Используя соотношения, приведенные в [10], можно записать

$$\left( \frac{\partial \varphi}{\partial \mu_{H^+}} \right)_{Q=0} = \frac{1}{1 - \left( \frac{\partial \Gamma_{H^+}}{\partial \varphi_r} \right)_{\mu_{H^+}} \left( \frac{\partial \varphi_r}{\partial A_H} \right)_{\mu_{H^+}}}, \quad (2)$$

где  $A_H$  — количество адсорбированного атомарного водорода на 1 см<sup>2</sup> поверхности в электрических единицах. Таким образом, зависимость  $\varphi_{Q=0}$  от рН определяется соотношением производных  $(\partial \Gamma_{H^+} / \partial \varphi_r)_{\mu_{H^+}}$  и  $(\partial A_H / \partial \varphi_r)_{\mu_{H^+}}$  при этом потенциале. Равенство  $(\partial \varphi / \partial \mu_{H^+})_{Q=0} \simeq 1$  в щелочных растворах обусловлено тем, что в этом случае [1, 2]  $(\partial \Gamma_{H^+} / \partial \varphi_r)_{\mu_{H^+}} \simeq 0$  \*.

Поступила  
30 июля 1969 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. О. А. Петрий, А. Н. Фрумкин, Ю. Г. Котлов, Электрохимия, **5**, 476 (1969).
2. А. И. Шлыгин, А. Н. Фрумкин, В. И. Медведовский, Acta physicochim. URSS, **4**, 911 (1936); А. Н. Фрумкин, А. И. Шлыгин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 773 (1936).
3. Н. А. Балашова, В. Е. Казаринов, Успехи химии, **34**, 1721 (1965); Electroanalytical Chemistry ed. A. J. Bard, Decker, New York, V. 3, p. 135, 1969.
4. А. Н. Фрумкин, Н. А. Балашова, В. Е. Казаринов, J. Electrochem. Soc., **113**, 1011 (1966).
5. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Р. В. Марвет, J. Electroanal. Chem., **12**, 504 (1966); Электрохимия, **3**, 1311 (1967).
6. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, А. М. Косая, Электрохимия, **4**, 475 (1968).
7. О. А. Петрий, А. Н. Фрумкин, Ю. Г. Котлов, Электрохимия, **5**, 735 (1969).
8. О. А. Петрий, Ю. Г. Котлов, Электрохимия, **6**, 404 (1970).
9. О. А. Петрий, А. М. Косая-Цыбулевская, Ю. М. Тюрин, Электрохимия, **3**, 617 (1967).
10. А. Н. Фрумкин, Электрохимия, **2**, 387 (1966).
11. А. Н. Фрумкин, Докл. АН СССР, **154**, 1432 (1964).

\* Как было показано в [11], максимум адсорбции нейтральных органических веществ, обратимо адсорбирующихся на платиновых металлах, в первом приближении должен лежать вблизи  $\varphi_{Q=0}$ . В таком случае зависимость, представленная на рис. 3, показывает смещение потенциала максимальной адсорбции при изменении рН.