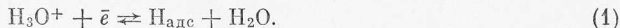


ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ ЛИТИЯ И ЦЕЗИЯ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ РАЗРЯДА — ИОНИЗАЦИИ ВОДОРОДА НА ПЛАТИНЕ

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

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

На платиновом электроде в определенном интервале потенциалов можно реализовать переход ионов водорода в адсорбированные атомы водорода и обратный процесс — ионизацию адсорбированных атомов водорода:



Величина тока обмена этого элементарного процесса была впервые определена Долиным, Эршлером и Фрумкиным в 1940 г. методом измерения импеданса [1, 2].

В литературе [1-9] обсуждалось, главным образом, влияние потенциала электрода и присутствия неорганических анионов на ток обмена реакции (1). Однако для вы-

яснения механизма реакции (1) существенно изучить также влияние неорганических катионов.

В настоящей работе импедансным методом изучено влияние катионов Li^+ и Cs^+ на ток обмена водорода на гладком Pt-электроде в растворах $2 \cdot 10^{-2} \text{ N H}_2\text{SO}_4$ ($3 \cdot 10^{-2} \text{ N H}_2\text{SO}_4$) + $x \text{ N Li}_2\text{SO}_4$ (Cs_2SO_4) и $10^{-1} \text{ N H}_2\text{SO}_4$ + $y \text{ N Li}_2\text{SO}_4$ (Cs_2SO_4), где $x = 3 \cdot 10^{-3}$, 10^{-2} , $3 \cdot 10^{-2}$, 10^{-1} , $3 \cdot 10^{-1}$, 1, 3; а $y = 3 \cdot 10^{-2}$, 10^{-1} , $3 \cdot 10^{-1}$, 1, 3, 6.

Сульфаты лития и цезия очищались двойной перекристаллизацией, серная кислота дважды перегонялась под вакуумом. Тридистиллят дополнительно очищался углем [10, 11]. В некоторых опытах растворы подвергались дополнительной очистке на Pt/Pt-сетках.

Рабочим электродом служила проволока диаметром 20 мк и длиной 1 см из платины марки «экстра». Измерения проводились с помощью установки, предусматривающей стандартную подготовку электрода перед каждым измерением [12]. С по-

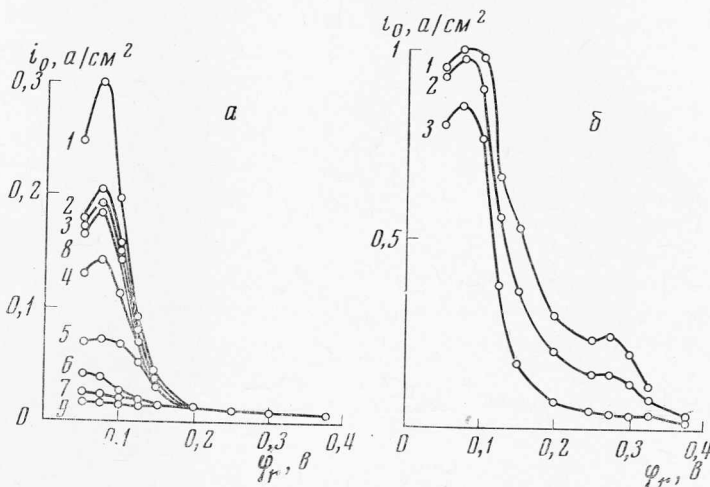


Рис. 1. а — Зависимость тока обмена водорода от потенциала в растворах $2 \cdot 10^{-2} \text{ N H}_2\text{SO}_4$ + $x \text{ N Li}_2\text{SO}_4$ ($y \text{ N Cs}_2\text{SO}_4$), где $x = 0$ (1), $3 \cdot 10^{-3}$ (2), 10^{-2} (3), $3 \cdot 10^{-2}$ (4), 10^{-1} (5), $3 \cdot 10^{-1}$ (6), 1 и 3 (7); $y = 3 \cdot 10^{-3}$ (8), 6 (9); $\nu = 2,1 \text{ кгц}$. б — Зависимость тока обмена водорода от потенциала в растворах: $3 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ (1); $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ (2); $10^{-1} \text{ N H}_2\text{SO}_4$ (3)

мощью программного устройства рабочему электроду последовательно сообщались потенциалы $\varphi_r = 1,2$; $0,05 \text{ в}$ и потенциал, при котором проводилось измерение*. Потенциалы 1,2 и $0,05 \text{ в}$ поддерживались в течение 1 сек, а рабочий потенциал — 4 сек. Измерения выполнены при $20 \pm 1^\circ \text{ C}$. Истинная поверхность электрода рассчитывалась обычным способом из водородного участка потенциодинамической кривой в $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ [13].

В качестве эквивалентной схемы, моделирующей процессы на платиновом электроде, использовалась схема Долина — Эршлера [4]. За сопротивление раствора принималась практически не зависящая от частоты активная составляющая импеданса, найденная при $\nu = 50$ — 100 кгц и $\varphi_r = 0,5 \text{ в}$. Предполагалось, что емкость двойного слоя не зависит от потенциала и равна емкости при $\varphi_r = 0,5 \text{ в}$ при данной частоте [4]. Такое предположение является грубо приближенным. Из экспериментальных значений емкости и сопротивления были рассчитаны величины $1/r$, пропорциональные току обмена i_0 [4]:

$$\frac{1}{r} = \frac{F}{RT} i_0 \quad (2)$$

и адсорбционная псевдоемкость C_2 :

$$C_2 = -F \frac{dA_H}{d\varphi_r}, \quad (3)$$

где A_H — количество водорода, адсорбированного на 1 см^2 поверхности. Пересчеты на элементы схемы Долина — Эршлера проведены на ЭВМ «Сетунь».

Величины $1/r$ и C_2 получались зависимыми от частоты. Приведенные в работе величины токов обмена и адсорбционных емкостей относятся к частотам, указанным в подписях к рисункам.

* φ_r — потенциал, измеренный относительно обратимого водородного электрода в том же растворе.

Влияние катионов Li^+ и Cs^+ на ток обмена водорода на платине показано на рис. 1а на примере растворов $2 \cdot 10^{-2} N \text{H}_2\text{SO}_4$ с соответствующими концентрациями Li_2SO_4 и Cs_2SO_4 . Как видно из рис. 1а, ток обмена падает с ростом концентрации катионов. В растворах, содержащих одинаковые концентрации ионов Li^+ и Cs^+ , ток обмена меньше в присутствии Cs^+ .

На рис. 1б показано влияние концентрации кислоты на ток обмена в растворах без добавки посторонней соли, а на рис. 2 — в присутствии избытка сульфата лития. В последнем случае при $\varphi_r = \text{const}$ найдено соотношение:

$$i_0 = k_1 c_{\text{H}^+}^{0,5}, \quad (4)$$

где c_{H^+} — концентрация ионов водорода в растворе, k_1 — постоянная.

Влияние катионов Li^+ и Cs^+ на адсорбционную емкость водорода представлено на рис. 3. В присутствии катионов происходит уменьшение количества наиболее слабо связанного водорода за счет увеличения количества более прочно связанного. Эффект перераспределения возрастает с ростом концентрации катионов, а при одинаковой их концентрации — при переходе от Li^+ к Cs^+ . Аналогичный вывод был сделан ранее на основании потенциодинамических измерений [14, 15].

Факторы, посредством которых состав раствора должен оказывать влияние на ток обмена реакции (1), могут быть обсуждены на основе уравнения (5) теории замедленного разряда [13, 16], записанного применительно к процессу разряда ионов водорода:

$$i_0 = kf(\theta) c_{\text{H}^+} \exp \left[-\frac{\alpha F}{RT} \varphi - \frac{(1-\alpha)F}{RT} \Psi_1 + \frac{\alpha q_{\text{адс}}}{RT} \right] \quad (5)$$

где k и α — постоянные, $f(\theta)$ — некоторая функция от заполнения поверхности адсорбированным водородом, Ψ_1 — потенциал в точке, где находится центр реагирующей частицы, $q_{\text{адс}}$ — свободная энергия адсорбции водорода на поверхности, φ — потенциал, отнесенный к постоянному электроду сравнения.

Из уравнения (5) видно, что имеются три основных фактора, определяющих изменение тока обмена при изменении состава раствора: 1) изменение Ψ_1 -потенциала; 2) изменение заполнения поверхности адсорбированным водородом; 3) изменение энергии связи адсорбированного водорода.

Качественно оценить вклад последних двух факторов позволяют данные по влиянию катионов Li^+ и Cs^+ на равновесные свойства адсорбированного водорода. Из рис. 3 видно, что вызываемые катионами эффекты в целом невелики и в первом приближении их можно не учитывать. В таком случае из уравнения (5) при большом избытке постороннего электролита, не влияющего существенно на θ и $q_{\text{адс}}$, вытекает уравнение:

$$i_0 = k c_{\text{H}^+}^\alpha, \quad (6)$$

которое согласуется с эмпирическим уравнением (4). Из сопоставления (4) и (6) следует, что $\alpha = 0,5$.

Так как величины θ и $q_{\text{адс}}$ в присутствии Li^+ меняются мало, то можно ожидать, что с ростом концентрации катионов основное значение будет иметь смещение Ψ_1 -потенциала в положительную сторону. Таким образом, токи обмена в присутствии Li^+ можно рассчитывать по уравнению:

$$i_0 = i_0' \exp \left[-\frac{(1-\alpha)E}{RT} \Delta \Psi_1 \right], \quad (7)$$

где i_0' — ток обмена в чистой кислоте, $\Delta \Psi_1$ — изменение Ψ_1 -потенциала при переходе от раствора кислоты к раствору, содержащему катионы Li^+ , при $\varphi = \text{const}$.

Результаты проверки уравнения (7) показаны на рис. 4. Величины ψ_1 были взяты из табличных данных [17] для ртутного электрода в растворах NaF. При этом принималось, что потенциал нулевого заряда платины в растворах $2 \cdot 10^{-2} N H_2SO_4 + x N Li_2SO_4$ находится при $\varphi_r = 0,325$ в [14] и что ψ_1 -потенциалы на платиновом и ртутном электродах равны при одинаковых общих концентрациях электролитов и одинаковых потенциалах относительно точек нулевого заряда. Как видно, уравнение (7) соблюдается при различных потенциалах водородной области. Величина α , рассчитанная

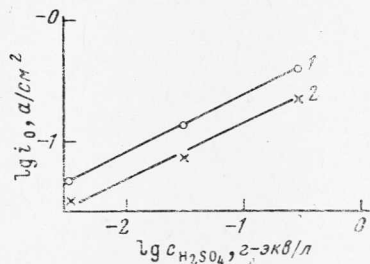


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость тока обмена водорода от концентрации кислоты в растворах 1 N $Li_2SO_4 + z N H_2SO_4$ при $\varphi_r = 0,1$ в (1) и $\varphi_r = 0,15$ в (2); $v = 5,1$ кгц

Рис. 3. Зависимость адсорбционной емкости от потенциала в растворах $10^{-1} N H_2SO_4$ (1), $10^{-1} N H_2SO_4 + 10^{-1} N Li_2SO_4$ (2), $10^{-1} N H_2SO_4 + 10^{-1} N Cs_2SO_4$ (3); $v = 20$ гц

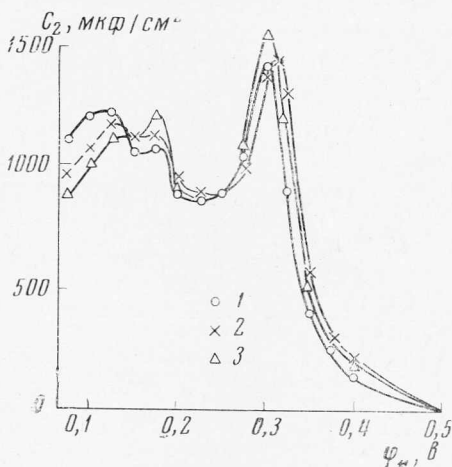


Рис. 3

Рис. 4. Зависимость тока обмена от ψ_1 -потенциала в растворах $2 \cdot 10^{-2} N H_2SO_4 + x N Li_2SO_4$. φ_r : 0,075 (1); 0,1 (2); 0,125 (3). $v = 2,1$ кгц

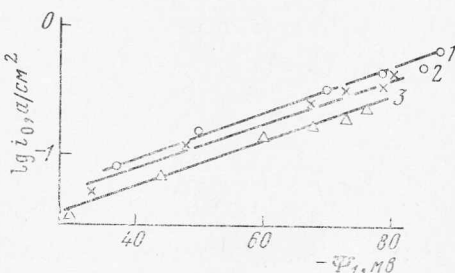


Рис. 4

из наклона $lg i_0, \psi_1$ -прямых, приблизительно постоянна при всех потенциалах и составляет $\sim 0,5$.

Для оценки $\Delta\psi_1$ нами были использованы также данные по изучению вытеснения ионов водорода катионами Li^+ из двойного электрического слоя на Pt/Pt-электроде [14]. Как следует из [14], при $[Li_2SO_4] / [H_2SO_4] = 1$ ионы лития вытесняют $\sim 60\%$ ионов водорода из двойного слоя. Отсюда по теории двойного электрического слоя можно рассчитать $\Delta\psi_1$. Эта величина при переходе от раствора $3 \cdot 10^{-2} N H_2SO_4$ к раствору $3 \cdot 10^{-2} N H_2SO_4 + 3 \cdot 10^{-2} N Li_2SO_4$ составляет ~ 12 мв. В соответствии с уравнением (7) при этом ток обмена реакции (1) должен был бы упасть в 1,6 раза. На опыте при $\varphi_r = 0,1$ в получено снижение i_0 в 1,5–2,0 раза. Таким образом, наблюдаемое изменение тока обмена находится в удовлетворительном согласии с ожидаемым по теории замедленного разряда. Рост эффекта при переходе от Li^+ к Cs^+ связан с возрастанием специфической адсорбции катионов [14, 15, 18, 19]. При потенциалах вблизи точки нулевого заряда платины практически отсутствует зависимость i_0 от концентрации катионов. Это также находится в согласии с теорией замедленного разряда.

Как видно из рис. 1б, при малых φ_r зависимость тока обмена от концентрации кислоты мала *. Эти данные согласуются с уравнением (5), если принять, что θ и $q_{адс}$ при изменении концентрации кислоты остаются примерно постоянными. Увеличение влияния концентрации кислоты при φ_r вблизи точки нулевого заряда платины можно связать с адсорбцией SO_4^{2-} .

Как видно из рис. 1а, в присутствии 3 N Li_2SO_4 и 6 N Cs_2SO_4 ток обмена водорода значителен, хотя можно ожидать, что при указанном избытке катионов практически все ионы водорода вытеснены из двойного слоя. Вопрос о природе остаточных токов обмена в указанных условиях требует дополнительного исследования.

Поступила
25 ноября 1970 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. И. Долин, Б. В. Эршлер, Ж. физ. химии, **14**, 886 (1940).
2. П. И. Долин, Б. В. Эршлер, А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, **14**, 907, 917 (1940).
3. A. Eucken, B. Weblus, Z. Elektrochem., **55**, 114 (1951).
4. E. Wicke, B. Weblus, Z. Elektrochem., **56**, 159 (1952).
5. M. Breiter, H. Kammermaier, C. A. Knorr, Z. Elektrochem., **60**, 37 (1956).
6. M. Breiter, J. Phys. Chem., **68**, 2249, 2254 (1964).
7. K. Vetter, G. Klein, Z. Elektrochem., **66**, 760 (1962).
8. Т. П. Биринцева, Б. Н. Кабанов, Ж. физ. химии, **33**, 844 (1959).
9. I. Honz, L. Nemes, Coll. Czech. Chem. Comm., **34**, 2030 (1969).
10. Н. П. Березина, Н. В. Николаева-Федорович, Электрохимия, **3**, 3 (1967).
11. S. D. James, J. Electrochem. Soc., **114**, 1113 (1967).
12. И. Е. Брыксин, О. А. Петрий, И. Г. Щигорев, В. И. Вейс, Электрохимия, **5**, 482 (1969).
13. A. N. Frumkin, Adv. Electrochemistry and Electrochem. Engng, **3**, 287 (1963).
14. О. А. Петрий, А. Н. Фрумкин, И. Г. Щигорев, Электрохимия, **6**, 400 (1970).
15. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, И. Г. Щигорев, В. А. Сафонов, Z. phys. Chem., **243**, 261 (1970).
16. A. N. Frumkin, Z. phys. Chem., **A 160**, 116 (1932); **A 164**, 121 (1933); Ж. физ. химии, **10**, 568 (1937).
17. C. D. Russel, J. Electroanalyt. Chem., **6**, 486 (1963).
18. В. Е. Казаринов, Н. А. Балашова, Докл. АН СССР, **157**, 1174 (1964).
19. А. Н. Фрумкин, Н. А. Балашова, В. Е. Казаринов, J. Electrochem. Soc., **113**, 1011 (1966).
20. D. R. Flinn, M. Rosen, S. Schuldiner, Coll. Czech. Chem. Comm., **36**, february, (1971).

* По данным [20], при $\varphi_r = 0$ в растворах H_2SO_4 без добавок фона выполняется соотношение $i_0 = i_{01}(c_M)^{1-\alpha}$, где i_{01} — ток обмена в 1 M H_2SO_4 , c_M — молярная концентрация H_2SO_4 , $1-\alpha = 0,49 \pm 0,05$. Эта зависимость, по нашим данным, наблюдается лишь при избытке посторонней соли.